

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Conception et réalisation d'un logiciel

de calcul sur ordinateur des équilibres

liquide - vapeur et liquide - liquide et leur application

à la distillation et à l'extraction

Proposé Par :

Melle W. YAICI

Etudié par :

Mer M. BENANTAR

Mer Z. BENSETITI

Dirigé par :

Meile W. YAICI

PROMOTION :

JUIN 1988

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

Conception et réalisation d'un logiciel
de calcul sur ordinateur des équilibres
liquide - vapeur et liquide - liquide et leur application
à la distillation et à l'extraction

Proposé Par :
Melle W. YAICI

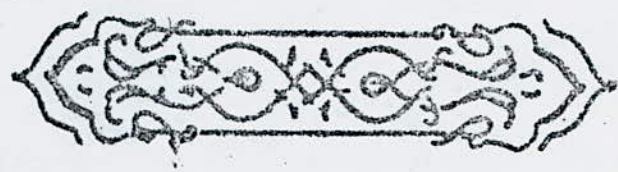
Etudié par :
Mer M. BENANTAR
Mer Z. BENSETITI

Dirigé par :
Meile W. YAICI

PROMOTION :
JUN 1988

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا



اللَّهُمَّ ارْزُقْنَا حُسْنَ التَّوَكُّلِ عَلَيْكَ
اللَّهُمَّ إِنِّي أَسْأَلُكَ عِلْمًا نَافِعًا
إِنَّكَ سَمِيعُ الدُّعَاءِ.

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département : Génie chimique

Promoteur : M^{lle} W. YAICI

Élèves ingénieurs : BENANTAR. M
BENSETITI. Z

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

دائرة : الهندسة الكيميائية

المؤيد : الأستاذة و. ياسي

الطلبة المهندسين : بن عنتر محمد
بن ستيتي زهير

الموضوع : إدراك وإيجاز منظومة إعلامية لحساب التوازنات سائل-بخار وسائل-سائل و

تطبيقا لهم في ميادين التقطير والإستخراج .

الملخص : يتمثل هذا العمل في إدراك وإيجاز منظومة إعلامية لحساب التوازنات سائل-بخار وسائل-سائل

وتطبيقا لهم في ميادين التقطير والإستخراج ، ولقد اخترنا استعمال النموذج NRTL ، وذلك لما

لهذا الأخير من فوائد .

الغرض التطبيقي يتمثل في إيجاز هذه المنظومة وتنفيذها على VAX 220 ، وذلك لكي يستعمل من

قبل الباحثين في الدراسات المعمقة في ميدان الهندسة الكيميائية ، وإعتمدنا في حلها على الطرق

العددية الملمهتة على الحاسب الآلي .

Sujet : Conception et réalisation d'un logiciel de calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide et leurs applications à la distillation et à l'extraction.

Resumé : Le but de ce travail est de concevoir et de réaliser un logiciel de calcul sur ordinateur des équilibres Liquide-vapeur et liquide-liquide et leur applications à la distillation et à l'extraction ; Pour cela on a choisi de travailler sur le modèle NRTL , du fait des avantages qu'il présente , la partie pratique consiste à la réalisation de ce logiciel et son exécution sur le VAX 220 qui sera utile pour des études approfondies dans le domaine de Génie chimique en se basant sur des méthodes numériques appliquées à l'ordinateur.

Subject : The conception and réalisation of a series of computer programmes for calculation vapor-liquid and liquid-liquid equilibria.

Abstract : The object of this work is to conceive and carry out a series of computer programmes for calculation vapor-liquid and liquid-liquid equilibria and their application in distillation and extraction , Then we have chosen to work with NRTL model .

The practical part consist to carry out computer programmes and to execute them in computer VAX 220 in order that seekers will use in a detailed studies in chemical engineering domain based on applied numerical methods .

MEMBRES DU JURY

PRE S I D E N T E :

M^{me} T. DJELLAS

Chargé de cours

EXAMINATEURS :

M^r A. TYCZKOWSKI

Maitre de conférence

M^r A. CIESLAK

Maitre de conférence

M^{elle} W. YAICI

Maitre assistante

REMERCIEMENTS

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

Que tous les professeurs qui ont contribué à notre formation veuillent bien trouver dans ce modeste ouvrage l'expression de notre gratitude.

Nous tenons particulièrement à assurer M^{elle} W. YAICI de notre reconnaissance pour ses critiques et suggestions, ainsi que pour tout l'intérêt qu'elle a porté à nos travaux, et à la confiance qu'elle nous a accordée et pour la riche documentation qu'elle a mise à notre disposition et au dynamisme scientifique dont elle nous a fait preuve.

Nous remercions profondément M^r BENANTAR TAYEB pour son aide précieuse, et nous remercions également toute personne qui nous a aidé de près ou de loin.

Nous remercions M^{me} DJELLAS pour l'honneur qu'elle nous a fait en président ce jury.

Nous sommes touchés par la présence de M^r A. TYCZKOWSKI et M^r A. CIESLAK ET pour l'intérêt qu'ils témoignent à notre travail.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

DEDICACES

JE DEDIE CE MODESTE TRAVAIL

- à la mémoire de mon oncle HOUCINE que DIEU ait son âme
- à mon père et ma mère
- à mes frères et soeurs
- à mes grands parents, oncles et tantes et particulièrement
ma tante SAMIRA
- à mon ami BENSETIFI ZUHIR
- à tous mes amis

MOHAMED

JE DEDIE CET HUMBLE TRAVAIL

- à mon très cher père et à ma très chère mère pour
leur sacrifices innombrables.
- à mes deux frères
- à mes cinq sœurs
- à mes deux beaux frères
- à ma très chère nièce Néessine
- à mon ami DENANTAR MOHAMED
- à M BOUGHADA IRANIM
- à toute ma famille
- à tous mes amis
- à ceux qui me sont chers
- à tous ceux qui m'estime

ZOUHRA

* P L A N D E T A I L L E *

INTRODUCTION GENERALE

1. PARTIE THEORIQUE ET ALGORITHMES
 - 1.1. PARTIE THERMODYNAMIQUE
 - 1.1.1. DEFINITION
 - 1.1.2. ROLE DE LA THERMODYNAMIQUE POUR L'ETUDE DES EQUILIBRES DES PHASES
 - 1.1.3. COEFFICIENT DE FUGACITE
 - 1.1.4. COEFFICIENT D'ACTIVITE
 - 1.1.5. CONVENTION SYMETRIQUE ET ASSYMETRIQUE
 - 1.1.6. EQUATION DE GIBBS-DUHEM
 - 1.1.7. ETAT DE REFERENCE
 - 1.1.8. GRANDEUR D'EXCES
 - 1.1.9. GRANDEUR MOLLAIRE PARTIELLE
 - 1.1.10. LES EQUATIONS D'ETAT
 - 1.2. EQUILIBRE DES PHASES
 - 1.2.1. LOI DE GIBBS
 - 1.2.2. THEORIE DE LEWIS
 - 1.3. PHASE VAPEUR
 - 1.3.1. COEFFICIENT DE FUGACITE
 - 1.3.2. EQUATION D'ETAT DE VIRIEL
 - 1.3.3. CALCUL DU SECOND COEFFICIENT DE VIRIEL
 - 1.4. PHASE LIQUIDE
 - 1.4.1. FUGACITE
 - 1.4.2. ACTIVITE
 - 1.4.3. COEFFICIENT D'ACTIVITE
 - 1.4.4. MODELE POUR LA PHASE LIQUIDE
 - 1.4.4.1. MODELE PREDICTIF SIMPLE
 - 1.4.4.2. MODELES MATHEMATIQUES
 - 1.5. CALCUL D'EQUILIBRE LIQUIDE -VAPEUR
 - 1.6. CALCUL D'EQUILIBRE LIQUIDE -LIQUIDE

- 1.7. ENTHALPIES LIQUIDE ET VAPEUR
- 1.8. OPERATIONS DE SEPARATION
 - 1.8.1. DISTILLATION
 - 1.8.1.1. DISTILLATION FLASH
 - 1.8.1.2. ETATS D'ALIMENTATION
 - 1.8.1.3. CALCUL D'UN PLATEAU THEORIQUE ISOLE
 - 1.8.2. EXTRACTION
 - 1.8.2.1. LES PROCEDES D'EXTRACTION
 - 1.8.2.2. CALCUL D'UN ETAGE THEORIQUE ISOLE
- 1.9. APPLICATION DES DIFFERENTS MODELES AUX EQUILIBRES DES PHASES
 - 1.9.1. CHOIX DU MODELE NRTL
 - 1.9.2. APPLICATION DU MODELE NRTL AU BINAIRE
 - 1.9.3. APPLICATION DU MODELE A LA PREDICTION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR ET DES ENTHALPIES DE MELANGE
 - 1.9.4. APPLICATION DU MODELE AUX PROBLEMES DE DISTILLATION ET D'EXTRACTION
 - 1.9.4.1. CALCUL DE LA DISTILLATION
 - 1.9.4.2. CALCUL DES EXTRACTIONS PAR SOLVANT
- 1.10. METHODES MATHEMATiques
 - 1.10.1. RESOLUTION DES MATRICES
 - 1.10.2. METHODE DES MOINDRES CARRES
 - 1.10.3. METHODE DE NEWTON
 - 1.10.4. ETUDE DE LA CONVERGENCE

2. CONCEPTION DU LOGICIEL

- 2.1. DEFINITION
- 2.2. PARTIE CONCEPTION
 - 2.2.1. PROGRAMME NRTLb
 - 2.2.2. PROGRAMME ELV
 - 2.2.3. PROGRAMME R9NRTL
 - 2.2.4. PROGRAMME FLLTX
 - 2.2.5. PROGRAMME DISTIL
 - 2.2.6. PROGRAMME EXTRACT

3. REALISATION DU LOGICIEL

3.1. INTRODUCTION

3.2. REALISATION DU MENU

3.3. EXPLOITATION DU LOGICIEL

3.4. APPLICATION DES PROGRAMMES

3.4.1. APPLICATION DES PROGRAMMES NRTL, ELV, R9NRTL et FLLTX

3.4.2. APPLICATION DU PROGRAMME DISTIL

3.4.3. APPLICATION DU PROGRAMME EXTRACT

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude des équilibres sur les opérations unitaires est importante dans les opérations de séparations classiques telle que la distillation, l'extraction et l'absorption lesquelles constituent une partie importante de l'industrie chimique.

Les nouvelles méthodes de séparation telle que séparation avec échange d'ions, l'ultrafiltration, séparation basée sur le phénomène d'osmose, s'avèrent importantes mais leur utilisation est limitée du fait que ces procédés sont coûteux et ne sont utilisés que dans la production des produits de valeur (produits pharmaceutiques) et de la pollution que provoque leur utilisation, il est préférable de continuer d'utiliser des opérations simples telle que la distillation, l'absorption et l'extraction.

Il est important en économie de prévoir l'efficacité d'une opération de séparation du fait que le coût capital de l'équipement de séparation constitue 40 à 90 % de l'investissement total de l'implantation et étant donné que ces séparations doivent s'effectuer en utilisant un minimum d'énergie.

Des informations quantitatives pour les phases en équilibre constituent un besoin essentiel pour désigner l'opération de séparation diffusionnelle.

Ce sujet discute plusieurs méthodes pour les calculs des phases en équilibre nécessaires pour le choix d'un procédé de séparation; on traite dans ce cas seulement les équilibres des phases fluides (la phase solide étant écartée), et en particulier pour les mélanges non électrolytiques, c'est le cas des produits issus du pétrole.

Les données d'équilibre des phases sont utilisées pour désigner en plus des procédés de séparation, mais aussi l'équipement nécessaire pour effectuer ces procédés.

Dans le cas où les données d'équilibre des phases ne sont pas suffisantes, l'ingénieur aura à faire le choix entre :

- effectuer des expériences
- utiliser des méthodes d'estimation et des méthodes itératives.

L'obtention de bonnes données expérimentales nécessite des expériences appréciables et de la patience. Donc il est économique de considérer des techniques pour le calcul des équilibres des phases pour un mélange à plusieurs constituants, à partir de quelques données expérimentales.

A cause du large nombre de variables qui déterminent l'équilibre des constituants, il est essentiel d'utiliser une organisation efficace, qui permet de réduire les données expérimentales en un petit nombre de fonctions théoriques significatives et des paramètres, ces fonctions et ces paramètres peuvent être utilisés pour former un bloc pour la construction de modèles thermodynamiques pour le calcul des phases en équilibre.

Ces modèles se traduisent par des fonctions mathématiques complexes dont la résolution nécessite de grands calculs itératifs, d'où l'importance des calculs sur ordinateur.

Le développement des ordinateurs rend leur utilisation de plus en plus large et de moins en moins coûteuse, si bien que leur usage est avantageux pour de nombreux calculs répétitifs de procédés et d'appareils industriels. Les techniques de fractionnement les plus usuelles restent la distillation et l'extraction par solvant.

Quelques monographies en anglais (HANSON, 1962; HOLLAND, 1963) ont proposé, il y a déjà quelques années des méthodes de calcul sur ordinateur des colonnes de distillation. Mais dans ces ouvrages la partie fondamentale du calcul des équilibres de phase n'était pas traitée, ce n'est que récemment que PRAUSNITZ (1967, 1969) a publié des méthodes de calcul sur ordinateur fondées sur des modèles thermodynamiques pour le calcul de ces équilibres.

Ce chapitre présente un ensemble de méthodes de calcul des équilibres liquide - vapeur et liquide - liquide des mélanges fortement non idéaux de nonélectrolytes à pression modérée et leur application à la distillation et à l'extraction.

CHAPITRE 1

PARTIE THEORIQUE

ET

ALGORITHMES

1. PARTIE THEORIQUE ET ALGORITHMES

1.1 PARTIE THERMODYNAMIQUE

1.1.1 Définition: [45]

Un système matériel à l'équilibre, peut se trouver séparé entre plusieurs phases homogènes, dans le cas d'un corps pur ces phases sont évidemment de composition identiques, mais se distinguent par les valeurs des propriétés spécifiques au sein de chacune d'entre elles (densité, volume molaire, ...etc), par contre la frontière qui les sépare ne s'oppose pas aux variations complémentaires de volume, au transfert de chaleur et au transfert de matière.

Les conditions d'équilibre qui en résultent doivent donc être respectées: la pression et la température seront donc les mêmes de part et d'autre de ces frontières.

1.1.2 Rôle de la thermodynamique pour l'étude des équilibres des phases : [32] [46]

La thermodynamique ne s'applique qu'aux phases en état d'équilibre, la description de telles phases précisera leurs propriétés et leurs relations avec l'extérieur et les autres phases voisines. La thermodynamique fondamentale ne fournit pas à l'ingénieur des données qui lui sont nécessaires, elle lui fournit seulement le support mathématique qui permet l'exploitation maximale de toutes les données qu'il peut recueillir.

La thermodynamique forme une base pour les corrélations, les extrapolations, les évaluations et l'interprétation des résultats expérimentaux. Le critère thermodynamique pour obtenir un équilibre entre phases est exprimé en termes de propriétés particulières, elle fournit également les équations qui relient ces propriétés à la température, la pression, et à la composition de phases, ces dernières peuvent être liquides ou vapeur, ainsi on parle d'équilibre liquide-vapeur et liquide - liquide.

1.1.3 Coefficient de fugacité : [28] [29]

Le coefficient de fugacité ϕ_i est défini comme étant le quotient de fugacité en phase vapeur par sa pression partielle, c'est à dire par sa valeur que prendrait cette fugacité dans un mélange de gaz parfait à la même température T , pression P et composition y_i .

La valeur du coefficient de fugacité reflète simultanément et d'une manière indiscernable les écarts aux lois des gaz parfaits $f_i \neq P$

et les écarts aux lois des mélanges idéaux

$$f_i \neq f_i^* \cdot y_i \quad \text{d'où} \quad f_i \neq P \cdot y_i$$

1.1.4 Coefficient d'activité γ_i : [28] [29] [46]

Le coefficient d'activité est complètement défini seulement si la fugacité à l'état standard est clairement spécifiée, la définition de la fugacité à l'état standard est arbitraire.

Le coefficient d'activité γ_i est le rapport de l'activité à la fraction molaire, il permet une simple mesure des déviations de l'idéalité

1.1.5 Convention symétrique et assymétrique : [2] [11] [29]

Quand on parle de normalisation du coefficient d'activité, ceci signifie la spécification de l'état standard pour laquelle le coefficient d'activité est égal à 1.

Pour les constituants condensables on normalise les coefficients d'activités comme suit: $\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$ (1)

Pour chaque constituant dont la composition dans la solution approche celle du liquide pur, la fugacité est égale dans ce cas au produit de la fraction molaire par la fugacité à l'état standard, ainsi les constituants dont la normalisation du coefficient d'activité se fait selon l'équation(1), suivent la convention symétrique.

Dans le cas où la solution contient des constituants non condensables, l'équation (1) n'est pas applicable pour un constituant pur. Pour les constituants non condensables il est convenable d'utiliser une normalisation différente de celle de la convention symétrique, on utilise alors l'équation suivante:

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i = 1 \quad (2)$$

La fugacité du constituant i est égale au produit de la fraction molaire et la fugacité à l'état standard du constituant i dans la limite où la fraction molaire du constituant i est très petite.

La région de concentration où $\gamma_i = 1$ est appelée solution diluée idéale ou la région de la loi d'HENRY. Dans le cas d'une solution binaire la constante caractéristique pour la solution diluée idéale est la constante d'HENRY définie par:

$$[H] = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^L}{x_i} \quad (3)$$

La constante d'HENRY est la fugacité à l'état standard pour chaque constituant; dont la normalisation des coefficients d'activités se fait par l'équation (2). Tout constituant dont la normalisation du coefficient d'activité se fait selon l'équation (2) est dit suivre la convention assymétrique.

1.1.6 EQUATION DE GIBBS-DUHEM : [11] [31] [32] [35]

La fugacité à l'état standard de chaque constituant peut être évaluée à la même température que le mélange et ceci, en utilisant soit la convention symétrique soit la convention assymétrique, pour la normalisation du coefficient d'activité aux basses pressions; l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques des phases condensables et négligeables. Ce n'est pas le cas où on est à haute pression, la pression, à laquelle la fugacité à l'état standard est la mieux convenablement évaluée, est suggérée par des considérations basées sur l'équation de GIBBS-DUHEM qui est donnée à température et à pression constantes.

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (4)$$

1.1.7 ETAT DE REFERENCE : [1] [31] [32] [46]

Pour étudier le comportement d'un constituant au mélange et l'influence qu'exerce sur ces propriétés, l'effet de dilution et d'environnement (Proportions et Nature des autres constituants), on comparera son volume molaire, son enthalpie molaire, sa fugacité..., aux valeurs prises par ces mêmes propriétés dans un état de référence déterminé, le choix de cet état est arbitraire et varie avec la nature du constituant du mélange, mais la température de l'état de référence est identique à celle du mélange.

En phase vapeur, l'état de référence peut être : corps pur, état gazeux, pression, et température du mélange.

En phase liquide : solvant, corps pur, état liquide, pression et température du mélange, soluté à dilution infinie dans un solvant.

1.1.8 GRANDEUR D'EXCES : [2] [11] [46]

On appelle grandeur d'excès la différence entre la valeur effective d'une fonction et la valeur qu'elle prend si la solution est idéale à température, pression, et composition identique, d'où l'enthalpie libre d'excès est la différence entre l'enthalpie du mélange à l'état réel et l'enthalpie du mélange dans le cas où il est idéal dans les mêmes conditions de température et de pression.

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

1.1.9 GRANDEUR MOLLAIRE PARTIELLE : [2] [11] [46]

On sait que pour décrire un mélange homogène on choisit comme variable indépendante la pression, la température et la quantité de chacun des constituants représentée par le nombre de moles N_i ainsi on a pour toute grandeur extensive

$$V = V(P, T, N_1, N_2, \dots, N_i)$$

$$H = H(P, T, N_1, N_2, \dots, N_i)$$

La grandeur molaire partielle est considérée comme étant la contribution du constituant i au volume, à l'enthalpie, ... etc, du mélange, donc une grandeur molaire partielle mesure la réponse du mélange à l'addition d'un de ces constituants.

* Théorème d'EULER : [2]

Considérons N quantités identiques de solutions à chacune d'elles, il correspond la grandeur totale $W = f(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i)$

Si on admet que la réunion de ces λ quantités peut se faire sans qu'il y ait modification de leurs propriétés thermodynamiques, la grandeur totale se rapportant à tout le mélange est égale à :

$$\lambda \cdot W = \lambda \cdot f(P, T, N_1, N_2, \dots, N_i) = f(P, T, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_i)$$

d'où on dit que la grandeur W est une fonction homogène de degré 1 en N_1, N_2, \dots, N_i , et on dit que W est une fonction homogène de degré n en N_1, N_2, \dots, N_i dans le cas où

$$W = f(P, T, \lambda^n N_1, \lambda^n N_2, \dots, \lambda^n N_i) \\ = \lambda^n f(P, T, N_1, N_2, \dots, N_i)$$

Ce type de fonction vérifie l'identité d'EULER

$$f(P, T, \lambda^n N_1, \lambda^n N_2, \dots, \lambda^n N_i) = N_1 \frac{\partial f(\lambda^n N_1, \lambda^n N_2, \dots, \lambda^n N_i)}{\partial \lambda N_1} + \dots \\ \dots + N_i \frac{\partial f(\lambda^n N_1, \lambda^n N_2, \dots, \lambda^n N_i)}{\partial \lambda N_i} \quad (5)$$

en remplaçant

$$f(\lambda^n N_1, \lambda^n N_2, \dots, \lambda^n N_i)$$

par

$$\lambda^n f(N_1, N_2, \dots, N_i)$$

on a :

$$\frac{N_1 \lambda^n \partial f(N_1, N_2, \dots, N_i)}{\lambda \partial N_1} = \frac{N_1 \lambda^{n-1} \partial f(N_1, N_2, \dots, N_i)}{\partial N_1}$$

$$\frac{\partial f(N_1, N_2, \dots, N_i)}{\partial N_1} = 1 \cdot f(N_1, N_2, \dots, N_i)$$

puisque f est une fonction homogène en N_1

l'équation (5) devient égale à :

$$f(P, T, \lambda^n N_1, \lambda^n N_2, \dots, \lambda^n N_i) = \lambda^{n-1} \sum N_i \frac{\partial f(N_1, N_2, \dots, N_i)}{\partial N_i}$$

$$\sum_i N_i \frac{\partial f(N_1, N_2, \dots, N_i)}{\partial N_i} = n f(N_1, N_2, \dots, N_i) \quad (6)$$

toute fonction f vérifiant l'égalité précédente est une fonction homogène de degré n en $N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_i$. Pour la fonction W qui est une fonction homogène de degré 1 en N_1, N_2, \dots, N_i d'où en appliquant l'égalité (6) on a pour $n=1$

$$W(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i) = \sum_i N_i \frac{\partial W}{\partial N_i}$$

ou $\frac{\partial W}{\partial N_i}$ est la grandeur molaire partielle.

Exemple: dans le cas où $W = V$ on a

$$V(T, P, N_1, N_2, \dots, N_i) = \sum_i N_i \frac{\partial V}{\partial N_i} \quad (7)$$

1.1.10 LES EQUATIONS D'ETAT : [2] [11] [31] [32] [35] [46]

Les équations d'état représentent à l'aide d'une expression de la forme mathématique

$$f(P, T, V, n) = 0$$

Le comportement du fluide réel, leur emploi s'est longtemps heurté à un inconvénient pratique, les plus simples d'entre elles telles que l'équation de VAN DER WAALS ou celle de BERTHELOT, ne s'adaptent qu'imparfaitement aux données expérimentales, et à la complexité des calculs auxquels on était conduit par d'autres, plus satisfaisantes lui faisant préférer les méthodes graphiques, si cette difficulté s'est trouvée partiellement résolue grâce à l'emploi des calculateurs numériques, il faut noter que le choix de telle ou telle équation reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étude du domaine d'application et la précision souhaitée.

On traitera ici en détail que l'équation d'état de VIRIEL.

1.2 EQUILIBRE DES PHASES

1.2.1 Loi de GIBBS : [2] [31] [46]

C'est à J.W.GIBBS qu'on doit le critère fondamental suivant :

L'état d'équilibre d'un système fermé est l'état pour lequel l'énergie libre de GIBBS (enthalpie libre totale) est minimale en respectant tous les changements possibles à la température T et à la pression P considérées

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (8)$$

A partir de cette loi il a introduit la notion de potentiel chimique de chaque constituant qui est en fait l'enthalpie libre molaire partielle qui présente la contribution du constituant i à l'enthalpie libre du mélange à température et pression constantes, cette définition met l'accent sur la signification du potentiel chimique qui régit les échanges de matière, comme la pression et la température régissent les variations de volume et de transfert de chaleur respectivement, ainsi à l'équilibre le potentiel chimique de chaque constituant est égal dans toutes les phases en présence.

1.2.2 Théorie de LEWIS : [2] [31] [38]

On utilise pratiquement une autre grandeur dérivée du potentiel chimique et introduite par G.N.LEWIS qui est une grandeur qui mesure la tendance d'un constituant de s'échapper d'une phase à une autre (ESCAPING TENDANCY), mais qui tout en gardant les mêmes propriétés fondamentales que le potentiel chimique, elle a l'avantage d'avoir la dimension d'une pression et d'être pour les corps purs sous pression modérée voisine de la pression en phase vapeur et de la tension de vapeur en phase liquide.

1.3.1 Coefficient de fugacité : [2] [31] [46]

Pour le calcul de la fugacité en phase vapeur on calcule d'abord le coefficient de fugacité ψ_i qui est donné par la relation :

$$\psi_i(T, P, y_i) = \frac{f_i^v(T, P, y_i)}{P y_i} \quad (9)$$

- Calcul de la fugacité en phase vapeur

On sait que l'énergie libre de GIBBS ou enthalpie libre est égale à :

$$G = H - T.S$$

H : enthalpie

T : température

S : entropie du système

et

$$H = U + P.V$$

$$dH = dU + P.dV + V.dP$$

U : énergie interne du système

donc $dG = dU + P.dV + V.dP - T.dS - S.dT$

on sait que $dU = dQ + dW$

Dans ce cas le système est un système fermé qui n'est autre qu'une phase en équilibre avec une autre, ainsi le processus est un processus réversible :

$$dW = - P.dV$$

$$dU = - P.dV + dQ$$

et d'après l'équation de CLAUSIUS et CLAPEYRON pour une transformation réversible

$$dQ = S.dT$$

$$dU = - P.dV + S.dT$$

on a alors :

$$dG = V.dP - T.dS$$

dans notre mélange; on est toujours en présence de constituants de même nature, d'où le même degré de désordre, et comme l'entropie S mesure la variation du degré de désordre, cela donne que $S = \text{constante}$, $dS = 0$, alors $dG = V \cdot dP$

Pour un constituant i $dG_i = V_i dP$

avec $G_i = G_i^\circ + RT \ln f_i$

$$dG_i = RT d \ln f_i$$

$$V_i dP = RT d \ln f_i \quad \text{ou} \quad f_i = \psi_i P_i$$

P_i : pression partielle du constituant i

$$V_i dP_i = RT d \ln \psi_i P_i$$

$$V_i dP_i = RT d \ln \psi_i + RT d \ln P_i$$

$$RT d \ln \psi_i = V_i dP_i - RT d \ln P_i$$

$$RT d \ln \psi_i = V_i dP_i - RT \frac{dP_i}{P_i}$$

où V_i est le volume molaire partiel

$$\text{avec} \quad V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i}$$

$$RT d \ln \psi_i = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \cdot dP_i - \frac{dP_i RT}{P_i} \right]$$

$$\ln \psi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} - \frac{RT}{P_i} dP_i \quad (10)$$

Dans le cas où le mélange vapeur contient des gaz idéaux l'intégrale dans l'équation précédente est nulle, Z est égal à l'unité pour chaque constituant, $\psi_i = 1$ pour chaque constituant. Aux basses pressions typiquement inférieures à 1 bar, il est bon de supposer que $\psi_i = 1$, mais aux pressions modérées entre 1 et 10 bars est significatif et différent de l'unité, spécialement si i est un constituant polaire.

Il est très important d'utiliser les coefficients de fugacité dans le cas où les données expérimentales pour l'obtention de ψ_i sont réduites, une méthode particulière pour le calcul de ψ_i doit être adoptée. Une méthode semblable doit être employée quand les corrélations des coefficients d'activité sont utilisées pour générer l'équilibre liquide-vapeur.

Pour le calcul du volume molaire partiel, il suffira de choisir une équation d'état. L'équation d'état utilisée pour la phase vapeur est celle de VIRIEL, développement en pression tronqué au second terme qui va nous permettre de calculer le volume molaire partiel V_i , en utilisant le second coefficient de VIRIEL pour les mélanges

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (11)$$

où
$$V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

d'après le théorème d'EULER :

$$V = \sum_i n_i V_i$$

$$\frac{V}{N} = \sum_i \frac{n_i}{N} V_i \quad \text{on note} \quad \frac{V}{N} = v$$

alors
$$v = \sum_i y_i V_i$$

$$\frac{\partial v}{\partial n_i} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial y_k}{\partial n_i} V_k$$

$$\frac{\partial v}{\partial n_i} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial y_k}{\partial n_i} \frac{\partial v}{\partial y_k}$$

avec
$$V_k = \frac{\partial v}{\partial y_k}$$

pour $k \neq i$

$$\frac{\partial y_k}{\partial n_i} = \frac{\partial (n_k/N)}{\partial n_i} = - \frac{n_k}{N^2} = - \frac{y_k}{N}$$

pour $k = i$

$$\frac{\partial y_i}{\partial n_i} = \frac{\partial (n_i/N)}{\partial n_i} = \frac{N - n_i}{N^2} = \frac{1 - y_i}{N} = \sum_{k=1}^n \frac{y_k}{N} \quad k \neq i$$

on trouve

$$\frac{\partial v}{\partial n_i} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_k \left(\frac{\partial v}{\partial y_i} - \frac{\partial v}{\partial y_k} \right)$$

on obtient alors:

$$v_i = v + \sum_{k=1}^n y_k \left(\frac{\partial v}{\partial y_i} - \frac{\partial v}{\partial y_k} \right)$$

en utilisant l'équation d'état de VIRIEL :

$$\begin{aligned} PV &= nZRT \\ Z &= 1 + \frac{B^m P}{RT} \\ PV &= n \left(1 + \frac{B^m P}{RT} \right) RT \\ PV &= n(RT + B^m P) \\ Pv &= RT + B^m P \\ v &= \frac{RT}{P} + B^m \end{aligned}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y_i} = \frac{\partial B^m}{\partial y_i}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y_i} = 2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y_i} = 2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij}$$

$$\frac{\partial v}{\partial y_k} = \frac{\partial \sum_{i,j} y_i y_j B_{ij}}{\partial y_k}$$

$$i = 1, \dots, n$$

$$j = 1, \dots, n$$

$$k = 1, \dots, n$$

$$\text{d'où on a : } \frac{\partial \sum_{i,j} y_i y_j B_{ij}}{\partial y_k} = 2 \sum_{i,j} y_i y_j B_{ij}$$

$$\text{ou } \sum_{k=1}^n y_k \left(\frac{\partial V}{\partial y_k} - \frac{\partial V}{\partial y_k} \right) = \sum \sum_J y_J B_{iJ} - 2 B^m$$

$$V_i = \frac{RT}{P} + 2 \sum_J y_J B_{iJ} - B^m$$

d'où on trouve enfin:

$$y_i = e^{\left(\sum_J y_J B_{iJ} - B^m \right) P / RT} \quad (12)$$

1.3.2 Equation d'état de VIRIEL : [2] [31] [35] [46]

Parmi les équations empiriques d'état proposées, l'équation de VIRIEL (MASSON et SPURLING 1969) est la meilleure, on utilise cette équation pour des systèmes qui ne contiennent pas d'acide carboxylique

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3} + \dots \quad (13)$$

$$Z = 1 + B'(T) \cdot P + C'(T) \cdot P^2 + \dots \quad (14)$$

avec $B' = \frac{B}{RT}$, $C' = \frac{C - B^2}{(RT)^2}$ (15)

B et C sont appelés deuxième et troisième coefficient de VIRIEL respectivement, le développement en volume et en pression peut être tronqué après le second terme et on a :

$$Z = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad (16)$$

$$Z = 1 + B'(T) \cdot P = 1 + \frac{B(T) P}{RT} \quad (17)$$

Cette forme simplifiée est beaucoup plus restreinte, cette relation reste satisfaisante dans le cas où la densité reste inférieure à la moitié de la densité critique idéale

L'équation d'état de VIRIEL tronquée après le troisième terme, développement en pression bien que son emploi soit plus aisé que le développement en volume, est peu utilisée, elle est en effet moins représentative du comportement expérimental dans la région où justifie le terme du second degré en pression.

Ainsi l'équation de VIRIEL en pression tronquée après le second terme, substituée aux isothermes de facteur de compressibilité, le faisceau tangente à ses isothermes au point $P=0$, $Z=1$, et dont la pente est égale à $\frac{B}{RT}$, le domaine de validité de cette équation est l'erreur qu'entraîne son emploi, sont donc aisés à estimer qualitativement

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (18)$$

$$ZRT = RT + BP$$

$$\frac{ZRT}{P} = \frac{RT}{P} + B$$

$$V = V^* + B$$

$$V - V^* = B$$

Cette relation montre que la différence entre le volume du gaz réel, du gaz parfait n'est que le second coefficient de VIRIEL et ne dépend que de la température.

1.3.3. Calcul du second coefficient de VIRIEL : [2] [31] [46]

BERTHELOT [46] proposa le premier une équation d'état dans laquelle le coefficient de VIRIEL s'exprimait par une relation simple en fonction des coordonnées critiques et de la température réduite

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \frac{9}{128} \left(1 - \frac{5}{T_r^2} \right) \quad (19)$$

mais les résultats ~~qu'entraînent~~ l'emploi de cette relation s'écartent des résultats expérimentaux, on préfère cependant une relation proposée par PITZER [30]

L'expression qui suit n'est valable que pour les substances appolaires pour lesquelles elle est d'une précision remarquable

$$\frac{BP_c}{RT_c} = \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right)^0 + w \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right)^1 \quad (20)$$

$$\text{ou } \left(\frac{BP_c}{RT_c} \right)^0 = 0,1445 - 0,33 T_r^{-1} - 0,1385 T_r^{-2} - 0,0121 T_r^{-3}$$

$$\left(\frac{BP_c}{RT_c} \right)^1 = 0,073 + 0,46 T_r^{-1} - 0,50 T_r^{-2} - 0,097 T_r^{-3} - 0,07 T_r^{-6}$$

A partir de ces équations, le calcul de la dérivée de B par rapport à la température est plus simple, ainsi cette corrélation de Pitzer utilise le principe des états correspondants en tenant compte des effets de taille des molécules par l'intermédiaire des facteurs acentriques. L'influence importante des forces de cohésion polaire et d'une auto-association éventuelle n'est pas représentée, pour cela cette corrélation ne s'applique qu'aux fluides normaux c.à.d. apolaires et non associés.

O'CONNEL et PRAUSNITZ [27] ont proposé une extension de la relation liant le coefficient de VIRIEL à la température réduite et à trois paramètres spécifiques du composé considéré

* Le facteur acentrique du composé homomorphe (c.à.d. du composé apolaire de même volume et de même forme que la substance considérée et ceci d'après BANDI (1957) [6]

* Le moment dipolaire réduit

$$\mu_r = 10^5 \cdot \mu_i^2 \frac{P_{ci}}{T_{ci}^2} \quad (21)$$

μ_r : le moment dipolaire exprimé en debye

* Un paramètre d'association η dont la détermination est empirique; les valeurs de ce paramètre sont fournies dans les publications originales, la relation qui lie le second coefficient de VIRIEL cité ci-dessus est de la forme :

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^0(T_r) + w_H f^1(T_r) + f_{\mu}(\mu_r, T_r) + \eta f_{\eta}(T_r)$$

dans laquelle les fonctions $f^0(T_r)$ et $f^1(T_r)$ sont identiques à celles citées

précédemment $\left(\frac{BPr}{RT_c}\right)^0, \left(\frac{BPr}{RT_c}\right)^1$, d'une part et d'autre part: si $\gamma_n \geq 4$

$$f_4(T_n) = -5,23722 + 5,665807 \ln \gamma_n - 2,133816 \cdot (\ln \gamma_n)^2 + 0,2525373 (\ln \gamma_n)^3 + \frac{1}{T_n} [5,76977 - 6,181427 \ln \gamma_n + 2,28327 (\ln \gamma_n)^2 - 0,2649074 (\ln \gamma_n)^3]$$

si $\gamma_n < 4$

$$f_4(\gamma_n, T_n) = 0$$

TSONPOULOS [46] a modifié la relation donnée par PITZER et CURL, on a alors:

$$\frac{BPr}{RT_c} = f^0 + w f^1 \quad (22)$$

$$f^0 = 0,1445 - \frac{0,330}{T_n} - \frac{0,1385}{T_n^2} - \frac{0,0121}{T_n^3} - \frac{0,000607}{T_n^4}$$

$$f^1 = 0,0637 + \frac{0,331}{T_n^2} - \frac{0,423}{T_n^3} - \frac{0,008}{T_n^4}$$

Cette méthode est applicable pour les molécules apolaires ou faiblement polaires.

Pour les molécules polaires POLAK et LU suggèrent d'utiliser la fonction potentielle STOCK MAYER pour les gaz polaires, et JOHNSON et EUBANK évaluent le nombre possible de potentiel intermoléculaire qui peuvent être utilisés pour les gaz polaires, une extension de l'équation de TSONPOULOS a été représentée par HALM et STIEL en utilisant le paramètre polaire X qui mesure la polarité

$$X = -\log P^S \text{ à } T_n = 0,60 \quad (23)$$

TSONPOULOS recommande d'ajouter à l'équation précédente un troisième terme

$$f^2 = \frac{a}{T_n^5} - \frac{b}{T_n^6} \quad (24)$$

pour les aldéhydes, cétons, nitriles et éther on a :

$$a = -2,140 \cdot 10^{-4} \gamma_n - 4,300 \cdot 10^{-21} \gamma_n^5$$

Pour l'eau et les alcools a et b sont constantes

pour les alcools ramifiés : a = 0,0878

pour les phénols : a = - 0,136 ;

VETER [31] propose d'utiliser la relation

$$\frac{B_{PC}}{RT_c} = g^0 + w g^1 + w_P g^2 \quad (25)$$

$$\text{ou } g^2 = 0,1042 - \frac{0,2117}{T_c} + \frac{0,2300}{T_c^2} - \frac{0,0715}{T_c^3} + \frac{1,502 \cdot 10^{-4}}{T_c^3}$$
$$w_P = \frac{T_{eb}^{1,72}}{M} - 263$$

dans le cas où $w_P < 0$, on donne à la valeur de $w_P = \text{zéro}$.

T_{eb} : température d'ébullition en kelvin

g^0 et g^1 sont les fonctions utilisées par TSONOPOULOS

M : la masse moléculaire

Cette relation n'est pas utilisable pour l'eau, l'éthanol et le méthanol.

On conclut que la relation de PITZER pour les composés non polaires, et la relation d'O'CONNEL et PRAUSNITZ pour les composés polaires, sont les plus utilisables. Du fait que l'équation de VETER et CURL n'est pas vérifiée pour les cas des composés représentant des liaisons hydrogènes, la relation de TSONOPOULOS donne les valeurs du second coefficient de VIRIEL négatives à haute température c.à.d $Z < 1$; ce qui justifie la grande utilisation et précision de l'équation d'O'CONNEL, PRAUSNITZ et PITZER.

1.4 PHASE LIQUIDE

1.4.1. Fugacité : [31] [35] [46]

On sait qu'à l'équilibre thermodynamique liquide-vapeur

$$f_i^V = f_i^L$$

et d'après la relation de GIBBS on a :

$$dG = V_i \cdot dP - S_i \cdot dT$$

à température constante $dT = 0$

$$dG = V_i \cdot dP$$

et d'après la relation de GIBBS

$$y_i = y_i^0 + RT \ln f_i$$

en phase liquide on a :

$$dG = dy_i = d(RT \ln f_i) = v_i^L dP$$

pour le constituant i pur on a :

$$RT d \ln f_i^L = v_i^L dP$$

où v_i^L le volume molaire partiel du constituant i dans le mélange liquide

on a alors:

$$\int_{f_i^S}^{f_i^L} d \ln f_i^L = \int_{P^S}^P \frac{v_i^L}{RT} dP$$

donc :

$$\ln \frac{f_i^L}{f_i^S} = \frac{v_i^L}{RT} (P - P^S)$$

f_i^S : la fugacité du constituant i à l'équilibre à la pression P^S

On rapporte la fugacité des liquides à une pression de référence égale à zéro $P^S = 0$

On a alors : $\ln \frac{f_i^L}{f_i^{L^0}} = \frac{v_i^L}{RT} (P - 0)$

$$\ln \frac{f_i^L}{f_i^{L^0}} = \frac{v_i^L}{RT} P$$

d'où on a :

$$f_i^L = f_i^{L*} e^{-\frac{V_i^{L*} P}{RT}} \quad (26)$$

f_i^{L*} : la fugacité du constituant i dans le mélange liquide ramenée à la pression nulle.

Le terme $e^{-\frac{V_i^{L*} P}{RT}}$ est appelé facteur de corrélation "POYTING".

Le volume molaire partiel est calculé en utilisant une équation d'état du mélange liquide idéal

$$V = \sum_L N_i V_i^{*L}(T)$$

ou $V_i^{*L}(T)$ est le volume molaire du constituant i liquide à saturation, le choix de cette équation est dû au fait que le volume d'excès du mélange est généralement faible et que les volumes liquides sont peu sensibles à la pression du moins aux pressions modérées.

En utilisant l'équation précédente et en admettant que le liquide est incompressible on a :

$$f_i^L = f_i^{L*} e^{-\frac{V_i^{L*} P}{RT}}$$

L'état de référence choisi dans ce travail est le liquide pur à la température T et sous la pression nulle, cela veut dire que

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1$$

On dit alors que les coefficients d'activité sont définis en convention symétrique, convention la plus fréquemment utilisée, quand on l'emploie dans un domaine de température inférieur à la température critique des constituants c.à.d que c'est le cas de mélanges où l'on n'a pas d'incondensables.

Pour le calcul de f_i^{L*} on a :

d'après LEWIS à l'équilibre on a :

$$f_i^{L*} = f_i^{V*} \quad (27)$$

$$f_i^{V^*} = \varphi_i^S(T, P_i^*) \cdot P_i^S(T)$$

on a alors :

$$f_i^{L^*} = \varphi_i^S(T, P_i^*) \cdot P_i^S(T) \quad (28)$$

On a aussi :

$$f_i^{L^*} = f_i^{g^*} \frac{V_i^{L^*} P_i^S}{RT} \quad (29)$$

d'où on a :

$$f_i^{g^*} = f_i^{L^*} e^{-\frac{V_i^{L^*} P_i^S}{RT}} \quad (30)$$

en substituant (28) dans (30) on a :

$$f_i^{g^*} = \varphi_i^S(T, P_i^*) P_i^S(T) e^{-\frac{V_i^{L^*} P_i^S}{RT}} \quad (31)$$

on sait que :

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(V_i - \frac{RT}{P} \right) dP$$

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \frac{PV_i - RT}{P} dP$$

on sait que :

$$PV_i = ZRT$$

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \frac{ZRT - RT}{RTP} dP$$

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \frac{RT(Z-1)}{RTP} dP$$

$$\ln \varphi_i = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP \quad (32)$$

En utilisant l'équation d'état de VIRIEL développement en pression

tronquée au second terme

$$Z_i = 1 + \frac{B_{ii}P}{RT}$$

En remplaçant Z_i par son expression dans (32) on a:

$$\ln \psi_i = \int_0^P \frac{1 + \frac{B_{ii}P}{RT} - 1}{P} \cdot dP$$

$$\ln \psi_i = \int_0^P \frac{B_{ii}}{RT} \cdot dP$$

$$\ln \psi_i = \frac{B_{ii}P}{RT}$$

$$\psi_i = e^{\frac{B_{ii}P}{RT}}$$

$$\psi_i^s = e^{\frac{B_{ii}P^s}{RT}} \quad (33)$$

1.4.2. Activité : [31] [46]

On définit l'activité d'un constituant i comme étant le rapport

$$a_i = \frac{f_i(\text{dans le mélange à } T \text{ et } P)}{f_i(\text{dans l'état de référence})} \quad (34)$$

d'où on a :

pour la phase liquide $a_i^L = \frac{f_i^L}{f_i^{*L}}$

de même pour la phase vapeur $a_i^V = \frac{f_i^V}{f_i^{*V}}$

à l'équilibre $f_i^L = f_i^V$

la fugacité de référence de la phase liquide est différente de la fugacité de référence de la phase vapeur

$$f_i^{*V} \neq f_i^{*L}$$

du fait que l'état de référence est différent par l'état physique du constituant i

1.4.3 Coefficient d'activité : [31] [35] [46]

Dans les relations qui expriment les équilibres on substitue la fugacité au potentiel chimique et on compare la fugacité du mélange, et la valeur que prendrait cette grandeur si le mélange est idéal

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*}$$

pour un mélange idéal on a :

$$f_i^{id} = f_i^* x_i$$

alors :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} \cdot x_i$$

donc :

$$\frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^{id}}$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} = \frac{f_i}{f_i^{id}}$$

(35)

on a :

$$f_i = a_i f_i^* = \gamma_i x_i f_i^*$$

en phase liquide

$$f_i^L = \gamma_i x_i \cdot f_i^{*L}$$

$$f_i^{*L} = \gamma_i x_i f_i^{*g,L}$$

comme on a :

$$f_i^{*g,L} = \psi_i^S P_i^S e^{-\frac{V_i^{L+PS}}{RT}}$$

donc :

$$f_i^{*L} = \gamma_i x_i \cdot \psi_i^S P_i^S e^{-\frac{V_i^{L+PS}}{RT}}$$

comme on a :

$$f_i^{*L} = f_i^L e^{-\frac{V_i^{L+PS}}{RT}}$$

donc :

$$f_i^L = \gamma_i x_i \psi_i^S P_i^S e^{\frac{V_i^{L+PS} (P_i - P_i^S)}{RT}}$$

d'après (33) on a :

$$\psi_i^S = e^{\frac{B_{ii} P_i^S}{RT}}$$

donc :

$$f_i^L = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^S e^{\frac{B_{ii} P_i^S + \gamma_i^{L*} (P - P_i^S)}{RT}}$$

(36)

on a alors :

(37)

ainsi on peut déterminer le coefficient d'activité, et on a aussi d'après la relation de GIBBS que pour un constituant i

$$\gamma_i = \gamma_i^* + RT \ln \frac{f_i}{P_i^*}$$

où

$$f_i = a_i \cdot f_i^*$$

$$\gamma_i = \gamma_i^* + RT \ln a_i$$

et on sait que l'enthalpie libre de GIBBS est égale à :

$$G = \sum_i n_i \gamma_i$$

$$dG = \sum_i n_i d\gamma_i$$

$$d\gamma_i = RT \ln a_i$$

$$dG = V dP - S dT$$

à T et P constants on a $dG = 0$

$$\sum_i n_i RT \ln a_i = 0$$

on a aussi

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

$$\sum_i n_i RT d \ln \gamma_i x_i = 0$$

$$\sum_i n_i d \ln \gamma_i + \sum_i n_i d \ln x_i = 0$$

$$\sum_i \frac{n_i}{n} d \ln \gamma_i + \sum_i \frac{n_i}{n} d \ln x_i = 0$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i + \sum_i x_i d \ln x_i = 0$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i + \sum_i x_i \frac{dx_i}{x_i} = 0$$

$$\sum_i dx_i = d \left(\sum_i x_i \right) = 0$$

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

pour obtenir des coefficients d'activité dont les variations avec la composition respectant l'équation de GIBBS DUHEM, le meilleur moyen de les calculer est de les définir par dérivation partielle de l'enthalpie libre d'excès

$$\gamma_i^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P}$$

γ_i^E est le potentiel chimique d'excès du constituant i dans le mélange

$$\gamma_i^E = \gamma_i - \gamma_i^{id}$$

$$\gamma_i = \gamma_i^* + RT \ln \gamma_i x_i$$

à l'état idéal

$$\gamma_i = 1$$

$$\gamma_i^{id} = \gamma_i^* + RT \ln x_i$$

$$\gamma_i^E = RT \ln \gamma_i$$

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

ainsi pour un système à N constituants, on a l'enthalpie libre d'excès totale égale à :

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

$$G^E = N \cdot g \cdot H_g \text{ mol}$$

$$G^E = N(g - y \text{ mol})$$

$$G^E = N g^E$$

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial N g^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial N g^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$$

avec

$$N = \sum_i N_i$$

$$\left(\frac{\partial \left(\sum_i N_i g^E \right)}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (38)$$

en choisissant une expression de $g^E(T, x_i)$ valable dans tout un domaine de température où on déduira les enthalpies molaires ou chaleur intégrale de mélange par l'équation :

$$\frac{h^m}{R} = \left[\frac{\partial (g^E/RT)}{\partial (1/T)} \right]_{x_i} \quad (39)$$

C'est à ce niveau qu'intervient le modèle de la phase liquide, en effet un modèle représentant la phase liquide est une relation qui exprime l'énergie libre d'excès en fonction de toutes les variables entrant en ligne de compte dans cette phase.

$$\text{d'où on a : } g^E = g^E(x_1, x_2, \dots, x_L, T, P, A, B)$$

les termes A et B sont soit des propriétés des corps purs en présence (volume molaire, énergie cohésive), dans le cas de modèles prédictifs du type FLORY - HUGGINS et SCATCHARD HILDEBRAND, soit des paramètres ajustables en fonction des données expérimentales, dans le cas de modèles empiriques et semi-empiriques du type WILSON, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC...

1.4.4. Modèles pour la phase liquide : [31] [46]

Il existe des théories dites prédictives dans ce sens qu'elles déterminent la loi de variation des coefficients d'activité avec la composition d'une part, et que, d'autre part les paramètres qui entrent dans les expressions ainsi établies peuvent être calculées à partir des propriétés des corps purs.

On mentionne dans ce cas la théorie de SCATCHARD-HILDEBRAND, dont le domaine d'application et la précision sont limités de sorte que lorsque l'on dispose de données expérimentales suffisantes en nombre et en qualité, on préfère exprimer les grandeurs d'excès (enthalpie libre d'excès et coefficient d'activité) à l'aide d'expressions dont la forme est parfois suggérée par un modèle moléculaire de la phase liquide, et dont les paramètres sont ajustables de sorte qu'ils soient confirmés avec les données expérimentales, et que ces modèles sont des solutions de l'équation différentielle de GIBBS - DUHEM (condition nécessaire dictée par la thermodynamique).

Les équations qui ont été proposées sont nombreuses et différentes par leur forme et le nombre de paramètres à ajuster, l'accord avec l'expérience est mieux réalisé que le modèle moléculaire, et plus proche de la réalité ou que la forme mathématique est plus simple, ou que le nombre de paramètres ajustables est grand, mais plus un grand nombre de paramètres rend le modèle plus lourd à manipuler du fait des corrélations importantes qui les lient.

1.4.4.1 Modèle prédictif simple : [2] [3] [46]

Dans le cas d'un mélange binaire, chaque molécule du constituant (1) entourée de C_1 , C_2 cellules occupées par les molécules de type (1) et (2) en proportion égale aux proportions volumiques

$$\begin{array}{l} C_1 \phi_1 \text{ molécules (1)} \\ C_2 \phi_2 \text{ molécules (2)} \end{array}$$

n_1 : nombre de molécules

V_1 : volume moléculaire

$$\phi_1 = \frac{n_1 \cdot V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad , \quad \phi_2 = \frac{n_2 \cdot V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2}$$

En admettant que les nombres de coordination C_1 et C_2 et que les énergies d'interaction e_{11} et e_{22} ne soient pas modifiés lors du mélange. On appelle l'énergie de cohésion la différence entre l'énergie interne du système et l'énergie interne du gaz parfait

$$U_1 - U_1^\# = \frac{1}{2} n_1 C_1 e_{11} \quad , \quad U_2 - U_2^\# = \frac{1}{2} n_2 C_2 e_{22}$$

$$U - U^\# = \frac{1}{2} (n_1 C_1 (\phi_1 e_{11} + \phi_2 e_{12}) + n_2 C_2 (\phi_1 e_{12} + \phi_2 e_{22}))$$

où l'énergie interne du mélange $U^\# = U - (U_1 + U_2)$

$$U^\# = \frac{1}{2} (\phi_1 \phi_2 \cdot V ((C_1/V_1 + C_2/V_2) e_{12} - (C_1/V_1) e_{11} - (C_2/V_2) e_{22}))$$

$$U^\# = V \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot A$$

A : ne dépend pas de la composition

en posant $\frac{1}{2} \left(\frac{C_1}{V_1} + \frac{C_2}{V_2} \right) e_{12} = \left(\frac{C_1}{V_1} e_{11} + \frac{C_2}{V_2} e_{22} \right)^{1/2}$

$$A = \left(\sqrt{-\frac{1}{2} \frac{C_1}{V_1} e_{11}} - \sqrt{-\frac{1}{2} \frac{C_2}{V_2} e_{22}} \right)^2$$

le terme $\frac{1}{2} \frac{C_i}{V_i} e_{ii}$ est l'énergie de cohésion rapportée à l'unité de volume des corps purs

$$\frac{1}{2} \frac{C_i}{V_i} e_{ii} = \frac{U_i - U_i^\#}{V_i} = \delta_i^2$$

où δ_i est le paramètre de solubilité

$$U^\# = (\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot V \cdot \phi_1 \cdot \phi_2$$

et on sait que pour une solution régulière, le volume d'excès est

l'enthalpie d'excès sont nuls

$$G^E = U^E = 0$$

$$G^E = \sum RT \ln \gamma_i$$

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial U^E}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i}$$

on a alors :

$$RT \ln \gamma_i = V_i (\delta_i - \delta_n)^2$$

ou

$$\delta_n = \sum_i \Phi_i \delta_i$$

1.4.4.2 Modèles mathématiques :

* Equation de WILSON : [2] [46]

WILSON [46] a introduit le premier le concept de la composition locale, l'idée centrale de ce concept repose sur le fait que regarder microscopiquement un mélange liquide n'est pas homogène, la composition en un point du mélange n'est pas nécessairement la même qu'à un autre point. Dans les applications pratiques seule la composition globale importe, mais pour construire un modèle de la phase liquide il apparait que la composition locale est une variable réaliste plus réaliste que la composition globale

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \left[\sum_j \Lambda_{ij} x_j \right] \quad (40)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^{*L}}{V_i^{*L}} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right)$$

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$$

$v_j^{\circ L}, v_i^{\circ L}$: volumes molaires du constituant j, i, respectivement à l'état de référence

λ_{ij} : paramètre caractérisant l'énergie d'interaction entre les molécules i et j

et sachant que

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

on a alors :

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

donc

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}}$$

Pour un binaire

$$\ln \gamma_1 = - \ln (x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21} x_1} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln (x_2 + \Lambda_{21} x_1) - x_1 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right]$$

On voit que pour un mélange binaire cette équation ne contient que deux paramètres ajustables à une température donnée.

$$\lambda_{12} - \lambda_{11} \quad \text{et} \quad \lambda_{21} - \lambda_{22}$$

Elle permet cependant de représenter les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-vapeur avec une excellente précision, et ne fait pas intervenir de terme ternaire dans la représentation des mélanges complexes.

Chaque jeu de paramètres n'est valable que dans le domaine de température plus ou moins étroit, mais il est possible de le rendre dépendant de la température.

L'équation de WILSON donne de très bons résultats pour un mélange alcools-hydrocarbures, et elle n'est pas applicable à un mélange qui représente une lacune de solubilité. Il est fondamentalement impossible de représenter une démixion sans introduction d'un troisième paramètre, l'équation de WILSON peut être utile à miscibilité incomplète, pourvu que l'intérêt de ce modèle est qu'il est simple et qu'il permet d'excellents ajustements liquide-vapeur au moyen de deux paramètres.

Mais il est possible de simplifier l'équation et de la remettre à un seul paramètre en supposant en plus de $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$

$$\text{que } \lambda_{ii} = -\beta (\Delta H_i^v - RT)$$

β : coefficient de proportionnalité

ΔH_i^v : chaleur latente de vaporisation du constituant i à T

et on peut écrire la même chose pour λ_{jj}

$$\lambda_{jj} = -\beta (\Delta H_j^v - RT)$$

dans le cas où β est fixé, le seul paramètre à ajuster est λ_{ij}

TASSIOS [31] suppose que $\beta = 1$, mais d'après les considérations théoriques on conclut qu'il y ait beaucoup de sens, si on suppose que

$$\beta = \frac{2}{z}$$

z : nombre de coordinations, généralement $z = 10$.

Cette supposition a été utilisée par WONG et ECKERT et SCHREIBER [2]

On donne une bonne estimation pour une variété de mélanges binaires

LADURELLI et ALL [34] suggèrent que $\beta = \frac{2}{z}$ pour le constituant possédant un volume molaire très petit

$$\text{et } \beta = \frac{2}{z} \frac{V_2^L}{V_1^L}$$

V_2^L : volume molaire du constituant 2 possédant le volume molaire le plus petit

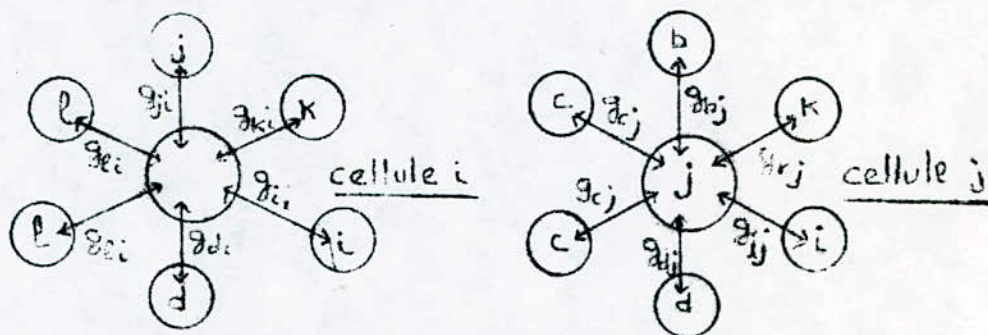
V_1^L : volume molaire du constituant 1

Cette suggestion suit, du fait que les grosses molécules possèdent une large surface d'interaction, et que les paramètres d'interaction λ_{ii} , λ_{jj} , λ_{ij} , sont considérés comme des énergies d'interaction par segments de molécules.

Dans ce cas particulier, le ségment correspond à la molécule qui possède le volume molaire le plus petit.

* Modèle NRTL : [2] [31] [35] [46]

Le nom donné à ce modèle est "NON RANDOM TWO LIQUIDS" résume les bases sur lesquelles elle est fondée assimilant un mélange binaire à l'ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants, elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire en fonction des interactions moléculaires, et introduit aussi des fractions molaires locales. Ce modèle peut - être généralisé à un mélange supérieur à deux



Désignant par x_{ji} , x_{ji} , x_{ki} , les fractions molaires locales des constituants i, j, k, \dots , autour d'une molécule centrale i on suppose qu'elles sont liées par la relation :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij} g_{ji}/RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ji} g_{ji}/RT)} \quad (41)$$

Les g_{ji} et g_{ji} sont des paramètres d'enthalpies libres pour les interactions $j - i$ et $i - i$

α_{ij} : caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule centrale i

x_i, x_j : les fractions molaires globales des constituants i et j dans le mélange on suppose de plus $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$

sachant que

$$\sum_{j=1}^n x_{ji} = 1 \quad (42)$$

d'après (41) on a:

$$x_{ji} = \frac{x_j x_{ii} \exp(-\alpha_{ij} g_{ji}/RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ji} g_{ji}/RT)} \quad (43)$$

en substituant (43) dans (42) on a :

$$\sum_{J=1}^n \frac{x_J x_{ii} \text{EXP}(-\alpha_{ji} \cdot g_{ji}/RT)}{x_i \text{EXP}(-\alpha_{ji} g_{ii}/RT)} = 1$$

on peut écrire l'expression précédente sous la forme :

$$\frac{x_{ii}}{x_i} \cdot \sum_{J=1}^n \frac{x_J \text{EXP}(-\alpha_{ji} g_{ji}/RT)}{\text{EXP}(-\alpha_{ji} g_{ii}/RT)} = 1$$

$$\frac{x_{ii}}{x_i} \sum_{J=1}^n x_J \text{EXP} \left(-\alpha_{ji} \left[\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right] \right) = 1$$

notant

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

$$\frac{x_{ii}}{x_i} \sum_{J=1}^n x_J \text{EXP}(-\alpha_{ji} C_{ji}/RT) = 1$$

donc :

$$\frac{x_i}{x_{ii}} = \sum_{J=1}^n x_J \text{EXP}(-\alpha_{ji} C_{ji}/RT) \quad (44)$$

renplacant $\frac{x_i}{x_{ii}}$ par son expression dans la relation (41)

$$\frac{x_{ji}}{x_J} = \frac{1}{x_i/x_{ii}} \text{EXP}(-\alpha_{ji} C_{ji}/RT)$$

donc

$$\frac{x_{ji}}{x_J} = \frac{\text{EXP}(-\alpha_{ji} C_{ji}/RT)}{\sum_{K=1}^n x_K \text{EXP}(-\alpha_{ki} C_{ki}/RT)} \quad (45)$$

- Calcul de l'enthalpie libre molaire d'une cellule i :

La molécule étant entourée de j molécules, l'enthalpie libre molaire de cette cellule est égale à :

$$g^i = \sum_j x_{ji} g_{ji} \quad (46)$$

dans le cas où le constituant i est pur :

$$g_{pur}^i = \sum_j x_{ji} g_{ji} \quad g_{ji} \text{ est constant}$$

$$g_{pur}^i = g_{ii} \sum_j x_{ji} \quad \text{avec} \quad \sum_j x_{ji} = 1$$

$$g_{pur}^i = g_{ii} \quad (47)$$

g_{ii} est constant du fait qu'on a interaction entre deux molécules de même nature (même constituant)

- Calcul d'enthalpie libre molaire d'excès :

L'enthalpie libre molaire d'excès d'un mélange de n constituants est égale à la somme des n variations d'enthalpie libre

on a : $G_{id} = H g_{id}$

avec $H = \sum_{i=1}^n H_i$

$$G^E = \sum_i H_i g - \sum_i H_i g_{id}$$

$$G^E = \sum_i H_i g^E$$

on a aussi : $g = \sum_i x_i g^i$

$$g_{id} = \sum_i x_i g_{pur}^i$$

$$g^E = \sum_i x_i (g^i - g_{pur}^i)$$

$$g^E = \sum_i x_i \left(\sum_j x_{ji} g_{ji} - g_{ii} \right) \quad (48)$$

on remplace x_{ji} par son expression donnée par (45) dans (48)

$$g^E = \sum_i x_i \left[\sum_j g_{ji} \left(\frac{x_j \exp(-x_{ji} E_{ji}/RT)}{\sum_{k=1}^n x_k \exp(-x_{ki} E_{ki}/RT)} \right) - g_{ii} \right]$$

on note :

$$\tau_{ji} = C_{ji} / RT$$

$$G_{ji} = \text{EXP}(-x_{ji} C_{ji} / RT)$$

alors :

$$g^E = \sum_i x_i \left[\sum_j g_{ji} \left(\frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) - g_{ii} \right]$$

$$g^E = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j g_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} - g_{ii} \right)$$

$$g^E = \sum_i x_i \left(\frac{\sum_j g_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} - \frac{\sum_k g_{ki} x_k G_{ki}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right)$$

$$\sum_j x_j G_{ji} = \sum_k x_k G_{ki}$$

$$g^E = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j G_{ji} (g_{ji} - g_{ii})}{\sum_k x_k G_{ki}}$$

$$g_{ji} - g_{ii} = C_{ji} = \tau_{ji} RT$$

$$g^E = RT \left(\sum_i x_i \cdot \left(\frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \right) \right)$$

(49)

- Calcul du coefficient d'activité :

On sait que $\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,P,N_{j \neq i}} = RT \ln \gamma_i$

γ_i : coefficient d'activité du constituant i

L'expression du coefficient d'activité γ_i du constituant i est :

$$\ln \gamma_i = \sum_j \frac{\tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (50)$$

L'équation (39) fournit comme expression de l'enthalpie de mélange

$$h^m = \sum_i \frac{x_i}{\sum_k x_k G_{ki}} \cdot \sum_j x_j G_{ji} \left[G_{ji} (1 - \alpha_{ji}(\tau_{ji} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k})) + RT \alpha_{ji} \tau_{ji} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (51)$$

L'extension de l'équation NRTL pour permettre son utilisation comme expression dans un large domaine de température consiste à prendre pour les paramètres C_{ji}, α_{ji} des fonctions linéaires de la température, ce qui porte à six le nombre de paramètres NRTL, par couple de constituant de mélange

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ji}^0 = C_{ji}^0 + C_{ji}^T (T - 273,15)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^0 + \alpha_{ji}^T (T - 273,15)$$

Les paramètres C_{ji}^0, α_{ji}^0 représentent la valeur des paramètres à 0 °C et les paramètres C_{ji}^T, α_{ji}^T leur dépendance avec la température. Dans ces conditions par application de la relation

$$H^m = H^m(T, x_i, C_{ij}^0, C_{ji}^0, \alpha_{ij}^0, C_{ij}^T, C_{ji}^T, \alpha_{ij}^T)$$

en utilisant des arguments similaires à ceux utilisés dans la simplification de l'équation de WILSON et sa réduction à un seul paramètre ajustable .

BRUIN et PRAUSNITZ ont suggéré de réduire le nombre de paramètres ajustable dans le modèle NRTL en faisant une supposition raisonnable pour α_{ij} et de substituer le paramètre dans le modèle NRTL par le paramètre λ_{ij} dans le modèle de WILSON : en utilisant l'équation

$$\lambda_{ij} = -\beta(\Delta H_{ij}^v - RT)$$

BRUIN [33] a donné des corrélations pour γ_{ij} spécialement pour les systèmes aqueux, parmi les avantages présentés par l'équation NRTL, il convient de retenir :

- La souplesse fournie par les six paramètres quoi qu'ils ne soient pas toujours ajustables tous les six .
- La représentation de l'enthalpie de mélange
- Du fait qu'elle ne contient que des paramètres binaires, de sorte que la prédiction des équilibres liquide - vapeur à plus de deux constituants est possible à partir d'informations limitées aux binaires
- Elle permet la représentation des équilibres liquide - liquide à n constituants .

* Equation UNIQUAC : [2] [32] [46]

Dans les mélanges de liquides non électrolytes à pression modérée on peut approximer l'enthalpie libre de mélange de GIBBS à température et pression constante par l'énergie de mélange d'excès d'HELMHOLTZ à température et volume constant, cette substitution facilite énormément la construction d'une théorie qui est très proche de la réalité physique sans signer de traitements mathématiques extrêmement complexes, une telle théorie fut développée dans le modèle de réseau quasi-chimiques de GUGGENHEIM [31] pour des petites molécules de même taille dans le modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI-CHEMICAL), cette théorie de GUGGENHEIM est étendue aux mélanges de molécules de taille et configuration différentes en introduisant la notion de composition locale de WILSON .

Ce modèle impose l'utilisation de l'expression suivante de l'enthalpie libre d'excès

$$g^E = g^E_{\text{combinatoire}} + g^E_{\text{residuel}} \quad (52)$$

La première est due aux différences de taille et de forme des molécules interprétée comme leurs volumes et leurs aires superficielles et la partie résiduelle est due à l'interaction entre les molécules, d'où on a les expressions suivantes :

$$\frac{g^E_{\text{combinatoire}}}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right)$$

$$\frac{g^E_{\text{residuel}}}{RT} = -q_1 x_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})$$

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

et $\tau_{21} = \text{EXP} \left(- \frac{(U_{21} - U_{11})}{RT} \right)$

$$\tau_{12} = \text{EXP} \left(- \frac{(U_{12} - U_{22})}{RT} \right)$$

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_2 = \frac{q_2 x_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

où

x_i : fraction molaire de constituant i

r_1, r_2, q_1 et q_2 : des paramètres structuraux des composés purs
 $U_{21} - U_{11}$ et $U_{12} - U_{22}$ les deux seuls paramètres ajustables en calories par moles

Z : nombre de coordination du réseau

θ_i : fraction de surface

ϕ_i : fraction du segment standard

r_i : mesure le volume moléculaire de

q_i : mesure la surface moléculaire

où

$$r_i = V_{wi} / 15,17$$
$$q_i = A_{wi} / (2,50 \cdot 10^9)$$

V_{wi} et A_{wi} sont le volume et la surface de la molécule donnée par BONDY.

Les facteurs de normalisation 15,17 et $2,50 \cdot 10^9$ sont le volume et la surface extrême du groupement CH_2 .

$$r_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad \text{avec } Z=10$$

d'où on a :

$$\ln \delta_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \phi_j \left(r_i - \frac{r_i}{r_j} r_j \right) - q_i \ln (\theta_i + \theta_j r_j) + \theta_j q_i \left(\frac{r_i}{\theta_i + \theta_j r_j} - \frac{r_j}{\theta_j + \theta_i r_i} \right)$$

Les auteurs affirment que les valeurs de $\ln \delta_i$ sont insensibles au choix du nombre de coordinations Z , si on choisit une valeur raisonnable $6 \leq Z \leq 12$ quoi qu'il en soit les paramètres ajustés dépendent de ce choix, ABRAMS et PRAUSNITZ [33] ont choisi $Z=10$ afin de garder une certaine homogénéité.

Le modèle UNIQUAC, n'est pas seulement une généralisation du modèle quasi-chimique de GUGGENHEIM, mais également une généralisation de presque toutes les expressions de l'énergie d'excès de GIBBS, d'où en posant certaines hypothèses simplificatrices, on peut retrouver les relations de FLORY HIGGINS, de WILSON, NRTL, VAN-LAAR, MARGULES et de SCATCHARD - HILDEBRAND, un avantage majeur de ce modèle est qu'il permet

avec seulement deux paramètres ajustables par binaires de donner une bonne représentation des équilibres liquide - vapeur et liquide - liquide.

* Modèle UNIFAC (UNIQAC FUNCTIONAL GROUP ACTIVITE COEFFICIENT)

Cette méthode ne fait plus la différence entre un mélange et un corps pur .Elle considère que tout liquide est constitué d'un assemblage de groupes (tels de CH_3 , NH_2 , CH_2 , $\text{C}-\text{OH}$,) apportant aux termes d'excès deux contributions .

La première est due aux différences de taille et de forme des groupes , est calculée au moyen du modèle UNIQAC , à partir de paramètres propres aux groupes , interprétés comme leur volume et leur aire superficielle . La partie résiduelle du coefficient d'activité d'une substance dans un mélange est égale à la somme des contributions de chacun de ses groupes constitutifs , les coefficients d'activité résiduels de groupes étant calculés au moyen d'une équation identique à celle développée pour le modèle UNIQAC .

L'utilisation de cette méthode est assez laborieuse et les applications pratiques ne sont guère possibles sans faire appel à l'ordinateur .. Toute fois la méthode UNIFAC offre l'avantage des estimations relativement précises pour des systèmes qui n'ont fait l'objet d'aucune investigation expérimentale.

1.5 CALCUL D'EQUILIBRE LIQUIDE - VAPEUR

On sait que la fugacité en phase vapeur s'écrit d'après la formule (9)

$$f_i^V(T, P, y_i) = \psi_i(T, P, y_i) \cdot P \cdot y_i$$

et la fugacité en phase liquide s'écrit d'après les formules (26) et (28) on a :

$$f_i^L = \gamma_i x_i \cdot f_i^{OL*} \exp\left(\frac{V_i^{OL*} P}{RT}\right)$$

l'équation d'équilibre pour chaque constituant i s'écrit alors

$$f_i^V = f_i^L$$

donc :

$$\psi_i P y_i = \gamma_i x_i f_i^{OL*} \exp\left(\frac{V_i^{OL*} P}{RT}\right)$$

d'où

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^{OL*} \exp\left(\frac{V_i^{OL*} P}{RT}\right)}{\psi_i P}$$

avec

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

donc :

$$K_i = \frac{\gamma_i f_i^{OL*} \exp\left(\frac{V_i^{OL*} P}{RT}\right)}{\psi_i P} \quad (53)$$

K_i : étant la constante d'équilibre du constituant i entre les deux phases .

1.6 CALCUL D'EQUILIBRE LIQUIDE - LIQUIDE

En désignant pour la première phase liquide par le (superscript ') en équilibre avec une autre phase liquide (superscript ")

l'équation d'équilibre donne alors :

$$f_i^{L'} = f_i^{L''}$$

Dans le cas où les conditions standards pour chaque phase sont les mêmes :
fugacité à l'état standard dans les deux phases est la même

On sait que d'après la relation (34)

$a_i^{(j)}$: l'activité du constituant i dans la phase j

$$f_i' = a_i' f_i^{\circ}$$

$$f_i'' = a_i'' f_i^{\circ}$$

étant donné que $f_i' = f_i''$ d'où $a_i' = a_i''$

d'après la relation (35) on a :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

γ_i : le coefficient d'activité

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase considérée

$$a_i' = (\gamma_i \cdot x_i)' \quad \text{et} \quad a_i'' = (\gamma_i \cdot x_i)''$$

d'où on obtient la relation (54)

$$(\gamma_i \cdot x_i)' = (\gamma_i \cdot x_i)'' \quad (54)$$

Cette équation est l'équation clé pour le calcul des équilibres liquide-liquide pour un mélange à plusieurs constituants .

D'où pour chaque phase liquide l'activité s'écrit d'après la relation suivante

$$a_i^{(j)} = (\gamma_i \cdot x_i)^{(j)} = \frac{f_i^L}{P_i^S \exp\left(\frac{B_{iL} P_i^S + V_i^{OL} (P_i^S - P_i^L)}{RT}\right)} \quad (55)$$

L'équation (54) n'est valable que dans le cas où les conditions standards sont les mêmes pour les deux phases .

L'influence de la pression n'apparaît pas parce que le modèle suppose les volumes d'excès nuls; elle est en réalité très faible aux pressions modérées.

On suppose aussi que le volume molaire partiel est une fonction simple

de la température donc dans l'équation (55), le coefficient d'activité dépend seulement de la température et de la composition. Les équilibres liquide-liquide sont plus sensibles que les équilibres liquide-vapeur pour un faible changement de température.

On a un effet de la composition sur les coefficients d'activités, ainsi les calculs des équilibres liquide-liquide doivent être basés si c'est possible sur des données liquide-liquide expérimentales.

1.7 ENTHALPIES LIQUIDE ET VAPEUR [35]

Pour les calculs d'équilibre-vapeur et de la distillation, on a besoin des expressions de l'enthalpie molaire d'un mélange à l'état liquide ou vapeur.

On peut tirer ces expressions du modèle proposé, celui-ci a l'avantage de bien prédire l'enthalpie de mélange dont la contribution est souvent loin d'être négligeable dans le calcul de l'enthalpie de vaporisation.

La relation entre l'enthalpie molaire partielle du constituant i dans une phase et sa fugacité est fournie par la thermodynamique classique.

$$\bar{h}_i = h_i^* - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T} \right)_{P, N_j \neq i} \quad (56)$$

Où h_i^* est l'enthalpie molaire du constituant i pur à la température T et à l'état de gaz parfait.

Cette relation s'applique aussi bien à la phase liquide qu'à la phase vapeur et permet d'en déduire les enthalpies molaires.

Pour la phase vapeur on obtient l'enthalpie molaire partielle h_i^v du constituant i dans le mélange en substituant dans (56) la valeur de la fugacité en phase vapeur f_i^v , tirée de l'équation (9) ; et en utilisant l'équation de VIRIEL on aboutit à :

$$h^v = \sum_{i=1}^n y_i h_i^v = \sum_i \left(y_i h_i^* + \left(B^M - T \frac{dB^M}{dT} \right) \frac{P}{J} \right) \quad (57)$$

Où B^M est le second coefficient de VIRIEL pour le mélange, équation (11), et J est un facteur dépendant des unités choisies, égales à 41,3 si B est exprimé en cm^3/mole , P en atm et h^v en Cal/mole

Pour la phase liquide, on substitue dans (56) la valeur de f_i^L obtenue par l'équation (37) pour obtenir l'enthalpie molaire partielle h_i^L du constituant i, on aboutit pour l'expression de l'enthalpie molaire du mélange liquide à :

$$h^L = \sum_i x_i \bar{h}_i^L = \sum_i x_i h_i^* + h^* + \sum_i x_i \left[-\frac{T}{J} (B_{ii} + \frac{RT}{P} - v_i^{OL}) \cdot \frac{dP_i^S}{dT} + \left(B_{ii} - T \frac{dB_{ii}}{dT} \right) \frac{P_i^S}{J} + \left(v_i^{OL} - T \frac{dv_i^{OL}}{dT} \right) \cdot \frac{P - P_i^S}{J} \right] \quad (58)$$

Où l'enthalpie d'excès est donnée par l'équation (49) et où les termes successifs du dernier crochet représentent les contributions de la chaleur de vaporisation du corps i pur à la température T, de la correction enthalpique de non-idealité de la vapeur saturé du corps i, de la correction enthalpique d'influence de la pression sur la fugacité liquide. Toutes les grandeurs des équations (57) et (58), sauf h_i^* , peuvent être obtenues à partir des constantes physiques déjà introduites. Les enthalpies h_i^* sont également données dans la littérature sous forme de polynômes obtenus à partir de la correction de RIHANI (1965) ou d'autres données expérimentales. Le terme constant a été choisi de telle sorte que l'enthalpie molaire du liquide à saturation soit nulle à 0 °C

$$h_i^* = h_0^* + C_1^* T + \frac{10^{-2}}{2} C_2^* T^2 + \frac{10^{-4}}{3} C_3^* T^3 + \frac{10^{-6}}{4} C_4^* T^4 + C_5^* T^6 \quad (59)$$

1.8. OPERATIONS DE SEPARATION

Introduction:

Les informations quantitatives sur les phases en équilibre constituent un besoin important pour désigner la méthode de séparation diffusionnelle. Ainsi le calcul des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide permettent de faire le choix sur l'opération et l'équipement qui doit être utilisé.

L'utilisation de cet équipement est basé sur le contact intime des phases en équilibre, le débit de transfert de matière dépend directement de l'interface entre les phases, de la nature et du degré de dispersion d'un fluide dans un autre.

Ces méthodes de séparation constituent une alternative importante dans l'industrie chimique, ainsi elles permettant la résolution de plusieurs problèmes en génie chimique. Un très grand nombre de ces opérations est concerné par le problème de changement des compositions des solutions et des mélanges, ces dernières portent le nom d'opérations de transfert de matière.

Ces opérations de transfert de matière sont caractérisées par le transfert d'une substance à travers une autre, et ce transfert de substance ou de matière ou des molécules résulte d'une région à haute concentration vers une région à basse concentration.

Dans le cas d'équilibre liquide-vapeur où la phase vapeur provient de la phase liquide par chauffage et inversement, l'opération choisie porte le nom de la distillation, ainsi le calcul d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange à plusieurs constituants dans des conditions données de pression et de température, nous permet de savoir la composition de chaque plateau dans une colonne de distillation.

1.8.1 Distillation : [45]

La distillation est une méthode de séparation de constituants d'une solution qui dépend de la distribution des substances entre les phases liquide et vapeur, la nouvelle phase est créée de celle de la solution d'origine par vaporisation et condensation.

1.8.1.1 Distillation flash : [15] [45]

La distillation flash consiste à vaporiser une fraction définie de l'alimentation, cette dernière est en équilibre avec la fraction liquide correspondante, si on désigne par F le débit molaire de l'alimentation, V_F le débit molaire de vapeur dans l'alimentation, L_F débit liquide dans l'alimentation.

où $F = L_F + V_F$

En écrivant le bilan par rapport à l'un des solutés contenus dans l'alimentation

$$F g_F = L_F x_F + V_F y_F$$

$$(L_F + V_F) g_F = L_F x_F + V_F y_F$$

$$g_F = \frac{L_F x_F}{F} + \frac{V_F y_F}{F}$$

la fraction vaporisé $\frac{V_F}{F} = f$

$$\frac{L_F}{F} = 1 - f$$

$$g_F = (1-f)x_F + f y_F$$

$$y_F = \frac{g_F - (1-f)x_F}{f}$$

La distillation flash est utilisée dans le cas où on a affaire à des constituants dont l'intervalle entre leur point d'ébullition est très grand, elle n'est pas effective dans la séparation des constituants possédant une volatilité comparable, alors on doit effectuer des redistillations successives jusqu'à avoir finalement le constituant pur. Cette méthode est inefficace dans la distillation industrielle, les méthodes modernes utilisées dans les laboratoires et dans l'industrie font appel à des principes de rectification

1.8.1.2 Etats d'alimentation : [15] [45]

* Flash à T et y_F fixées

Cette situation correspond à fixer un constituant particulier dans le

mélange, sa fraction de vaporisation à une température donnée, et on doit savoir qu'elle est la pression de cette alimentation.

Le bilan de matière sur le constituant i :

$$F \cdot z_i = L x_i + V K_i x_i \quad K_i: \text{ constante d'équilibre}$$

$$F \cdot z_i = x_i (L + V K_i)$$

$$x_i = \frac{F}{L + V K_i} z_i$$

$$x_i = \frac{F}{L \left(1 + \frac{V}{L} K_i\right)}$$

on a : $L = F - V$

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

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (60)$$

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (61)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 + \frac{V}{F}(K_i - 1)} \quad (62)$$

On calcule la pression pour laquelle on a $\frac{V}{F}$ et T fixées connaissant T .
 on pose une valeur de P , on peut calculer K_i à partir de (53) on calcule x_i à partir de la fraction supposée initialement égale à celle de l'alimentation ($x_{i0} = z_i$), donc on connaît K_i on peut calculer x_i et les y_i

1°/ si $\sum_i x_i = 1$ et $\sum_i y_i = 1$ la pression supposée est vraie

2°/ si la $\sum_i x_i \neq 1$ et $\sum_i y_i \neq 1$

on effectue une normalisation

$$\bar{y}_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \quad \text{et} \quad \bar{x}_i = \frac{x_i}{\sum_i x_i}$$

et

Puis on trouve une nouvelle valeur de \bar{y}_i à partir des \bar{x}_i et \bar{y}_i

et on calcule les k_i

on fait le même calcul jusqu'à avoir

$$\sum_i x_i = 1 \text{ et } \sum_i y_i = 1$$

Pour simplifier le calcul on travaille par la différence entre $\sum_i x_i$ et $\sum_i y_i$

1°/ si $\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0$ la pression posée est vraie

2°/ si $\sum_i y_i - \sum_i x_i \neq 0$ on fait une correction

on a alors :

$$\sum_i \frac{k_i z_i}{1 + \frac{y_i}{F}(k_i - 1)} - \sum_i \frac{z_i}{1 + \frac{y_i}{F}(k_i - 1)} = 0$$

si
$$\sum_i \frac{z_i (k_i - 1)}{1 + \frac{y_i}{F}(k_i - 1)} \neq 0 \quad (63)$$

on fait une correction sur la pression

$$P_{\text{corr}} = P_i \frac{\sum_i y_i}{\sum_i x_i}$$

la convergence de la fonction (63) est plus rapide d'autant que cette fonction est proche de la linéarité.

BARNES et FLORES (1976)[22] on choisi que la forme logarithmique de l'équation (63) est plus proche de la linéarité et converge rapidement donc la fonction résultante est :

on a :

$$\sum_i x_i = 1 \text{ et } \sum_i y_i = 1$$

$$\frac{\sum_i y_i}{\sum_i x_i} = 1$$

$$\ln \frac{\sum_i y_i}{\sum_i x_i} = 0$$

$$\ln \left(\frac{\sum_i \frac{k_i z_i}{1 + \frac{y_i}{F}(k_i - 1)}}{\sum_i \frac{z_i}{1 + \frac{y_i}{F}(k_i - 1)}} \right) = 0 \quad (64)$$

* Flash à T et P fixées

A une température T et pression P on calcule K_i et on pose une valeur de y_F et on calcule les x_i et y_i d'après les formules (60) et (61)

1°/ si $\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0$ la valeur de y_F posée est vraie

2°/ si $\sum_i y_i - \sum_i x_i \neq 0$ on fait une correction sur y_F ; on définit la fonction suivante :

$$\phi(y_F) = (y_F)_{i+1} = 1 - \frac{1}{F} \sum_j \frac{\partial_j F}{1 + [K_j (y_F)_i / (1 - (y_F)_i)]}$$

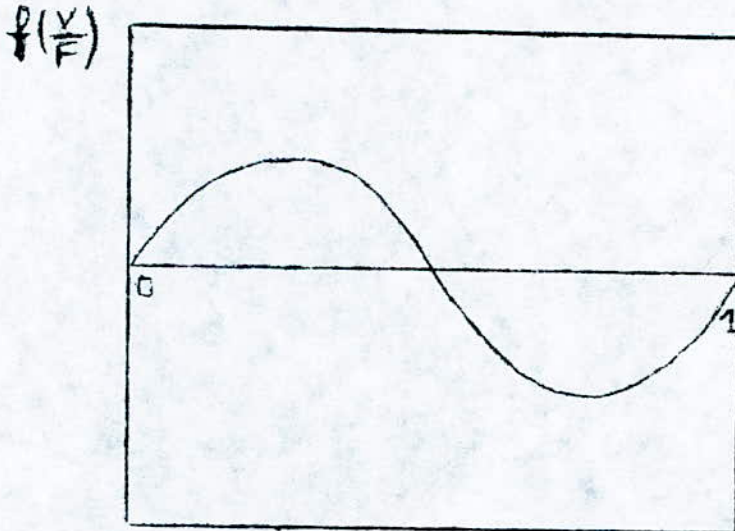
Où i : le nombre d'iterations

j : le nombre de constituants

On désire travailler avec une fonction de la forme $f(x) = 0$

avec $f(y_F) = 1 - y_F - \frac{1}{F} \sum_j \frac{\partial_j F}{1 + [K_j (y_F) / (1 - (y_F))]}$

Cette équation nous permet d'avoir une courbe de la forme suivante :



Cette courbe présente deux extremums, un maximum et un minimum.

ROHL et SUDALL (1967) [22] ont comparés l'efficacité de neuf différentes méthodes de convergences.

Pour la résolution de cette fonction, ils ont conclu que la méthode de

RICHMOND et la méthode de NEWTON du second ordre sont les plus efficaces

* Flash à V/F et P fixées

Dans ce cas on cherche la température de l'alimentation, on pose une valeur de T et on calcule K_i , d'où on peut calculer x_i et y_i

1°/ si $\sum_i y_i - \sum_i x_i = 0$ T est la valeur vraie

2°/ si $\sum_i y_i - \sum_i x_i \neq 0$ on effectue une correction sur la température

$$T_{i+1} = T_i - \frac{G(T_i)}{G'(T_i)}$$

$G(T)$: est la fonction donnée par la formule (64)

* Flash à P et H fixées

Les données peuvent être telle que le mélange n'est pas donné à l'équilibre liquide-vapeur, après avoir procédé à leur lecture.

On calcule les températures de bulle et de rosée T_b et T_R , d'où on

calcule H_b et H_R sous la pression imposée, si la valeur de l'enthalpie donnée est comprise entre H_b et H_R on a bien l'équilibre liquide-vapeur par interpolation linéaire sur la fonction $H(V)$ on a

$$V_T = \frac{H - H_b}{H_R - H_b} \cdot \sum_i F_i$$

$$\sum_i F_i = V \quad (\text{point de ROSÉE})$$

$$\sum_i F_i = L \quad (\text{point de BULLE})$$

d'où on procède à un calcul du flash à P et V données et calcule T , pour cette valeur de l'enthalpie calculée est égale à l'enthalpie fixée, donc

T est la température du mélange; si non on effectue une correction

pour $H_R - H$ on a $\sum_i F_i - V$

pour $H_{cal} - H$ on a $V' - V$

V' : est la valeur de la fraction vapeur qui correspond à

$$V' = \frac{(H_{cal} - H) \cdot (\sum_i F_i - V)}{H_R - H} + V$$

On refait le même calcul pour P et V' donnée, on calcule T et l'enthalpie

qui lui correspond H_d

1°/ si $H_d = H$ la valeur de T est la température du mélange

2°/ si non, on refait le calcul que çà-dessus

* Calcul du point de bulle et du boin de rosée

- le calcul du point de bulle est un cas particulier du flash V/F et P fixées pour lequel $V/F = 0$

- Le calcul du point de rosée est un cas particulier du flash V/F et P fixées pour lequel $V/F = 1$

1.8.1.3 Calcul d'un plateau théorique isolé : [22] [24] [40]

* Définition d'un plateau théorique :

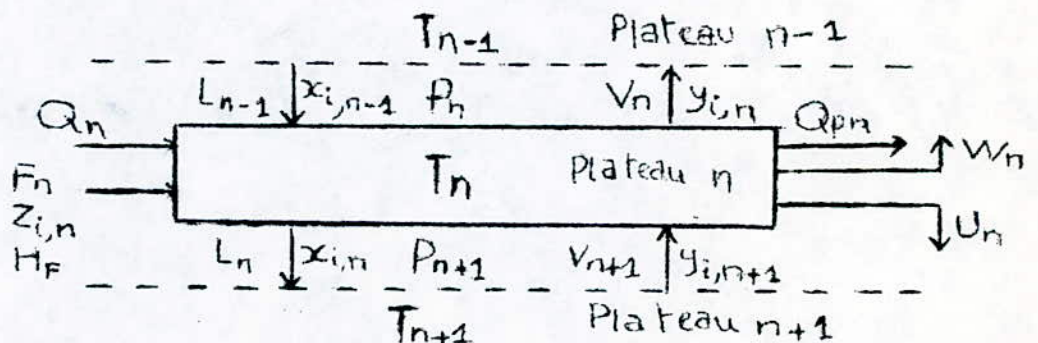
Un plateau théorique est un plateau sur lequel on a un équilibre entre une phase vapeur et une phase liquide .

* Equations générales :

L'ensemble des équations relatives à un plateau s'écrit comme suit :

- Bilan global de matière

$$L_{n-1} + V_{n+1} + F_n = L_n + V_n + U_n + W_n$$



- Bilan partiel de matière :

$$L_{n-1} x_{i,n-1} + V_{n+1} y_{i,n+1} + F_n z_{i,n} \\ = L_n x_{i,n} + V_n y_{i,n} + U_n x_{i,n} \\ + x_{i,n} y_{i,n}$$

$$\sum_{i=1}^K x_{i,n-1} = 1 \quad \forall i \in (1, \dots, K)$$

- Bilan enthalpique :

$$L_{n-1} H_{n-1}^L + V_{n+1} H_{n+1}^V + F_n H_n^F + Q_n = L_n H_n^L + V_n H_n^V \\ + U_n H_n^L + W_n H_n^V$$

- Composition de la vapeur à l'équilibre:

$$(y_{i,n})_{eq} = f(x_{i,n}, P_n) \quad \forall i \in (1, \dots, K)$$

en utilisant la formule

- Température de la vapeur à l'équilibre :

$$(T_{v,n})_{eq} = f(y_{i,n}, P_n) \quad \forall i \in (1, \dots, K)$$

- Températures du liquide à l'équilibre :

$$(T_n)_{eq} = f(x_{i,n}, P_n)$$

- Enthalpies :

$$H_{n-1}^L = f(x_{i,n-1}, T_{n-1}) \quad \text{d'après la formule (58)}$$

$$H_{n+1}^V = f(y_{i,n+1}, T_{n+1}) \quad \text{d'après la formule (57)}$$

- Perte calorifique :

$$Q_{pn} = f(T_n, \text{conditions d'écoulement})$$

- Perte de charge :

$$P_n = P_{n+1} - \Delta P$$

Ce calcul se fait selon les conditions d'écoulement des propriétés physiques et des grandeurs géométriques.

1.8.2. Extraction : [4] [23]

Parmi les procédés physico-chimiques de séparation des divers constituants d'un mélange, l'extraction liquide-liquide est une des plus importantes opérations de transfert de masse où les deux phases sont des liquides et dont laquelle la séparation des composants de la solution est basée sur leur inégale distribution entre les deux phases liquides immiscibles.

L'extraction liquide-liquide utilisant une substance additive (solvent) fait partie des méthodes indirectes qui comprennent aussi la distillation extractive et azéotropique, l'absorption et les échanges d'ions. Elle a, sur la distillation, l'avantage de permettre une séparation aisée des liquides :

- 1°/ à points d'ébullition rapprochés
- 2°/ quand les constituants sont sensibles à la chaleur et tendent à se décomposer aux températures d'évaporation.
- 3°/ susceptibles de former un azéotrope
- 4°/ ayant des chaleurs latentes de vaporisation très élevées d'où on peut la substituer à l'évaporation très coûteuse. et à la cristallisation fractionnée.

L'extraction permet également la séparation de certains métaux tels que le tantalum, le columbium; et des produits coûteux tels que la pénicilline et l'uranium.

L'extraction est une méthode plus économique, car elle ne nécessite qu'une dépense d'énergie moins importante. Le procédé d'extraction par solvant entraîne les quatre opérations suivantes:

- 1°/ Amener le solvant et la charge en contact
- 2°/ Séparer les deux phases
- 3°/ Séparer le soluté de l'extraction
- 4°/ Récupérer le solvant.

1.8.2.1 Les procédés d'extraction : [44]

* extraction à courant parallèle:

l'extraction à courant parallèle est un procédé de séparation dans

lequel le solvant est ajouté au mélange diluant-soluté, on a donc un contact intime, puis l'équilibre atteint, les phases sont séparées, l'extract est alors soutiré et le raffinat de nouveau traité par le solvant frais.

L'extraction à courant parallèle se divise en fonction du nombre d'étages; on a l'extraction à simple contact (un seul étage), à plusieurs contacts (plusieurs étages: co-courant), l'extraction différentielle (une infinité d'étages), l'extraction à contre-courant avec ou sans reflux.

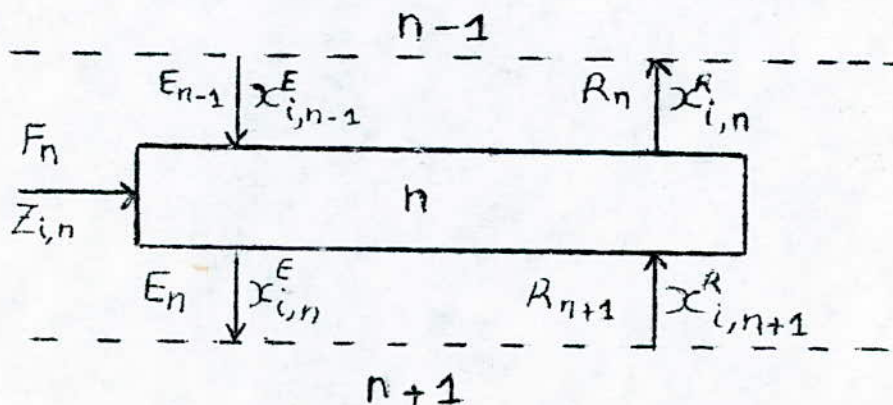
Un extracteur peut être équivalent à un ou plusieurs étages ou à une fraction d'étage théorique.

L'étage théorique est une partie de l'extracteur où le contact intime entre phases est suffisant pendant un certain temps assez long pour que l'équilibre soit atteint. Le raffinat et l'extract sortant d'un étage théorique sont donc en équilibre entre eux.

1.8.2.2. Calcul d'un étage théorique isolé : [24]

* définition d'un plateau théorique:

Un plateau théorique est un plateau sur lequel on a un équilibre entre le raffinat et l'extract sortants de ce plateau.



1.9. APPLICATION DES DIFFERENTS MODELES AUX EQUILIBRES DES

PHASES :

Pour les mélanges binaires non idéaux toutes les équations de l'enthalpie libre d'excès contiennent deux ou trois paramètres qui permettent de trouver de bons résultats, mais il y a une raison de choisir quelques équations de g^E au lieu d'autres.

Généralement on préfère choisir une équation de MARGULES ou VANLAAR qui sont mathématiquement plus faciles à manier que les autres équations (WILSON, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC).

L'équation de MARGULES est applicable uniquement pour les mélanges simples, où les composés sont similaires du point de vue nature chimique ou grandeur moléculaire. Pour les grands mélanges binaires non idéaux tels que mélange alcool et hydrocarbure, l'équation de WILSON est plus utilisée, on voit bien que pour le mélange binaire, cette équation ne contient que deux paramètres ajustables à une température donnée ($\lambda_{12} - \lambda_{11}$) et ($\lambda_{21} - \lambda_{22}$), elle permet cependant de représenter les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-vapeur avec une excellente précision, et par ailleurs ne fait pas intervenir de terme ternaire dans la résolution des mélanges complexes.

L'équation de WILSON n'est pas applicable à un mélange qui présente une lacune de solubilité, il est fondamentalement impossible de représenter une dimixion sans l'introduction d'un troisième paramètre. Néanmoins l'équation de WILSON peut être utile pour les mélanges à miscibilité incomplète pourvu que l'on se confine strictement aux régions à une phase liquide si les phases du mélange sont bien séparées.

L'intérêt de ce modèle est qu'il est simple et qu'il permet d'excellents ajustements liquide-vapeur au moyen de deux paramètres.

Les équations NRTL et UNIQUAC sont applicables en même temps pour les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide, mais l'équation de l'UNIQUAC est plus complexe que l'équation NRTL, seulement elle a trois avantages:

-elle a deux paramètres à ajuster au lieu de trois pour NRTL

elle a de bonnes bases théoriques, les paramètres de l'UNIQUAC n'ont qu'une petite dépendance de la température.

la variable de base est la fonction de surface plutôt que la fraction molaire.

Le modèle UNIQUAC est applicable pour des solutions contenant des petites ou grandes molécules, même pour les polymères.

1.9.1. Choix du modèle NRTL : [20]

L'équation NRTL choisie pour représenter l'enthalpie libre a été retenue en raison des avantages cités

Mais dans le dernier cas, cependant, il est nécessaire de disposer de données expérimentales portant sur les équilibres liquide-liquide ternaires pour déterminer de sans ambiguïté les coefficients binaires.

1.9.2. Application du modèle NRTL au binaire : [35]

L'application au système binaire du modèle thermodynamique des solutions va permettre de mettre en évidence ces avantages.

Les six paramètres du modèle lui confèrent une flexibilité très utile pour s'adapter à toutes sortes de données, on est même conduit à réduire le nombre de paramètres si les données sont limitées ou les écarts à l'idéalité sont faibles. Ce modèle est essentiellement prédictif pour la non idéalité en phase vapeur. Par contre, il laisse, à la non idéalité en phase liquide, la possibilité de varier à volonté selon le choix des paramètres. La justification de ce choix est double:

1°/ à pression assez réduite, la non idéalité en phase vapeur représente une faible partie des écarts totaux, à la non idéalité des mélanges complexes, on sait la prédire avec une précision suffisante pour la phase vapeur.

2°/ la grande variété des formes que présente l'enthalpie libre d'excès des liquides complexes (ROWLINSON 1969) [37] en fonction de la concentration, les valeurs élevées qu'elle atteint, l'existence des phénomènes d'immissibilité liquide, requièrent un modèle très flexible

pour la phase liquide, l'extension de l'équation NRTL offre la possibilité de représenter toutes ces propriétés.

* Forme de l'enthalpie libre en fonction de la composition :

Les expressions de l'enthalpie libre d'exc et des coefficients d'activités peuvent s'écrire simplement en fonction des paramètres NRTL dans le cas des mélanges binaires :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} \right) \quad (65)$$

où : $\tau_{12} = \frac{G_{12}}{RT}$, $\tau_{21} = \frac{G_{21}}{RT}$

l'expression de l'enthalpie de mélange dérivée du modèle à six paramètres est :

$$h^m = \left[\frac{x_1 x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \left(1 - \frac{\alpha_{12} \tau_{12} x_1}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \right) \right] \times (C_{21}^L - 273,15 C_{21}^T) + \left[\frac{x_1 x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \left(1 - \frac{\alpha_{12} \tau_{12} x_2}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \right) \right] \times (C_{12}^L - 273,15 C_{12}^T) + \alpha_{12}^T RT^2 x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21}^2 x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})]^2} + \frac{\tau_{12}^2 x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})]^2} \right) \quad (66)$$

1.9.3. Application du modèle à la prédiction des équilibres liquide-vapeur et des enthalpies de mélange : [42]

En utilisant les paramètres calculés à partir des données binaires, la précision obtenue sur les fractions molaires et la température en phase vapeur pour un mélange à plusieurs constituants, est de même ordre de grandeur que pour les mélanges binaires et les prédictions sont généralement valables.

Le modèle est également utilisable pour la prédiction des enthalpies pour des phases liquide et vapeur, ce qui a été confirmé par STEIN (1961).

1.9.4. Application du modèle aux problèmes de distillation et d'extraction :

Le modèle NRTL, qui rend compte, comme on l'a vu, des équilibres des mélanges à constituants simples, que ce soit entre une phase vapeur et une phase liquide ou entre deux phases liquides, peut être intégré dans les méthodes de calcul de distillation et d'extraction par solvant basées sur l'assemblage d'étages théoriques. Dans ces méthodes, on fait appel de manière répétée à un calcul d'équilibre de phase qui peut être, en liquide-vapeur par exemple, un équilibre à pression et enthalpie fixée, à pression et fraction vaporisée constante, un point d'ébullition ou même seulement une série de constantes d'équilibres calculées à pression, température et composition des phases fixées.

1.9.4.1. Calcul de la distillation : [14] [43]

Les méthodes utilisées dans la pratique consistent en calculs d'équilibres liquide-vapeur successifs simulant l'établissement d'un régime stationnaire dans une colonne soit en une solution de toutes les équations de bilan et d'équilibre aux moyens de méthodes mathématiques itératives.

La méthode des équilibres successifs a l'avantage principal d'avoir une convergence sûre, elle consiste à calculer les équilibres liquide-vapeur à pression et enthalpie données, mais cette méthode demande un temps de calcul très long.

Parmi les méthodes itératives ne simulant pas une mise en régime, on trouve d'abord celle qui généralise les méthodes graphiques applicables aux mélanges binaires, elles ont fait l'objet de publications par HOLLAND (1963) [19] BENOIT (1968) [5] HANSON (1962) [16]. Ces méthodes ont l'avantage de permettre le calcul en un temps très court, mais elles présentent un inconvénient d'une convergence peu sûre.

L'utilisation du calcul matriciel pour résoudre l'équation d'une matrice tridiagonale permet d'éviter certains inconvénients de ces méthodes telles que l'accumulation, la nécessité de plateaux de raccordement, la distinction entre les constituants se retrouve dans l'un ou dans tous les mélanges sortant de la colonne, et il permet de traiter facilement des problèmes d'alimentations et de soutirages multiples.

- Méthode E^V MATRIX : [49]

Le choix d'une méthode de calcul nécessite la garantie d'une solution stable à atteindre rapidement la solution et avoir un simple algorithme. AMUNDSEN et PON TINEN proposent le modèle utilisant E^V MATRIX qui est un modèle caractérisé par le fait d'avoir un simple algorithme convergeant rapidement et qui garantit une solution stable, cette méthode est basée sur la supposition que la vapeur quittant un plateau est en équilibre avec le liquide sortant de ce dernier, c'est le cas du plateau idéal, dans cette méthode on utilise la notion d'efficacité

$E_{j,i}^V$ j : nombre d'étages

i : constituant du mélange

$$E_{j,i}^V = \frac{y_{j,i}^v}{y_{j,i}^l} + E_{j,i}^{MV} \left(1 - \frac{y_{j+1,i}^v}{y_{j,i}^l} \right)$$

$E_{j,i}^{MV}$: l'efficacité de MURPHREE

on a alors : $y_{j,i}^* = K_{j,i}^L x_{j,i}$

$$y_{j,i} = E_{j,i}^V K_{j,i}^L x_{j,i}$$

d'où on a : $y_{j,i} = E_{j,i}^V K_{j,i}^L x_{j,i}$

en utilisant l'équation du bilan de matière sur chaque constituant et l'équation de bilan de chaleur au niveau de chaque étage et les équations de bilan suivantes :

$$\sum_{i=1}^n y_{j,i} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^n x_{j,i} = 1$$

$$\sum_{i=1}^n E_{j,i}^V K_{j,i}^L x_{j,i} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^n x_{j,i} = 1$$

Ces équations permettent de résoudre l'équation de bilan de matière et de chaleur et d'équilibre, donc trouver $x_{j,i}$ alors $y_{j,i}$

YKW YAMDA . M.SAWADA , B.Q.ZHANG et S.HARAOKA [49] ont supposé que l'écoulement le long de la colonne est équimolaire ,en plus de cette hypothèse simplificatrice. Cette méthode suppose que l'efficacité est la même pour tous les constituants dans la colonne, cette méthode ne s'applique que dans le cas où on a une seule alimentation, pas de soutirage latéral, un rebouilleur en bas de la colonne, un condenseur total en haut de la colonne

Malgré la rapidité de convergence et la stabilité de la solution toutes ces hypothèses simplificatrices rendent son application limitée. Un autre inconvénient est de supposer les valeurs de $K_{j,i}^L$, $E_{j,i}^V$ de température T pour commencer le calcul.

La méthode, décrite par WANG et HENKE (1966) [50] qui s'applique dans le cas où on a des alimentations multiples et des soutirages multiples , a été modifiée pour améliorer sa convergence et en utilisant le calcul des équilibres selon la méthode de l'enthalpie libre d'excès (NRTL).

* Méthode de calcul :

Le schéma d'une colonne de distillation est de m étages est représenté sur la (figure : 1)

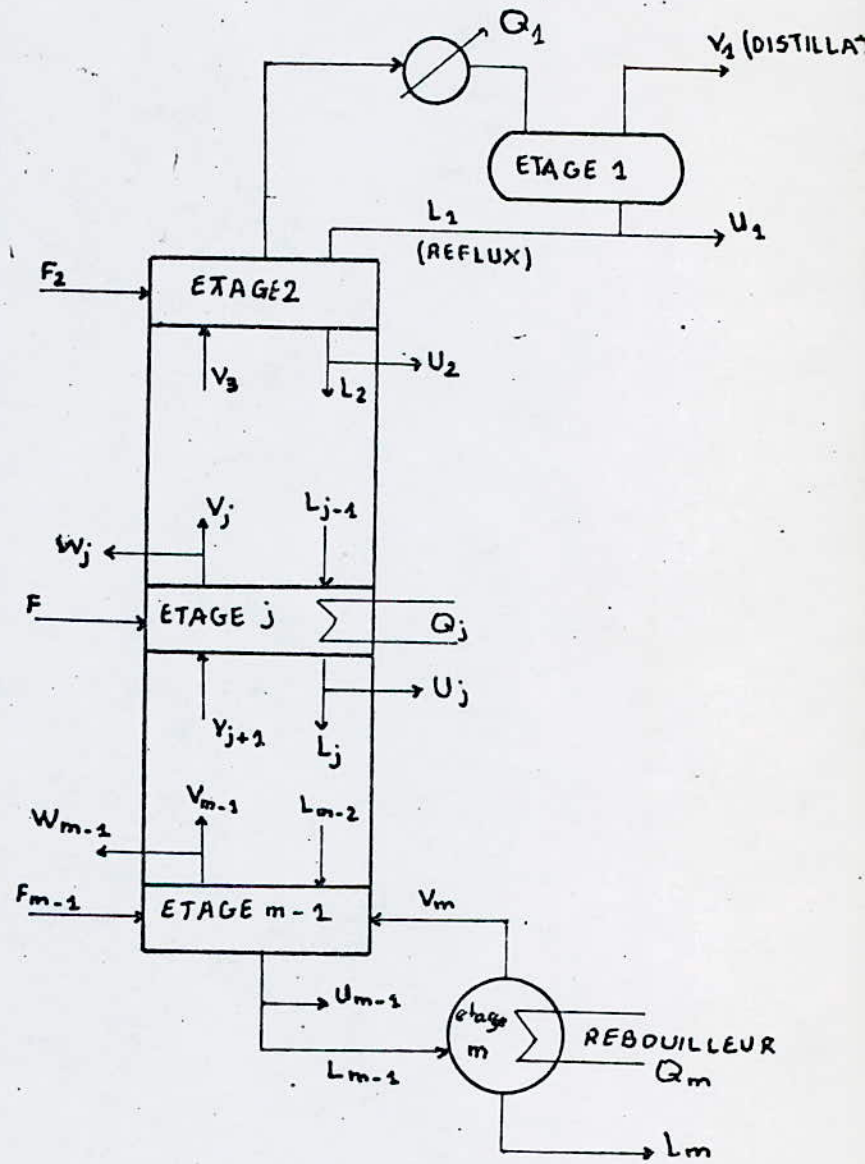


Fig. 1 Schéma d'une colonne de distillation

l'étage 1 est le condenseur
 l'étage m est le rebouilleur

Les phases liquides L; et vapeur V qui sortent de l'étage j sont en équilibre thermodynamique, les débits molaires correspondant sont N_j^L et N_j^V sur chaque étage j, on prévoit une alimentation F_j apport de chaleur Q_j^V ^{ou soutirage liquide U_j} et de phase vapeur W_j^V et les débits molaires correspondants sont N_j^F , N_j^U , N_j^W , avec ces notions il n'est pas nécessaire de distinguer le rebouilleur et le condenseur des autres étages pour définir le problème, toutes les alimentations sont fixées en débit molaire total N_j^F et leurs compositions données en fractions molaires $Z_{i,j}$ pour chacun des n constituants

Tous les débits molaires de soutirage N_j^U et N_j^W sont également fixés ainsi que les chaleurs apportées Q_j^V , les débits molaires du distillat N_1^V et de reflux N_1^L , la pression P_j sur chaque étage.

Les inconnues du problème sont les compositions des liquides et des vapeurs circulant dans la colonne dont les valeurs exprimées en fraction molaire de chaque constituant sont notées $x_{i,j}$ et $y_{i,j}$, les températures sur chaque plateau T_j , les débits molaires des liquides N_1^L à N_m^L et de vapeur N_1^V et N_m^V , les quantités de chaleurs Q_1 et Q_m fournies aux condenseur et rebouilleur, soit au total $m(2n + 3)$ inconnues.

On dispose pour résoudre le problème de nm équations d'équilibre

$$f_{i,j}^V = f_{i,j}^L \quad i = 1, \dots, n \quad (67)$$

$$j = 1, \dots, m$$

de m équations de bilan de matière pour chaque constituant sur chaque plateau

$$N_{j-1}^L x_{i,j-1} + N_{j+1}^V y_{i,j+1} + N_j^F Z_{i,j} = (N_j^L + N_j^U) x_{i,j} + (N_j^V + N_j^W) y_{i,j} \quad (68)$$

de m équations de bilans enthalpiques

$$N_{j-1}^L h_{j-1}^L + N_{j+1}^V h_{j+1}^V + N_j^F h_j^F = (N_j^L + N_j^U) h_j^L + (N_j^V + N_j^W) h_j^V - Q_j \quad (69)$$

des $2m$ relations entre les $x_{i,j}$ et les $y_{i,j}$

$$\sum_{i=1}^n x_{i,j} = 1 \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, m \end{array}$$

$$\sum_{j=1}^m y_{i,j} = 1 \quad \begin{array}{l} i = 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, m \end{array} \quad (70)$$

au total on a $m(2n + 3)$ équations

on introduit les constantes d'équilibre $K_{i,j}$ définies par

$$K_{i,j} = y_{i,j} / x_{i,j} \quad (71)$$

où

$$K_{i,j} = \frac{\gamma_i f_i^{\text{POL}} \exp(\psi_i^{\text{VL}} P / RT)}{\psi_i P} \quad (72)$$

La méthode de résolution consiste donc à résoudre successivement différents groupes d'équations dans une séquence itérative jusqu'à convergence.

On calcule un profil de concentration par résolution des équations suivantes obtenues en combinant les équations (68) et (71)

$$N_{j-1}^L x_{i,j-1} - (N_j^L + N_j^U + K_{i,j} (N_j^V + N_j^W)) x_{i,j} + N_{j+1}^V K_{i,j+1} x_{i,j+1} = N_j^F z_{i,j}$$

avec $i = 1, \dots, n$; $j = 1, \dots, m$ (73)

Pour chaque constituant on obtient un système de m équations linéaires à m inconnues.

$$j = 1 : 0 - (N_1^L + N_1^U + K_{i,1} (N_1^V + N_1^W)) x_{i,1} + N_2^V K_{i,2} x_{i,2} = N_1^F z_{i,1}$$

$$j = 2 :$$

⋮

$$j = m : N_{m-1}^L x_{i,m-1} - (N_m^L + N_m^U + K_{i,m} (N_m^V + N_m^W)) x_{i,m} + 0 = N_m^F z_{i,m}$$

on pose:

$$q_j = N_{j-1}^L$$

$$r_j = -(N_j^L + N_j^U + K_{i,j} (N_j^V + N_j^W))$$

$$s_j = N_{j+1}^V K_{i,j+1}$$

$$d_j = N_j^F z_{i,j}$$

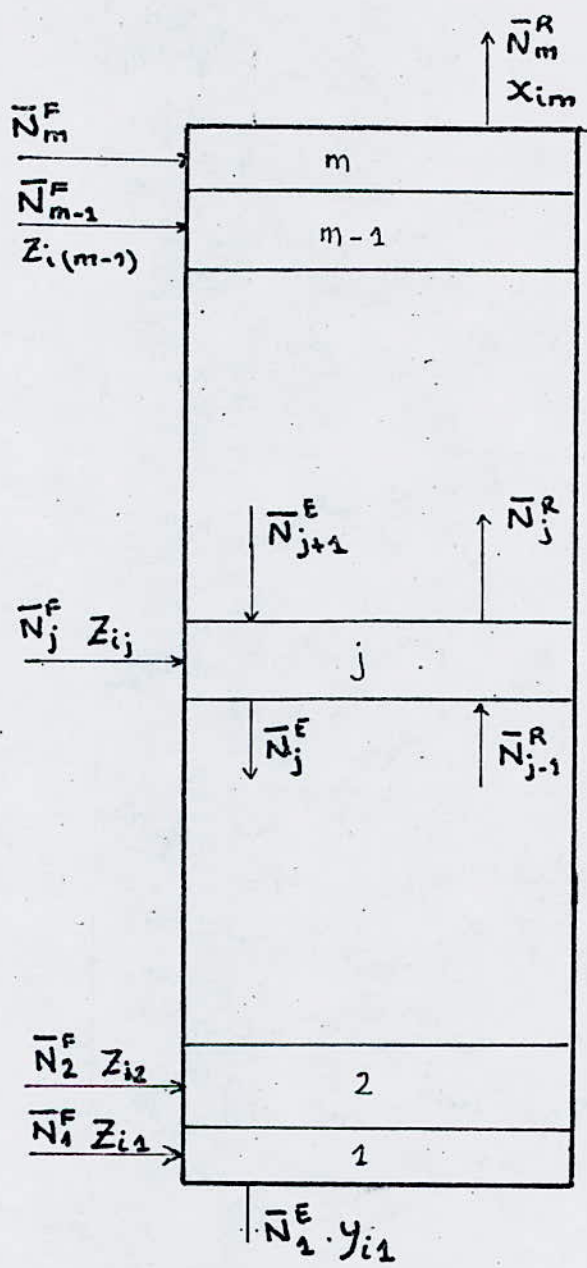


Fig. 2 Schéma d'un extracteur

en résolvant de nouveau la matrice tridiagonale, puis on calcule S_J^x et S_J^y , on refait les mêmes calculs trois fois c.à.d trois itérations, si après la troisième itération S_J^x et S_J^y sont toujours différents de 1, on passe au calcul des équilibres liquide-vapeur sur chaque plateau à pression et fraction vaporisée données pour obtenir un nouveau profil de température et de K_{ij} .

On a choisi cette manière originale d'effectuer le calcul qui permet une meilleure convergence, on définit un mélange par addition de tous les débits molaires de chaque constituant sortant du plat eau.

$$\bar{H}_J = (H_J^L + H_J^V) x_{iJ} + (H_J^V + H_J^W) y_{iJ}$$

On calcule l'équilibre liquide-vapeur à la pression P_J et à fraction vaporisée fixée égale à :

$$\frac{H_J^V + H_J^W}{H_J^V + H_J^L}$$

on obtient à partir de là, la température et les compositions des phases en équilibre en résolvant les équations (67) et (70), on effectue à cet endroit les tests de sortie en cherchant si les deux conditions suivantes sont réalisées.

Les températures sur chaque plateau ont peu varié entre les deux dernières itérations, les sommes S_J^x et S_J^y calculées d'après les bilans de matières sont proches de l'unité, pour continuer les itérations on calcule de nouveaux débits liquide et vapeur au moyen des équations de bilan de matière et de bilans enthalpiques.

$$H_{J-1}^L + H_{J+1}^V + H F_J = H_J^V + H_J^W + H_J^L + H_J^V \quad (74)$$

$$H_{J-1}^L h_{J-1}^L + H_{J+1}^V h_{J+1}^V + H F_J h_J^F = (H_J^V + H_J^W) h_J^V + (H_J^L + H_J^V) h_J^L \quad (75)$$

1.9.4.2. Calcul des extractions par solvant : [35]

On a le schéma de l'extracteur tel qu'on envisage dans le schéma qui est représenté sur la (figure : 2), il comporte m étages, et à chaque étage une alimentation de H_J^F moles/h, ou la fraction molaire du constituant i est z_{iJ} , $i = 1, \dots, n$, toutes ces variables sont fixées dans le problème à résoudre, les étages sont numérotés de bas en haut, de chaque étage sortent un extrait E_J et un raffinat R_J en

équilibre et entrent un extrait E_{j+1} et un raffinat R_{j-1} , le débit de l'extrait E_j est H_j^E moles/h.

La fraction molaire de chacun de ses constituants est $x_{ij}^{(2)}$ de même le débit du raffinat R_j est H_j^R moles/h.

La fraction molaire de chacun de ses constituants est $x_{ij}^{(1)}$, on a alors $(2n + 2)m$ inconnues, $x_{ij}^{(1)}$, $x_{ij}^{(2)}$, H_j^E , H_j^R , on dispose de $(n + 2)m$ équations de bilan, d'où on a :

$$\sum_{i=1}^n x_{ij}^{(1)} = 1 \quad j = 1, \dots, m$$

$$\sum_{i=1}^n x_{ij}^{(2)} = 1 \quad j = 1, \dots, m \quad (76)$$

On a l'équation de bilan de matière sur chaque constituant au niveau de chaque étage j :

$$H_j^R z_{ij} + H_{j+1}^E x_{i,j+1}^{(2)} + H_{j-1}^R x_{i,j-1}^{(1)} = H_j^E x_{ij}^{(2)} + H_j^R x_{ij}^{(1)}$$

avec $i = 1, \dots, n$

$j = 1, \dots, m$

(77)

et on a nm équations d'équilibre

$$q_{ij}^{(1)} = q_{ij}^{(2)} \quad (78)$$

avec $i = 1, \dots, n$

$j = 1, \dots, m$

La méthode de calcul est itérative, on résout successivement certains groupes des équations précédentes en utilisant comme variables intermédiaires les constantes d'équilibre K_{ij} définies par :

$$K_{ij} = \frac{x_{ij}^{(1)}}{x_{ij}^{(2)}} \quad (79)$$

$i = 1, \dots, n$

$j = 1, \dots, m$

En reportant cette relation dans l'équation de bilan de matière sur chaque constituant i à l'étage j on a :

$$H_j^R z_{ij} + H_{j+1}^E x_{i,j+1}^{(2)} + H_{j-1}^R x_{i,j-1}^{(1)} K_{i,j-1} = H_j^E x_{ij}^{(2)} + H_j^R K_{i,j} x_{ij}^{(2)} \quad (80)$$

avec $i = 1, \dots, m$

$j = 1, \dots, m$

pour la résolution des équations (76), (77), (78), les constantes d'équilibre sont estimées d'après les courbes de distribution représentées dans la (figure: 3), une valeur de K_i^0 pour chaque constituant est supposée valable à tous les étages alors:

$$K_{ij} = K_i^0$$

$i = 1, \dots, n$

$j = 1, \dots, m$

On suppose les débits totaux pour l'extrait, et on calcule ceux du raffinat par résolution du bilan de matière

d'où on a

$$H_j^E = H_m^F$$

$j = 1, \dots, m$

$$H_j^R = \sum_{i=1}^J H_i^F$$

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

(81)

$$H_m^R = \sum_{i=1}^m H_i^F$$

Donc les débits de l'extrait raffinat au niveau de chaque étage sont connus, ainsi que les constantes d'équilibre, alors on

commence à résoudre l'équation des bilans de matière.

$$-H_{j-1}^R K_{i,j-1} x_{i,j-1} + (H_j^E + H_j^R K_{i,j}) x_{i,j} - H_{j+1}^E x_{i,j+1} = -H_j^F Z_{i,j}$$

$$j=1: (H_1^E + H_1^R K_{i,1}) x_{i,1} - H_2^E x_{i,2} = -H_1^F Z_{i,1}$$

$$j=2: -H_1^R K_{i,1} x_{i,1} + (H_2^E + H_2^R K_{i,2}) x_{i,2} - H_3^E x_{i,3} = -H_2^F Z_{i,2}$$

$$j=m: -H_{m-1}^R K_{i,m-1} x_{i,m-1} + (H_m^E + H_m^R K_{i,m}) x_{i,m} = -H_{m-1}^F Z_{i,m}$$

on pose

$$r_j = -H_{j-1}^R K_{i,j-1}$$

avec $j = 1, \dots, m$

$$q_j = H_j^E + H_j^R K_{i,j}$$

$$s_j = -H_{j+1}^E$$

avec

$$d_j = -H_j^F Z_{i,j}$$

$$r_1 = 0$$

$$s_m = 0$$

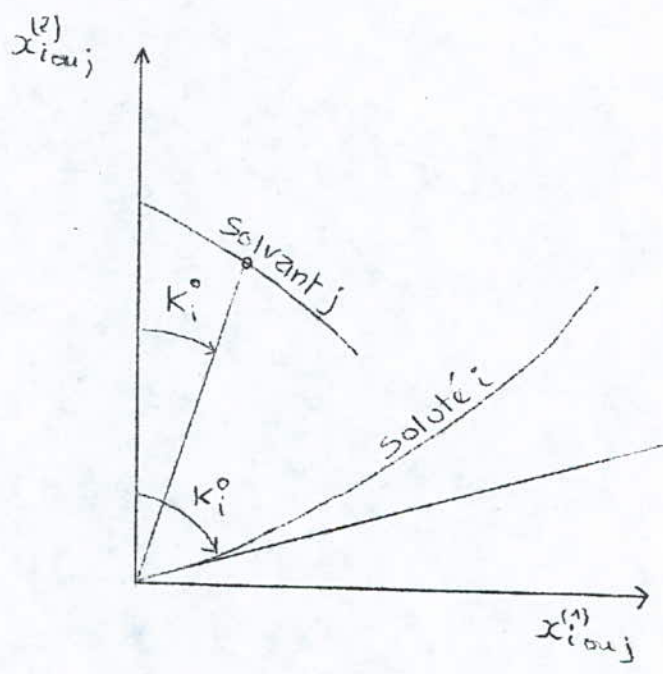


Fig 3 Courbe de distribution et constantes d'équilibre initiale

On résout ce système d'équations et on trouve les valeurs corrigées des débits de l'extrait et du raffinat au niveau de chaque étage j , puis on normalise les valeurs de $x_{ij}^{(k)}$ en les divisant par $S_j^{(k)}$ et en utilisant le modèle NRTL, on calcule les compositions des phases en équilibre et on en déduit de nouvelles valeurs de K_{ij} et on vérifie si ces dernières ont peu varié entre deux itérations successives, si oui, on arrête le calcul, si non, on recommence de nouveau le calcul à partir de (76) .

On trouve alors: $x_m = d'm$
 et on trouve les autres valeurs de x_j en appliquant la relation:

DRUCE et AL en 1953 [35] et d'autres chercheurs tels que LAPIDUS en 1962 [25], VAHAGA en 1962 [1], WANG et HENKE en 1966 [50], ont utilisé la méthode de THOMAS [25] caractérisée par sa rapidité et sa facilité de programmation, BOSTON et SULLIVAN [22] ont présenté une méthode de THOMAS modifiée, en 1972, et qui n'est utilisée que dans certaines circonstances et nécessite un temps très long de calcul.

L'utilisation de la méthode du calcul matriciel et de la résolution de la matrice tridiagonale a été appliquée dans la résolution des bilans de matière dans le calcul de distillation et d'extraction.

1.10.2. Méthode des moindres carrés : [8] [9] [10]

La méthode des moindres carrés consiste à trouver le jeu de paramètres du modèle qui rend minimale la somme des carrés des écarts entre valeurs mesurées et valeurs calculées, partant d'une donnée expérimentale on choisit d'abord les variables indépendantes et les variables liées, la minimisation se fait sur les variables liées.

Soit SQ la fonction à minimiser:

$$SQ = \sum_i \pi_i \sum_j \rho_j (y_{i,j}^{cal} - y_{i,j}^{exp})^2 \quad (86)$$

π_i : coefficient de pondération disponible dans la littérature, généralement égal à 1, il permet de tenir compte de la nature des variables y_i ainsi que les unités choisies pour chacune d'elles

ρ_j : coefficient de pondération caractéristique des variables liées, il permet de substituer dans la somme SQ des écarts en valeur relative à des écarts en valeur absolue, en prenant :

$$\rho_j = \frac{1}{(y_{i,j}^{exp})^2}$$

y_{ij}^{cal} : variable liée calculée

y_{ij}^{exp} : variable liée expérimentale

A chaque valeur de y_{ij}^{exp} on fait correspondre la valeur calculée à l'aide du modèle $y_{ij}^{cal}(C_1, C_2, \dots, C_p)$, et l'écart entre les valeurs calculées et mesurées $y_{ij}^{cal} - y_{ij}^{exp}$

La fonction SQ est une fonction non linéaire des paramètres C_i par l'intermédiaire des variables calculées y_{ij}^{cal} , les valeurs des paramètres qui donnent à SQ sa valeur minimale satisfont le système d'équations :

$$\left(\frac{\partial SQ}{\partial C_i} \right)_{C_j \neq i} = 0 \quad \text{avec } i = 1, \dots, p \quad (87)$$

Ce système a autant d'équations qu'on désire obtenir de paramètres, la minimalisation ne se fait généralement pas sur tous les paramètres du modèle.

Le système (87) ne peut être résolu directement et on doit employer une méthode itérative.

On note que ce système serait linéaire si les $y_{ij}^{cal}(C_1, \dots, C_p)$ étaient des fonctions linéaires des C_i .

Cette méthode est appliquée soit aux données des mélanges binaires, soit à celles des équilibres liquide-liquide ternaires.

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur binaire quatre variables sont mesurables : les fractions molaires liquide X_i , vapeur Y_i , la température T et la pression P, on choisit deux des variables mesurées comme variables indépendantes X_i et T, et comme variables liées Y_i et P, pour les équilibres liquide-liquide les variables liées sont : X_1' et X_1'' , la variable indépendante est la température T, pour les chaleurs de mélange : la variable liée est l'enthalpie h^M , les variables indépendantes sont X_i et T, pour le coefficient d'activité à dilution infinie : les variables liées sont γ_{12}^∞ et γ_{21}^∞ , la variable indépendante est la température T.

L'application de cette méthode pour la détermination des paramètres du modèle se fait comme suit :

les données sont d'abord regroupées selon leur nature :

équilibres liquide-vapeur, équilibres liquide-liquide, coefficient d'activité à dilution infinie, et enthalpie de mélange.

On obtient des valeurs calculées des variables liées, la pression P et la fraction molaire de la phase vapeur en résolvant les équations suivantes :

$$P \cdot y_1 \cdot \Psi_1(P, y_1) = \delta_1(T, x_1) \cdot x_1 F_1^{\text{OL}*}(T) \cdot \exp\left(\frac{P \cdot v_1^{\text{OL}}}{RT}\right) \quad (88)$$

$$P \cdot y_2 \cdot \Psi_2(P, y_2) = \delta_2(T, x_2) \cdot x_2 F_2^{\text{OL}*}(T) \exp\left(\frac{P \cdot v_2^{\text{OL}}}{RT}\right) \quad (89)$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (90)$$

Pour les équilibres liquide-liquide des variables liées sont calculées par la résolution du système d'équations :

$$x_1' \cdot \delta_1(T, x_1') = \delta_2(T, x_1'') \cdot x_1'' \quad (91)$$

$$(1-x_1') \cdot \delta_2(T, x_1') = \delta_1(T, x_1'') (1-x_1'') \quad (92)$$

Les coefficients d'activité à dilution infinie sont calculés en fonction de la variable indépendante (température T) par la formule suivante :

$$\ln \delta_{ij} = \ln \left(\lim_{x_i \rightarrow 0} \delta_i \right) = \frac{1}{RT} \frac{dg^E}{dx_i} = \tau_{ji} + \tau_{ij} \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (93)$$

Les enthalpies des mélanges sont calculées en fonction des variables indépendantes (température et fraction molaire) par la formule (51)

Dans le programme NRTL_B l'expression adaptée pour la somme des carrés des écarts entre grandeurs mesurées et calculées SQ:

$$\begin{aligned}
SQ(C_{12}^C, C_{21}^C, \alpha_{12}^C, C_{12}^T, C_{21}^T, \alpha_{12}^T) &= \pi_1 \sum (100)^2 (y_1^0 - y_1^{ex})^2 \\
&+ \pi_2 \sum \left(\frac{100}{P^{ex}}\right)^2 (P^C - P^{ex})^2 + \pi_3 \sum (100)^2 (x_1^{1C} - x_1^{1ex})^2 \\
&+ \pi_3 \sum (100)^2 (x_1^{1C} - x_1^{1ex})^2 + \pi_4 \sum \left(\frac{10}{\gamma_{12}^{ex}}\right)^2 (\gamma_{12}^{exC} - \gamma_{12}^{ex})^2 \\
&+ \pi_4 \sum \left(\frac{10}{\gamma_{21}^{ex}}\right)^2 (\gamma_{21}^{exC} - \gamma_{21}^{ex})^2 \\
&+ \pi_5 \sum \left(\frac{1}{5}\right)^2 (h^{1C} - h^{1ex})^2
\end{aligned}$$

La fonction SQ dépend des six paramètres du modèle par l'intermédiaire des valeurs calculées des variables liées.

Pour les mélanges liquide-liquide ternaires, le calcul des paramètres est basé sur la minimalisation de la fonction S qui est la somme des carrés des écarts à l'équilibre thermodynamique calculée à partir des paramètres du modèle et des valeurs expérimentales des compositions des phases en équilibre

$$S = \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^3 (F_{ij}^C - F_{ij}^{ex})^2$$

$$F_{ij}^C = \ln(\gamma_i^{(j)} x_i^{(j)}) - Lw(\gamma_i^{(j)} x_i^{(j)})$$

i : est le constituant

j : le point expérimental
considéré

La fonction Q : somme des carrés des écarts entre valeurs calculées et

expérimentales des concentrations liées (programme FLLTX)

$$Q = \sum \left(\beta_1 \left[(x_1^c)^e - (x_1^c)^{exp} \right]^2 + \beta_2 \left[(x_2^c)^e - (x_2^c)^{exp} \right]^2 + \beta_3 \left[(x_1^e)^c - (x_1^e)^{exp} \right]^2 \right)$$

Les fonctions SQ, S et Q dépendent des six paramètres du modèle par l'intermédiaire des valeurs calculées des variables liées, on fixe à priori la valeur de certains paramètres selon les données utilisées.

Pour la résolution des systèmes d'équations non linéaires on utilise la méthode de NEWTON.

1.10.3. Méthode de NEWTON : [10] [13]

La méthode de NEWTON consiste à remplacer les systèmes d'équations non linéaires par un système équivalent au voisinage d'un jeu initial de paramètre C_i^0 ($i = 1, \dots, p$), en développant $y_{eJ}^c(C_i)$ au voisinage de C_i^0 on a :

$$y_{eJ}^c(C_i) = y_{eJ}^c(C_i^0) + \sum_c \Delta C_i \left(\frac{\partial y_{eJ}^c}{\partial C_i} \right)_{C_k \neq i} \quad (94)$$

avec $\Delta C_i = C_i - C_i^0$

où la dérivée partielle $\left(\frac{\partial y_{eJ}^c}{\partial C_i} \right)_{C_k \neq i}$ est prise pour les valeurs initiales C_i^0 des paramètres.

en remplaçant l'équation (94) dans l'équation (86) on aboutit à

$$SQ = \sum_e \pi_e \sum_J \beta_J \left[y_{eJ}^c(C_i^0) - y_{eJ}^{exp} + \sum_c \Delta C_i \left(\frac{\partial y_{eJ}^c}{\partial C_i} \right)_{C_k \neq i} \right]^2$$

en remplaçant l'équation précédente dans l'équation (87) on obtient un système linéaire où les inconnues sont les incréments des paramètres (ΔC_i) , qui s'écrit de la forme suivante:

$$\sum_i A_{ik} \Delta C_i = B_k \quad \text{avec } (k = 1, \dots, p)$$

$$\text{avec } A_{ik} = \sum_p \pi_p \sum_j \beta_j \left(\frac{\partial y_{pj}^c}{\partial c_i} \right) \left(\frac{\partial y_{pj}^c}{\partial c_k} \right) \quad (96)$$

$$B_k = \sum_p \pi_p \sum_j \beta_j \left(\frac{\partial y_{pj}^c}{\partial c_k} \right) (y_{pj}^c(c_i) - y_{pj}^{\text{exp}}) \quad (97)$$

la résolution du système linéaire (95) par inversion des matrices donne les incréments Δc_i à adjoindre aux paramètres c_i^0 initiaux de manière à définir un nouveau jeu de paramètres, on génère ainsi un processus convergent vers les solutions du système $SQ = 0$ à condition de prendre des précautions décrites ci-dessous.

1.10.4. Etude de la convergence : [35] [36]

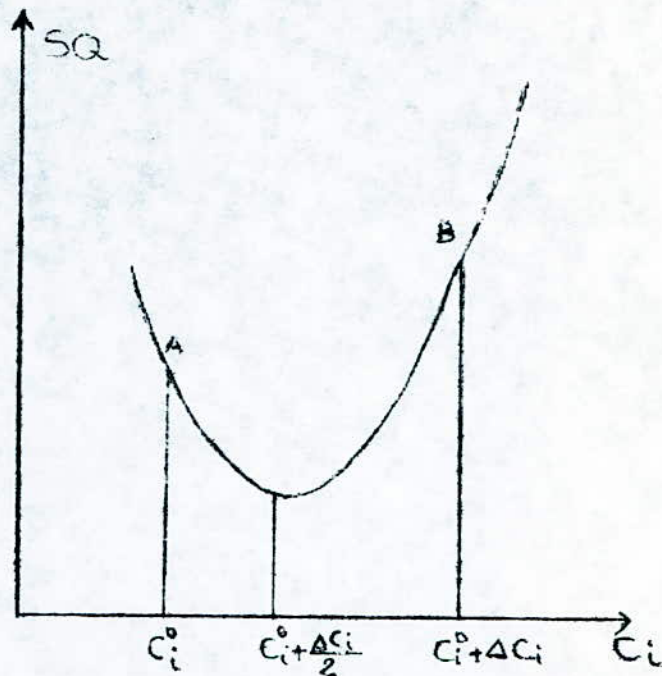
* Sous-relaxation :

Pour obtenir une convergence sûre on utilise une méthode qui consiste à multiplier les incréments Δc_i par un nombre λ inférieur à l'unité, ainsi les valeurs nouvelles des c_i pour initier une nouvelle itération sont $c_i^0 + \lambda \Delta c_i$ qui serviront pour le calcul de la fonction SQ à minimaliser.

On applique la sous-relaxation dans deux cas.

- Sous-relaxation mathématique:

Il est possible à cause de la non linéarité de la fonction SQ que les valeurs trouvées de Δc_i soient telles que $SQ(c_i^0)$ est inférieur à $SQ(c_i^0 + \Delta c_i)$, dans ce cas il y a lieu de multiplier Δc_i par un coefficient de sous-relaxation mathématique λ inférieur à l'unité de manière à ce que $SQ(c_i^0)$ soit supérieure à $SQ(c_i^0 + \lambda \Delta c_i)$, si cette dernière condition n'est pas satisfaite on multiplie une nouvelle fois par le même coefficient λ jusqu'à ce que $SQ(c_i^0 + \lambda^N \Delta c_i)$ soit inférieure à $SQ(c_i^0)$



- Sous-relaxation mathématique avec $\lambda = 0.5$

- Sous-relaxation physique :

Les paramètres ont un domaine de variation limité, ainsi les α_{ij} sont positifs à cause de leur signification, même dans le modèle. On peut aussi limiter le domaine de variation des autres paramètres pour éviter des solutions sans signification physique.

Si $C_i^0 + \Delta C_i$ sort du domaine choisi de variation, on applique la méthode de sous-relaxation jusqu'à ce que les valeurs $(C_i^0 + \lambda^m \Delta C_i)$ soient rentrées dans le domaine fixé (ce qui suppose toutefois que les C_i^0 initiaux soient bien dans ce domaine).

- Arrêt des itérations :

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

1°/ la quantité SQ varie de moins d'un dix -
millième entre deux itérations.

2°/ les incréments des paramètres sont inférieurs
à la précision attendue sur les valeurs de ces paramètres.

3°/ le nombre de sous-relaxations, *é.à.d*
l'exposant n dans la valeur des nouveaux paramètres $C_i^0 + \lambda^n \Delta C_i$,
est trop grand. On arrête alors le calcul en sachant que le jeu de
paramètres trouvé n'est pas l'optimum mathématique, l'examen des résultats
permet de savoir quel type de sous-relaxation a joué et donc la
signification physique de ce résultat.

4°/ le nombre d'itérations dépasse une limite
fixée à l'avance.

CHAPITRE 2

CONCEPTION

DU

LOGICIEL

2. CONCEPTION DU LOGICIEL

2.1. DEFINITION : [21] [40]

"C'est ce qui donne la logique à la machine " : ainsi a été défini le terme "logiciel", plus connu avant sous l'appellation de "software", qui a été difficilement accepté au début de son invention (en 1971 par le président de la commission française de la terminologie de l'informatique) et il faudra attendre deux années, c.à.d en 1973, pour le voir s'imposer par arrêté et devenir une évidence de nos temps.

Un logiciel est une application bien déterminée dans un domaine précis.

2.2. PARTIE CONCEPTION : [35] [36] [38]

Ce logiciel consiste à faire un calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide et leurs applications à la distillation et à l'extraction.

Il consiste aussi en une technique pour le calcul des équilibres des phases pour un mélange à plusieurs constituants à partir seulement des données des corps purs et d'autres propriétés physico-chimiques et ceci pour éviter de faire des expériences qui sont longues, coûteuses et nécessitant une grande patience.

Les techniques détaillées dans ce logiciel ont été établies à partir de bases thermodynamiques solides élaborées par plusieurs auteurs après de longues recherches et expériences.

La méthode proposée dans ce logiciel n'est valable qu'aux basses pressions et aux pressions modérées.

Les méthodes de calcul des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide sont basées sur un modèle particulier de la phase vapeur qui est l'équation d'état de VIRIEL, plus précisément l'équation d'état de VIRIEL développement en pression tronquée au second terme basée sur le second coefficient de VIRIEL B^N , et pour la phase liquide le modèle NRTL (NOW RANDOM TWO LIQUIDS) c.à.d pas de hasard pour deux liquides, ce modèle est basé sur le concept de la fraction molaire locale et permet

de calculer le coefficient d'activité à partir de l'équation de l'enthalpie libre d'excès.

Ce logiciel comporte aussi une partie qui consiste à appliquer le calcul d'équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide à la distillation et à l'extraction pour permettre la connaissance de la composition des divers constituants du mélange au niveau de chaque plateau d'une colonne de distillation et au niveau de chaque étage d'une série d'extracteurs, ceci va permettre la connaissance des compositions des différents soutirages qu'on effectue sur la colonne de distillation et sur l'extracteur à plusieurs étages, et dans le cas où on veut avoir un constituant en grande quantité, ceci permet de prévoir à quel niveau de la colonne on doit effectuer un soutirage, ou à quel étage de l'extracteur.

Ce calcul permet aussi de connaître la pression et la température au niveau de chaque plateau de la colonne de distillation avant sa réalisation, et de même pour la colonne d'extraction.

Ce logiciel comporte six programmes: NRTLDB, ELV, R9NRTL, FLLTX, DISTIL et EXTRACT.

2.2.1 Programme NRTLDB : [35]

Comme son nom l'indique ce programme permet de calculer les équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur pour un mélange binaire en utilisant le modèle NRTL.

Ce programme a pour objet de déterminer les paramètres du modèle utilisé pour un système binaire par la méthode des moindres carrés appliquée à toute information expérimentale disponible: équilibre liquide-vapeur, équilibre liquide-liquide, coefficient d'activité à dilution infinie et chaleur du mélange.

Pour plus de détails voir [38], on présente ici que l'organigramme principal (voir annexe 1).

2.2.2. Programme ELV : [35]

Ce programme calcule les équilibres liquide-vapeur des mélanges à plusieurs constituants dans des conditions données et connaissant l'ensemble des paramètres du modèle.

Le calcul des équilibres liquide-vapeur est très souvent utilisé par les ingénieurs pour l'étude des procédés de séparation. Les applications les plus courantes sont les calculs de points d'ébullition, de rosée, et de vaporisation partielle de mélanges dans diverses conditions, ainsi le modèle NRTL permet la prédiction des équilibres liquide-vapeur à pression modérée des systèmes à multiples constituants.

Pour plus de détails voir 36

L'organigramme du programme **ELV** est donné dans l'annexe 2

2.2.3 Programme R9NRTL :

Ce programme permet de déterminer les paramètres du modèle NRTL dans le cas des équilibres liquide-liquide des mélanges ternaires où le calcul de ses paramètres est basé sur la minimalisation de la fonction S : somme des carrés des écarts à l'équilibre thermodynamique calculé à partir des paramètres du modèle et des valeurs expérimentales des compositions des phases en équilibre.

La fonction S est la somme des carrés des différences d'activité donnée par l'équation

L'organigramme du programme R9NRTL est donné dans l'annexe 3

2.2.4 Programme FLLTX :

Dans ce programme 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, la méthode de calcul est celle décrite au chapitre 1.10.

On choisit comme variables indépendantes la température et la fraction molaire du soluté dans l'une des phases en équilibre, $x_2^{(2)}$ par exemple. La résolution du système des trois équations d'équilibre et des deux équations reliant les fractions molaires:

$$\gamma_1^{(1)} x_1^{(1)} = \gamma_1^{(2)} x_1^{(2)} \quad i = 1, 2, 3$$

$$x_1^{(1)} + x_2^{(1)} + x_3^{(1)} = 1$$

$$x_1^{(2)} + x_2^{(2)} + x_3^{(2)} = 1$$

Il permet de calculer toutes les fractions molaires pour des valeurs fixées des paramètres du modèle.

Donc ce programme permet de déterminer les paramètres NRTL à partir des données liquide-liquide ternaires par minimalisation de la somme des carrés des écarts entre fractions molaires mesurées et calculées.

L'organigramme du programme FLLTX est donné dans l'annexe 4

2.2.5 Programme DISTIL :

Ce programme permet le calcul des colonnes de distillation à plusieurs alimentations et soutirages par les méthodes décrites dans le chapitre 1.9 reposant sur l'utilisation du calcul matriciel.

Les paramètres du modèle calculés par les programmes NRTL, R9NRTL, et FLLTX sont supposés connus et servent pour obtenir les équilibres entre phases.

Le programme DISTIL comporte un programme principal qui fait appel à sept sous-programmes (voir schéma bloc DISTIL)

* Programme principal :

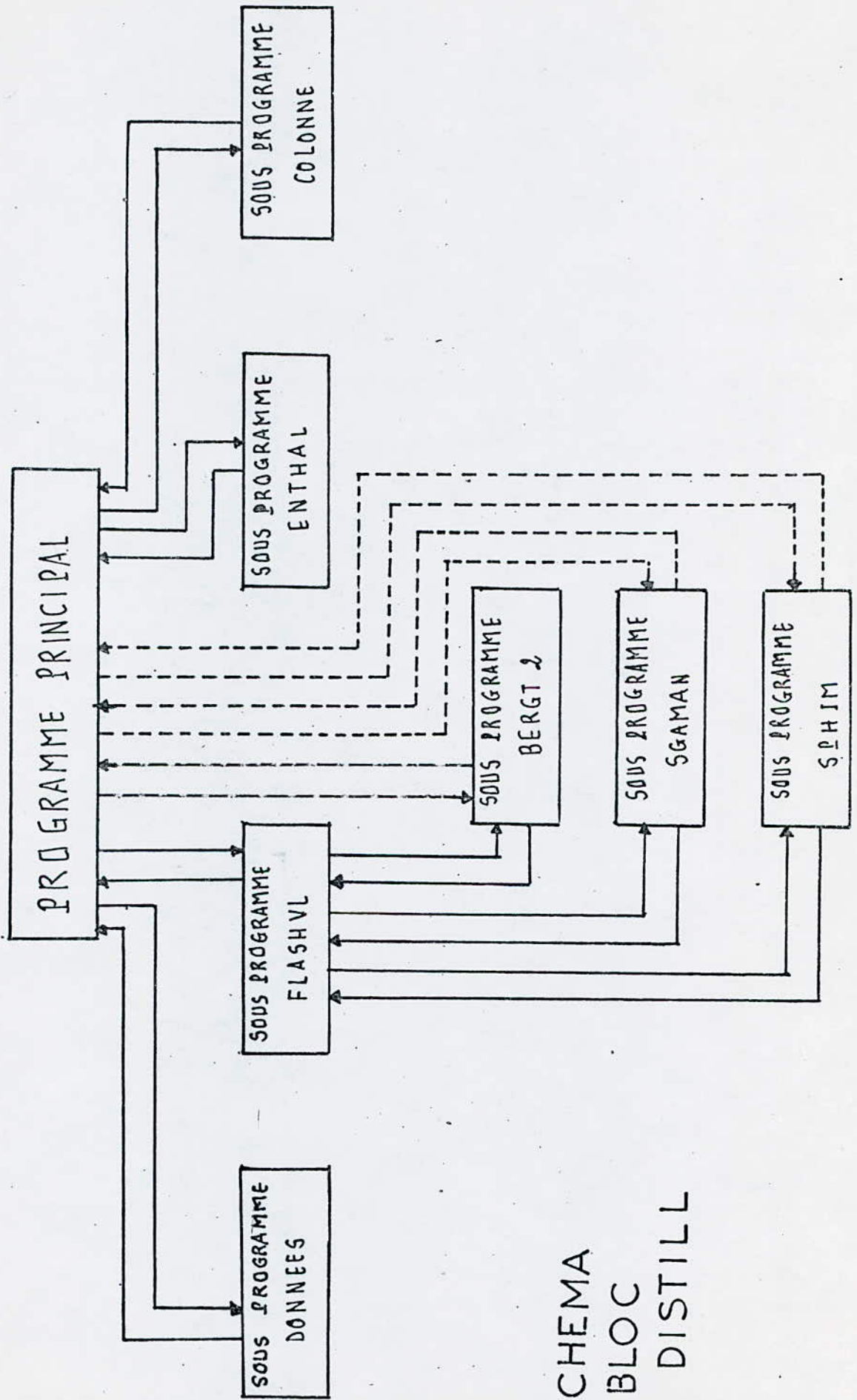
Ce programme fait appel au sous-programme DONNEES pour lire les données des corps purs et les paramètres du modèle NRTL.

Dans ce programme on introduit les conditions de la distillation, on effectue une lecture des alimentations et un calcul de l'état d'alimentation.

Cas où l'alimentation est à son point de bulle ou à son point de rosée, ou une alimentation partiellement vaporisée le programme principal fait appel au sous-programme FLASHVL, dans le cas où la charge est liquide en dessous de son point d'ébullition il fait appel directement aux trois sous-programmes respectivement BFRGT2, SPHIM, et SGAMAN.

Pour le calcul de l'enthalpie de l'alimentation le programme principal fait appel au sous-programme ENTHAL.

Après lecture des soutirages liquide et vapeur, des quantités de chaleur retirées ou apportées, on effectue une résolution de bilan de matière en faisant appel au sous-programme COLONNE.



SCHEMA
BLOC
DISTILL

Ce programme permet aussi de calculer la quantité de chaleur retirée au condenseur et apportée au rebouilleur.

* Sous-Programme DONNEES :

Ce sous-programme permet de calculer les propriétés physiques des corps purs utilisées pour le calcul du deuxième coefficient du VIRIEL de la phase vapeur, et il fournit également les coefficients de l'équation de tension de vapeur et les coefficients qui permettent le calcul de l'enthalpie molaire des corps purs à l'état de gaz parfaits en utilisant l'équation de RIHANI

$$h_i^*(T) = C_1^* T + \frac{10^{-2}}{2} C_2^* T^2 + \frac{10^{-4}}{3} C_3^* T^3 + \frac{10^{-6}}{4} C_4^* T^4 + C_5^* T^5 + h_0^*$$

Ce sous-programme DONNEES donne les coefficients de l'équation NRTL (C_{ij} , C_{ji} , α_{ij}), il permet aussi de calculer les constantes de l'équation donnant le volume liquide molaire à la température T

$$V = a + bT + cT^2$$

* Sous-Programme DFRGT2 :

Ce sous-programme calcule les propriétés des corps purs et des mélanges ne dépendant que de la température qui sont les deuxièmes coefficients du VIRIEL B_{ij} et leurs dérivées par rapport à leurs températures. Il permet de calculer les tensions de vapeur en utilisant des corrélations qui dépendent des valeurs prises par les coefficients donnés dans le sous-programme DONNEES, on a généralement six coefficients P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 , P_6

Pour $P_6 \geq 1000$ on utilise l'équation d'ANTOINE

$$\text{Log}_{10} P^s (\text{mmHg}) = P_1 - \frac{P_2}{(P_3 - 273,15) + T}$$

Pour $P^S < 999$ on utilise l'équation de REIDEL

$$\ln P^S (\text{mmHg}) = P_1 + \frac{P_2}{P_3 + T} + P_4 T + P_5 T^2 + P_6 \ln T$$

Pour $P_1 = 0$ on utilise l'équation de PITZER

Ce sous-programme calcule aussi les dérivées de la tension de vapeur par rapport à la température, et il calcule aussi pour chaque constituant le coefficient de fugacité en phase gazeuse ψ_i^S sous la pression de saturation, comme il calcule :

le volume molaire liquide

la fugacité de référence sous pression nulle

la correction de POYNTING

$$\text{POYNTING} = e^{P^{VOL}/RT}$$

sans

dimension.

les coefficients $\tau_{ij}, \tau_{ji}, \alpha_{ij}, G_{ij}$ et leurs dérivées par rapport à la température.

$$\tau_{ij} = C_{ij}/RT$$

sans dimension

$$G_{ij} = e^{\left(-\frac{\alpha_{ij} C_{ij}}{RT}\right)}$$

sans dimension

* Sous-Programme SPHIM :

Ce sous-programme calcule le coefficient de fugacité ψ_i d'après la formule (12)

* Sous-Programme SGAMAN :

Ce sous-programme calcule le coefficient d'activité de tous les constituants du mélange en utilisant l'équation (50) établie à partir du modèle NRTL

* Sous-Programme FLASHVL :

Ce sous-programme calcule les états d'alimentation ainsi que la température de l'alimentation quel que soit son état à son point de

bulle, à son point de rosée ou partiellement vaporisée, pour cela il fait appel aux sous-programmes BFRGT2, SGAMAN, et SPHIM respectivement, pour calculer la constante d'équilibre

$$K_{ij} = \frac{\gamma_i f_i^{OL} \cdot e^{v_i^{OL} P / RT}}{\psi_i P}$$

Pour permettre de calculer la fraction molaire en phase vapeur

$$y_{ij} = K_{ij} x_{ij}$$

* Sous-Programme COLONNE :

Ce sous-programme est utilisé pour la résolution de la matrice tridiagonale des bilans de matière partiels en utilisant la méthode de GAUSS.

* Sous-Programme ENTHAL :

Ce sous-programme calcule les enthalpies molaires des phases liquides et vapeurs en portant des enthalpies idéales de chaque constituant à la température T en utilisant les formules (57) et (58) . L'organigramme du programme DISTIL est donné dans l'annexe.5

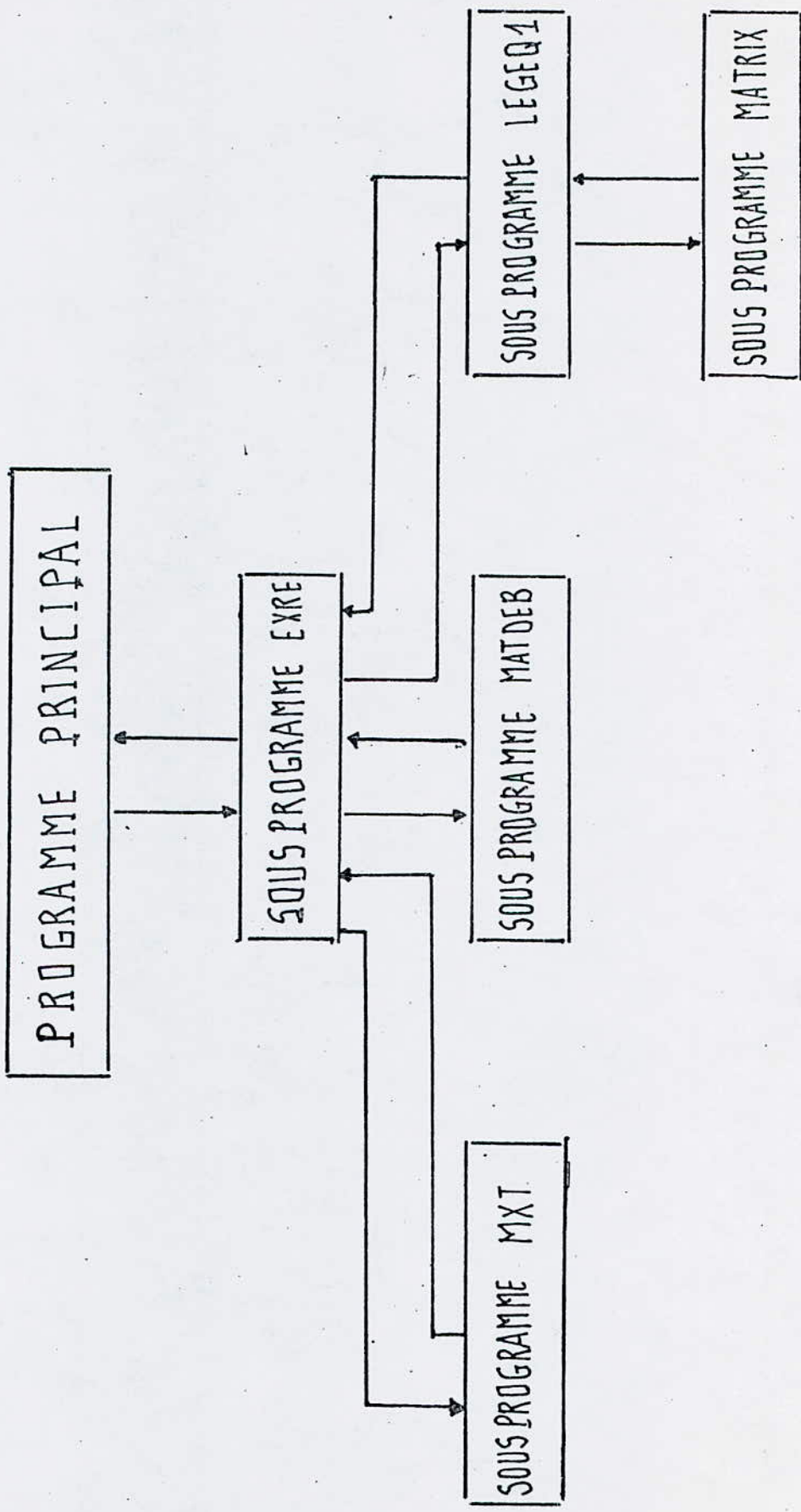
2.2.6. Programme EXTRACT : [35]

Ce programme permet le calcul des colonnes d'extraction à plusieurs étages par la méthode décrite dans le chapitre 9.4 reposant sur l'utilisation du calcul matriciel.

Ce programme comporte un programme principal qui fait appel à cinq sous-programmes (voir schéma bloc EXTRACT).

* Programme principal :

Ce programme permet la lecture des paramètres du modèle NRTL qui permettent le calcul d'équilibres et les constantes d'équilibre et le nombre d'étages m et toutes les alimentations avec leurs compositions. Il permet aussi la lecture des constantes d'équilibre K_i^0 hypothèse qu'on utilise dans la première itération puis il fait appel au



SCHEMA BLOC EXTRACT

sous-programme EXRE,

* Sous- Programme EXRE :

Ce sous-programme permet l'initialisation du profil des débits E_j et R_j et des rapports $K_i = \frac{X_{ij}}{Y_{ij}}$ voir (81) .
Il fait appel au sous-programme MXT pour la résolution des bilans de matière globaux et au sous-programme MATDEB .

Ce sous-programme calcule aussi les compositions des phases en équilibre à chaque étage ,pour cela il fait appel au sous-programme LIGEQ1.

* Sous - Programme MXT :

Ce sous-programme résout le bilan matière de chaque constituant par la méthode de la matrice tridiagonale en utilisant la méthode de GAUSS.

* Sous - Programme MATDEB :

Ce sous-programme résout le bilan de matière globale en utilisant la méthode de GAUSS.

* Sous - Programme LIGEQ1 :

Ce sous-programme calcule les logarithmes des activités de chaque constituant dans chaque phase et il effectue aussi ces calculs et des tests sur la fonction F définie comme étant la différence du logarithme d'activité de chaque constituant dans les deux phases(extrait et raffinat).

Ce sous-programme calcule les dérivées des fonctions F par rapport aux concentrations des phases et les coefficients permettant de trouver les incréments des variables dans la méthode de NEWTON

Dans ce sous-programme on effectue une sous-relaxation physique pour maintenir les fractions molaires dans l'intervalle $[0 , 1]$.

Ce sous-programme comporte un test de proximité de point critique.

* Sous - Programme MATRIX :

Ce sous-programme résout le système (95) où dans ce cas $\Delta C_i = \Delta X_{ij}$
L'organigramme du programme EXTRACT est donné dans l'annexe. 6

CHAPITRE 3

RÉALISATION

DU

LOGICIEL

3. REALISATION DU LOGICIEL

3.1. INTRODUCTION :

Dans cette partie nous avons réalisé le logiciel conçu précédemment, pour cela nous nous sommes appuyés sur les travaux ainsi établis par les projets de fin d'études précédents [36] [38].

Nous avons alors transformé et modifié les programmes NRTL, ELV, FLLTX et R9NRTL de telle façon à les rendre conversationnels c.à.d avoir un langage entre l'ordinateur et le manipulateur; puis on a ajouté à ces programmes deux autres, qui sont une application du calcul des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide à la distillation et à l'extraction, DISTIL et EXTRACT respectivement.

3.2. REALISATION DU MENU :

Nous avons réalisé un programme permettant de commander d'une façon directe les six programmes. La réalisation de ce programme a été faite en utilisant un langage propre à la machine appelée D.C.L. (DIGITAL COMMAND LANGUAGE : langage de commande digital), et on a utilisé des commandes permettant de rendre ce programme auto-exécutable, et avoir une bonne représentation sur écran et pour faciliter au manipulateur d'introduire les données nécessaires pour à l'exécution de l'un de ces six programmes à partir du clavier et sans faire appel à ces programmes (voir listing n°1).

3.3. EXPLOITATION DU LOGICIEL :

En allumant le micro ordinateur l'utilisateur se trouve en face d'un menu comportant un résumé concernant l'utilité de ce logiciel et une instruction " PRESS RETURN TO CONTINU ", en tapant sur la touche "RETURN" l'utilisateur obtiendra les noms des divers programmes qui existent dans ce logiciel et un résumé sur le rôle et la fonction de chacun d'eux. En tapant une autre fois sur la touche "RETURN" il obtient une autre instruction lui demandant le nom du programme qu'il désire exécuter.

Dans le cas où l'utilisateur veut effectuer un calcul des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide et les appliquer à la distillation et à

l'extraction ,doit se munir seulement des propriétés physico-chimiques des corps purs(propriétés critiques, facteur acentrique,moment dipolaire... etc), et des paramètres du modèle NRTL . Pour le calcul de ces derniers(C_{ij} , C_{ji} , α_{ij}) il fait appel au programme NRTLb.

On note que ces paramètres d'interaction sont toujours valables même si les constituants i et j sont en présence avec d'autres constituants. Connaissant ces paramètres,l'utilisateur peut effectuer un calcul des équilibres liquide-vapeur en faisant entrer le nom du programme permettant d'effectuer ce calcul qui est le programme ELW, c.à.d calculer la composition des divers constituants dans le mélange dans les deux phases en équilibre.

Dans le cas où on est en présence d'un mélange liquide à trois constituants l'utilisateur fait le choix entre les deux programmes R9NRTL et FLLTX .

La connaissance de l'ensemble des paramètres NRTL va permettre à l'utilisateur d'appliquer le calcul des équilibres à la distillation et à l'extraction .Pour cela il doit être en possession en plus des données citées précédemment ,des conditions opératoires de ces deux opérations unitaires(pression de la colonne,nombre de plateaux de la colonne,nombre d'étages de l'extracteur... etc) .

Après avoir introduit le nom du programme l'utilisateur doit faire entrer un nom d'un fichier résultat dans lequel tous les résultats de calcul seront reportés et enregistrés.

A la fin de l'exécution du programme choisi l'utilisateur peut faire appel au fichier de résultat en utilisant l'instruction "EDIT":
EDIT "Nom du fichier résultat " . DAT, pour récupérer les différents résultats de calcul .

3.4. APPLICATION DES PROGRAMMES :

3.4.1. Applications des programmes NRTLb,ELV,R9NRTL et FLLTX :

Pour l'application des programmes NRTLb,ELV,R9NRTL et FLLTX voir les projets donnés par la référence [36] et [38] .

3.4.2. Application du programme DISTIL :

On a appliqué le programme DISTIL pour le mélange ternaire BENZENE - CYCLOHEXANE -TOLUENE dans le but de la séparation du système BENZENE - TOLUENE .

Après avoir introduit les données des corps purs et les paramètres NRTL, on a effectué une lecture des conditions de la distillation :

- colonne de distillation de 15 plateaux
- état de condenseur, ICOND = 0: condenseur total
- pression de condenseur : PCOND = 1 atm
- température de condenseur : TCOND = 350 K
- pression au niveau du premier étage : PD = 1,2 atm
- perte de charge entre deux plateaux successifs:DP=0,0166
- nombre d'itérations maximum: ITMAX= 40
- état d'alimentation: IALIM = - 1:charge à son point de bulle
- débit d'alimentation:f(NA)= 100 mole/h
- numéro d'étage d'alimentation : NA = 8

Remarque:

Dans ce programme on a utilisé une instruction de telle façon à imprimer seulement l'itération 0 et 39 : IMP = 39

Voir listing n° 3

* Calcul de la température d'ébullition de l'alimentation :

On a effectué le calcul du point de bulle de l'alimentation (FLASHV), on a trouvé $T_F(8)=371,910$ K , ensuite on a supposé que la température au niveau de chaque plateau est égale à celle de l'alimentation ; ceci va nous permettre de calculer la constante d'équilibre au niveau de chaque plateau d'où l'obtention de la composition dans les deux phases en équilibre au niveau de chaque plateau puis il calcule la valeur de DT (J) définie par :

$$DT(J) = (T(J) - TO(J))$$

J : numéro du plateau

T(J) et TO(J) : valeurs de température de J entre deux valeurs successives

Puis on calcule la valeur de DELTA

$$\text{DELTA} = \frac{\sum_{j=1}^N \frac{\text{DT}(j)^2}{N}}{\quad} \quad \text{dans ce cas } N = 15$$

* Interprétation des résultats :

- pour l'itération 0 : on remarque que pour l'étage $J = 1$
 $SY(1) = 1,4903$; et que pour $J = 15$ $SX(15) = 1,1248$
 et que la valeur de DELTA est égale à 138287,7 alors que dans
 notre programme on s'est imposé les conditions suivantes

$$\text{DELTA} \leq 10^{-3}$$

$SX(J) - 1$ et $SY(J) - 1$ inférieures toutes les
 deux à 10^{-5} respectivement .

On remarque bien que les résultats de cette itération ne vérifient pas
 les conditions imposées voir listing n° 4

- pour l'itération 39 : on remarque que $SX(J)$ et $SY(J)$ au niveau
 de chaque plateau sont égales à 1 et que la valeur de DELTA
 est égale à $1,546 \cdot 10^{-8}$, ce qui prouve bien que les conditions
 imposées sont vérifiées; donc les valeurs obtenues des
 compositions des constituants et des débits de deux phases au
 niveau de chaque plateau sont les bons résultats.

3.4.3 Application du programme EXTRACT :

On a appliqué le programme EXTRACT pour le mélange CYCLOHEXANE-
 BENZENE - ISO-OCTANE - FURFUROL dont le but est la séparation du système
 BENZENE-CYCLOHEXANE après avoir introduit les paramètres NRTL et les
 conditions opératoires (débit des alimentations au niveau de chaque étage
 et leurs compositions et constante d'équilibre hypothèse de chaque
 constituant qui est supposée la même dans chaque étage). On résout le
 bilan de matière différentiel dans chaque étage pour obtenir la composition
 de chaque constituant dans les deux phases et on calcule $SX(J)$ et $SY(J)$
 au niveau de chaque étage, ceci va nous permettre de trouver l'erreur
 moyenne définie par :

$$\text{ERR} = \frac{\left| \sum_j SX(j) - 1 \right|}{N}$$

Le calcul itératif commence dans le cas où ERR est supérieure à la précision donnée. On recommence le calcul itératif jusqu'à convergence.

Puis on effectue un test sur la différence des logarithmes des activités de chaque constituant dans les deux phases. Si le test est vérifié on effectue un autre test pour les constantes d'équilibre en comparant la valeur absolue de $1 - \frac{K_i}{K_i}$ avec une certaine précision.

Ainsi on obtient après 26 itérations une valeur de l'erreur moyenne égale à 0,001631 et les valeurs des compositions des constituants et des débits des extraits et des raffinats dans chaque étage voir listing 8° 6 .

CONCLUSION

GENERALE

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

L'objectif de notre travail consistait à un calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide et leurs application a la distillation et à l'extraction .

Ce modeste travail nous a montré l'importance de l'application du modèle NRTL au calcul des équilibres des phases et à la prédiction des enthalpies de mélange, et l'importance des calculs des équilibres dans les opérations de séparation (distillation et extraction) .

Ce travail a aboutit à la conception et à la réalisation d'un logiciel en vue d'enrichir le potentiel scientifique du département de genie chimique et de l'utiliser efficacement par une personne qui fait des études approfondies .

Nous avons essayé de mener à bien notre tâche de metre à la disposition des étudiants et du département une variété de problèmes de calcul des équilibres des phases et des colonnes de distillation et des batteries d'extracteur traités sur ordinateur et qui nécessitent une bonne résolution et présentation et un bon choix de l'algorithme ainsi qu'une discussion rigoureuse des résultats.

Dans ce travail on a essayé de faire le lien entre le genie chimique, l'informatique et l'analyse numérique et l'importance qu'ont ces deux dernières sur la durée d'exécution et la précision des résultats des travaux dans le domaine de l'industrie chimique .

NOMENCLATURE

N O M E N C L A T U R E

- (5)
 a_i : activité du constituant i dans la phase j
 A_{ik} : coefficient du système linéaire
 a : constante caractéristique donnée dans l'équation de TSONOPOULOS
 b : constante caractéristique donnée dans l'équation de TSONOPOULOS
 B : constante donnée dans l'équation du coefficient du compressibilité Z
 B_{ij} : deuxième coefficient du VIRIEL pour l'interaction entre les molécules i et j (cm^3/mole)
 B^M : deuxième coefficient du VIRIEL d'un mélange (cm^3/mole)
 B_{ik} : terme constant du système linéaire cité dans la méthode de NEWTON
 C : constante donnée dans l'équation du coefficient du compressibilité Z
 C_j : rapport des débits molaires de raffinat et d'extrait qui quitte l'étage j d'un extracteur
 C_i : un des paramètres de l'équation NRTL étendue,
 C_i^0 : valeur actuelle du paramètre
 C_i^* : coefficient du polynôme donnant h_i^*
 C_{ij} : paramètre NRTL (Cal/mole)
 C_{ij}^C : paramètre de l'équation NRTL étendue (Cal/mole)
 C_{ij}^T : paramètre de l'équation NRTL étendue (Cal/mole/°C)
 f_i : fugacité du constituant i dans une phase j (atm)
 f_i^{l*} : fugacité du corps i dans un mélange ramenée à pression nulle (atm)
 f_i^{ol*} : fugacité du corps i pur ramenée à pression nulle (atm)
 g^E : enthalpie libre d'excès (de GIBBS) (cal/mole)
 g^M : enthalpie de mélange (enthalpie libre) (cal/mole)
 g_{ij} : paramètre d'enthalpie libre pour l'interaction i - j (cal/mole)
 g_i^{ls} : enthalpie libre d'excès molaire associée à une cellule ayant une molécule i en son centre (cal/mole)
 G_{ij} : défini par $G_{ij} = \exp(-U_{ij}/RT)$ sans dimension
 h^M : enthalpie molaire de mélange ou d'excès (cal/mole)
 h_0^* : terme constant du polynôme donnant h
 \bar{h}_i : enthalpie molaire partielle du constituant i (cal/mole)
 h_i^* : enthalpie molaire du corps i pur à la température T et à l'état de gaz parfait (cal/mole)
 h^L : enthalpie molaire d'un mélange à l'état liquide (cal/mole)
 h^V : enthalpie molaire d'un mélange à l'état vapeur (cal/mole)

- H : enthalpie totale d'un mélange de n moles
 J : facteur de conversion d'unités = 41,3
 K_i : constante d'équilibre
 n : nombre de constituants
 N_i : nombre de molécules du constituant i dans un mélange
 \bar{N}_j : débit molaire à l'étage j (moles/h)
 P_1, \dots, P_c : coefficient des équations de tension de vapeur
 P : pression (atm)
 P_{ci} : pression critique du corps i (atm)
 P_i^s : pression de saturation du corps i à la température T
 Q_j : terme de la matrice tridiagonale
 Q : fonction à minimaliser, somme des carrés des écarts entre fractions molaire dans deux phases liquide en équilibre
 Q_j : chaleur apportée par heure au plateau j d'une colonne de distillation
 r_j : terme de la matrice tridiagonale
 R : constante des gaz parfaits
 S_j : terme de la matrice tridiagonale
 S : fonction à minimaliser, somme des carrés des écarts entre logarithmes des activités de deux phases liquide en équilibre
 SQ : fonction à minimaliser, somme des carrés des écarts
 T : température en K
 T_{ci} : température critique du corps i en K
 T_{Ri} : température réduite du corps i , sans dimension
 \bar{V} : volume occupé par n moles (cm^3)
 V_c : volume critique du constituant i (cm^3/mole)
 v_i^{ol} : volume molaire du corps i , à saturation (cm^3/mole)
 v_i : volume molaire partiel du constituant i (cm^3/mole)
 X_i : fraction molaire du constituant i dans un mélange à l'état de liquide
 x_{ij} : fraction molaire du constituant i dans le liquide quittant le plateau j , fraction molaire locale
 $x_{ij}^{(1)}$: fraction molaire du constituant i dans le raffinat quittant l'étage j d'un extracteur

- $x_{ij}^{(2)}$: fraction molaire du constituant i dans l'extrait quittant l'étage j d'un extracteur
 χ : paramètre polaire qui mesure la polarité
 y_i : fraction molaire du constituant i dans un mélange à l'état vapeur
 χ_e, χ_j : variable liée
 Z_i : fraction molaire du constituant i dans un mélange
 α_{ij} : paramètre NRTL de répartition non aléatoire (=), sans dimension
 α_{ij}^c : paramètre de l'équation NRTL étendue, sans dimension
 α_{ij}^T : paramètre de l'équation NRTL étendue ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)
 γ_i : coefficient d'activité du corps i
 γ_{ij}^{∞} : coefficient d'activité à dilution infinie du corps i dans le mélange binaire i - j
 $\Delta C_i: C_i - C_i^0$
 η_i : constante d'association dans la corrélation d'O'CONNELL, sans dimension
 λ : coefficient de sous relaxation
 μ_i : moment dipolaire du corps i (debyes)
 μ_{ri} : moment dipolaire réduit du corps i sans dimension
 π_l : coefficient de pondération pour la variable liée χ_l
 β_j : coefficient de pondération pour le point expérimental j
 φ_i : coefficient de fugacité du constituant i dans un mélange à l'état vapeur
 τ_{ij} : défini par $\tau_{ij} = -\frac{C_{ij}}{RT}$, sans dimension
 ω_i : facteur acentrique du corps i , sans dimension
 ω_H : facteur acentrique homomorphe

BIBLIOGRAPHIE

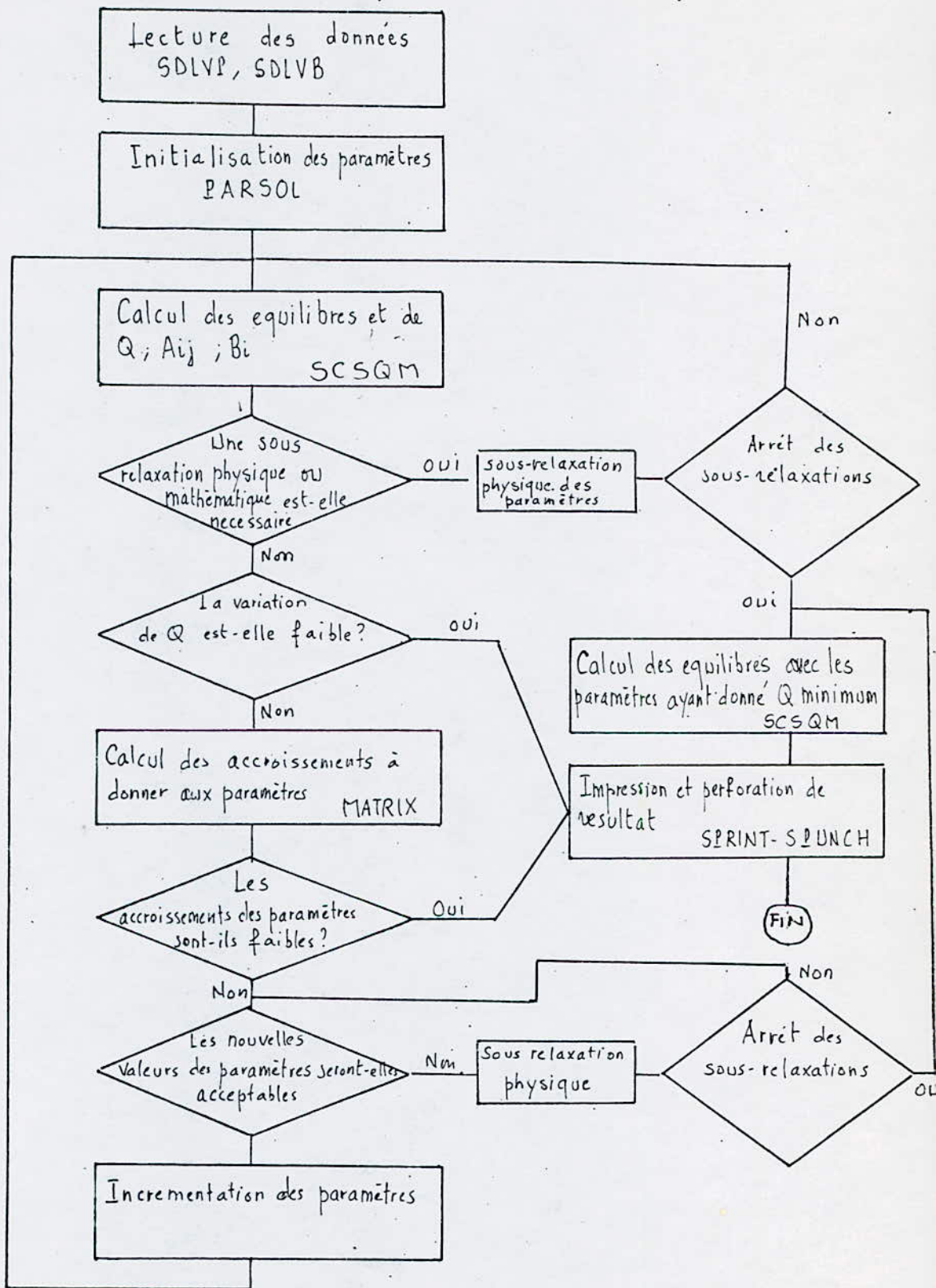
D I B L I O G R A P H I E

- [1] NEAL R. AMUNDSON - Mathematical methods in chemical engineering - Ed. Printice Hall 1966
- [2] D. BALES DENT - Equilibre liquide-vapeur - Ed. ENSIC . CPIC NANCY . 1978
- [3] D. BALES DENT J. HOURIEZ J. DELLACHERIE - Solutions réelles - Ed. ENSIC . CPIC NANCY 1978
- [4] A. BENKRID -Extraction liquide-liquide - Polycopié Projet de fin d'étude JUIN 1981
- [5] J.P. BENOIT H. MIRABEL A. BOLLANGER J. BARNADET. - Distillation d'un mélange complexe - Groupe de Génie chimique de la société de chimie industrielle 1968
- [6] A. BONDI D.J. SIMKIN - AI Che J 3, 473 1957 -
- [7] J. BORDET -Rappel du calcul matriciel- Ed. ENSIC . CPIC NANCY 1978
- [8] J. BORDET -La méthode des moindres carrés et l'estimation des paramètres d'un modèle-Ed. ENSIC . CPIC NANCY 1978
- [9] J. BORDET -La méthode des moindres carrés-Ed. ENSIC . CPIC NANCY 1978
- [10] M. DOUMAH RAT A. GOURDIN -Méthodes numériques appliquées- Ed. Technip France 1983
- [11] J.C. COMPANYY -Thermodynamique des liquides non polaires et équilibres de cristallisation des paraffines lourdes- Thèse de Doctorat LYON 1972
- [12] C. DELANNOY -Apprendre à programmer en fortran- Ed. Eyrolles Troisième édition 1985
- [13] C. DEMIDOV ICH -Analyse numérique-Ed. Mir Moscou 1979
- [14] S. GILLILAND C.S. ROBINSON -Elements of fractional distillation- Ed. Mc Graw Hill Book Company INC New York 1950
- [15] J. GROCHOWSKI -Distillation et rectification- Ed. Ecole nationale polytechnique 1985-1986
- [16] J. GRISWOLD S.Y. WONG -Chem. Eng. Prog 46, 118 1952

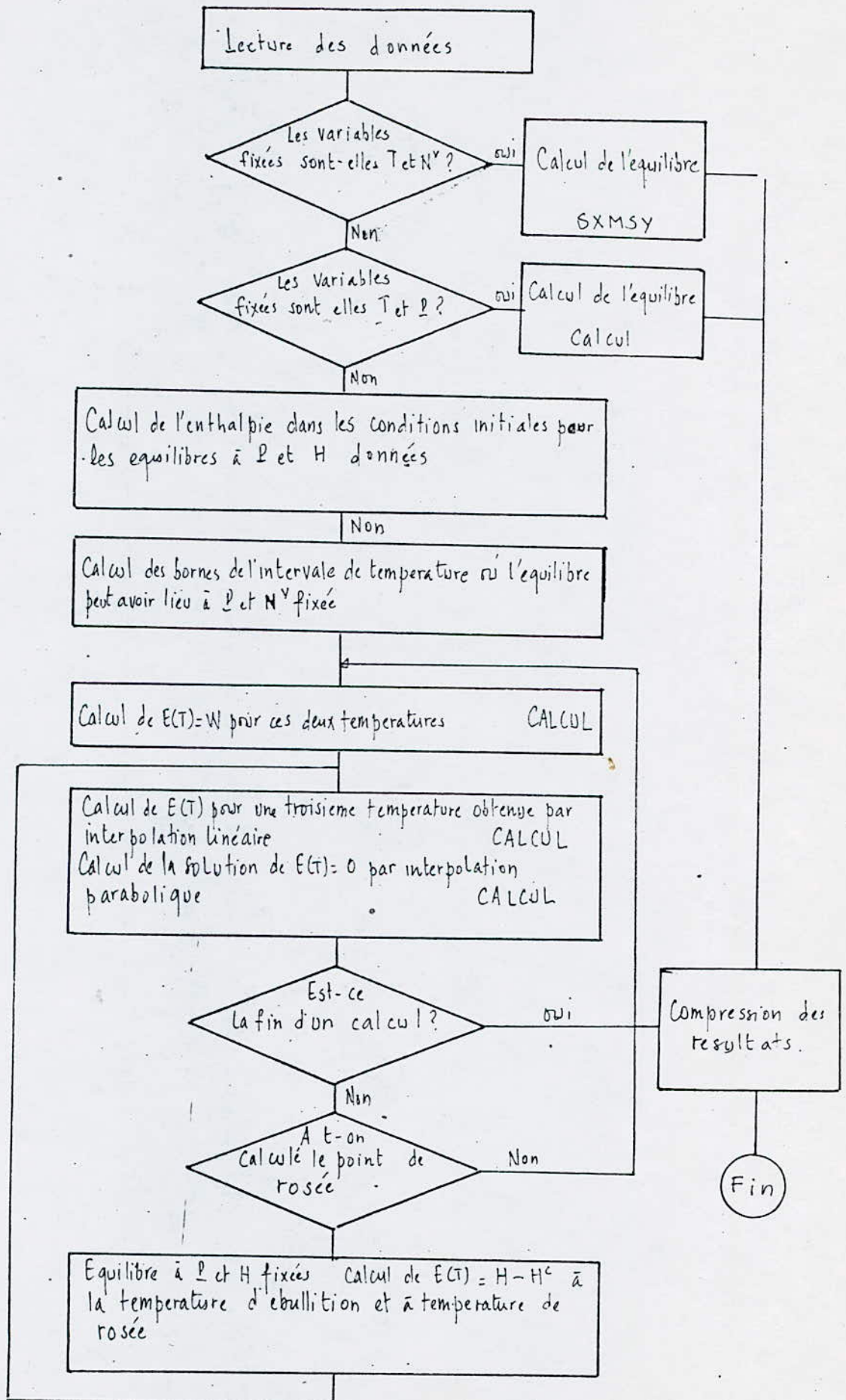
- [17] D.N. HANSON M. VAN WINKLE - J.Chem. Eng. Data 5;30 1960
- [18] D.N. HANSON J.N DUFFIN G.F. SOMERVILLE - Computation of multistage separation process -
Ed. Reinhold publishing corp. London 1962
- [19] C.D. HOLLAND - Multicomponent distillation -
Ed. Prentice Hall Engelwood cliff 1963
- [20] B. KALIVENTZEFF R. GOSSET G. HEYEN P.VANDENDAELE
-Thermodynamique et banque de données pour l'industrie chimique - Ed. ENSIC,CPIC NANCY 1978
- [21] S. KARKENI A.KHEIDRI -Contribution à l'établissement d'un logiciel pour le genie chimique - Polycopié projet de fin d'études Janvier 1988
- [22] J. KING -Unit operations of chemical engineering -
Ed. Mc. Graw Hill New york 1972
- [23] M.S. KOUTCHOUKALI - Extraction liquide-liquide -
Polycopié projet de fin d'études Juin 1976
- [24] F. LANNROY H.D'INVERNO - Calcul d'une colonne de distillation à multicomposants - Chemie informations 219 Juin 1978
- [25] T.LAPIDUS - Digital computation for chemical engineering -
Ed. Mc. Graw Hill New york 1962
- [26] S. LIPSCHUTZ A. POE -Programation FORTRAN -
Ed. mC.Graw Hill New york 1985
- [27] J.P. O'CONNEL J.M. PRAUSNITZ - Ind. Eng.Chem. Process Des. DEV. Quarterly 6 246 1967
- [28] A. PARIS - Procédés de réctification dans l'industrie chimique -
Ed. Dunod 1954
- [29] K.S. PITZER - Thermodynamic of G.LEWIS AND M. RANDALL - 1961
- [30] R.PHAN TAN LUU -Introduction aux matrices d'experiences étude de le régression linéaire -Ed. ENSIC,CPIC NANCY 1978
- [31] J.PRAUSNITZ T.K. SHERWOOD R.C.REID - The properties of gases and liquids - Third edition Mc.Graw Hill 1977
- [32] J.PRAUSNITZ T.ANDERSON E. GRENS -Computer calculation for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria-
Ed. Prentice Hall 1980

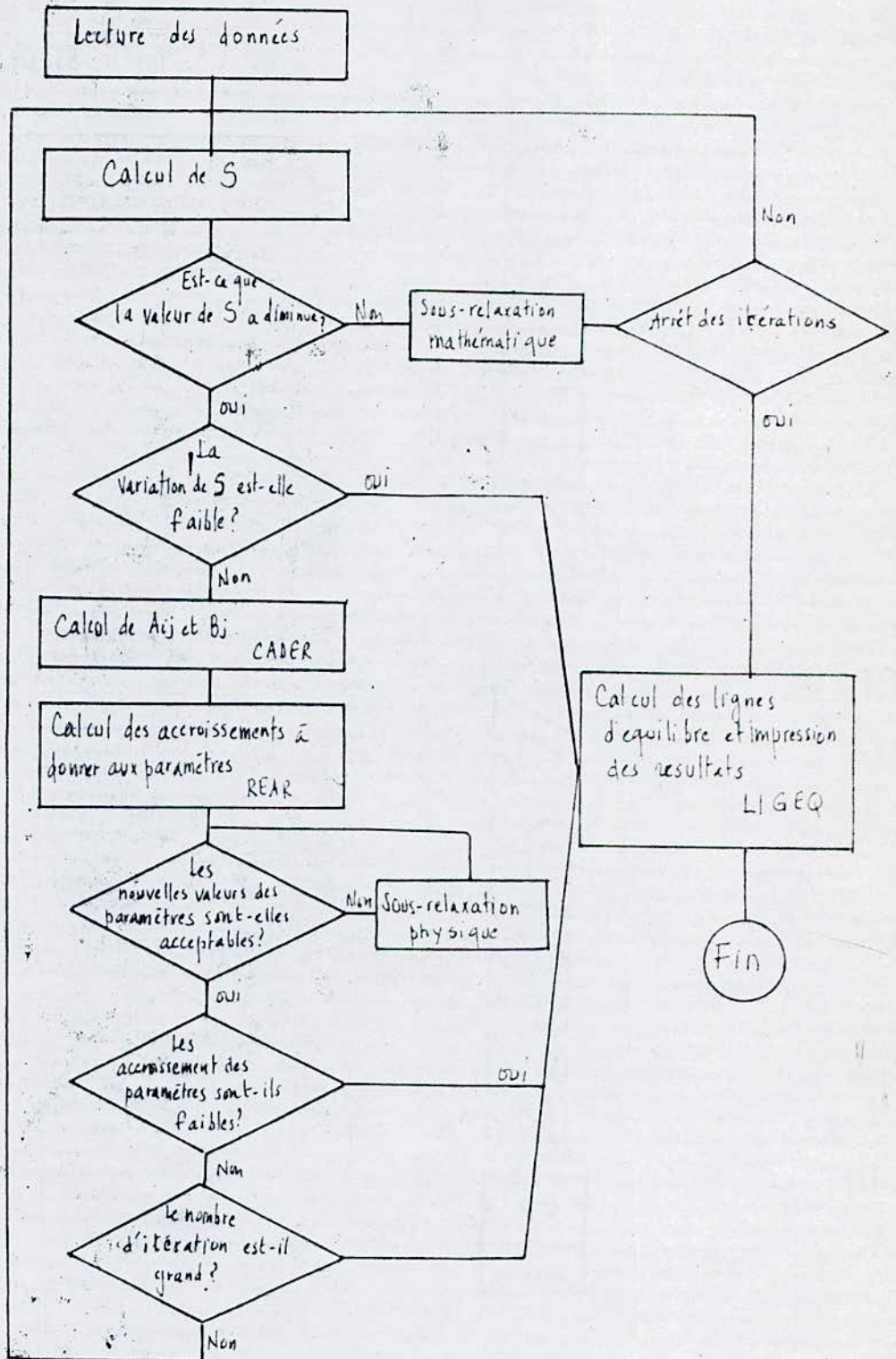
- [33] J. PRAUSNITZ - Calculation of phase equilibria for separation operations - Institution of chemical engineers 3 1981
- [34] J. PRAUSNITZ - Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria - Ed. Prentice Hall 1969
- [35] H. RENON L. ASSELINEAU G. COHEN C. RAIMBAULT - Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide - Ed. Technip 1971
- [36] D. ROUIS D. AIT OUAZZOU - Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur de mélanges - Polycopié de Projet de fin d'études Janvier 1988
- [37] J. S. ROWLINSON - Liquid and liquid mixtures - Ed. Butterworths London 1969
- [38] M. N. SAHMOUNE - Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide (étude du modèle NRTL) - Polycopié de Projet de fin d'études Juin 1987
- [39] G. SCATCHARD L. D. TICKNOR - J. AM. Chem. Soc. 74 3724 1952
- [40] Science et vie micro SVM Revue 153 Decembre 1987
- [41] A. H. P. SKELLAND - Diffusion and mass transfer - Ed. JOHN WILEY and SONS 1974
- [42] J. C. SMITH - Unit operations of chemical engineering - Ed. Mc.Graw Hill New York 1975
- [43] F. P. STEIN - The integral isobaric heat of vaporisation of mixtures - University of Michigan Ph.D 1964
- [44] Techniques de l'ingenieur genie chimique G 2770 1985
- [45] R. E. TREYBAL - Mass transfer operations - Ed. Mc.Graw Hill New York 1968
- [46] J. VIDAL - Thermodynamique méthodes appliquées au raffinage et au genie chimique T I et T II - Ed. Technip 1974
- [47] J. VIGNES - Algorithmes numeriques I - Ed. Technip 1982
- [48] T. VERMEULEN T. B. DREW J. W. HOOPEL - Advances in chemical engineering volume 4 - Academic press New York and london 1963
- [49] YAMDA M. SAWADA B. Q. ZHANG S. HARAOKA - E^V MATRIX METHOD - International of chemical engineering JUIN 1987
- [50] J. C. WONG G. E. HENKE - Hydrocarbon processing 45 8 155 1966 -

ANNEXE



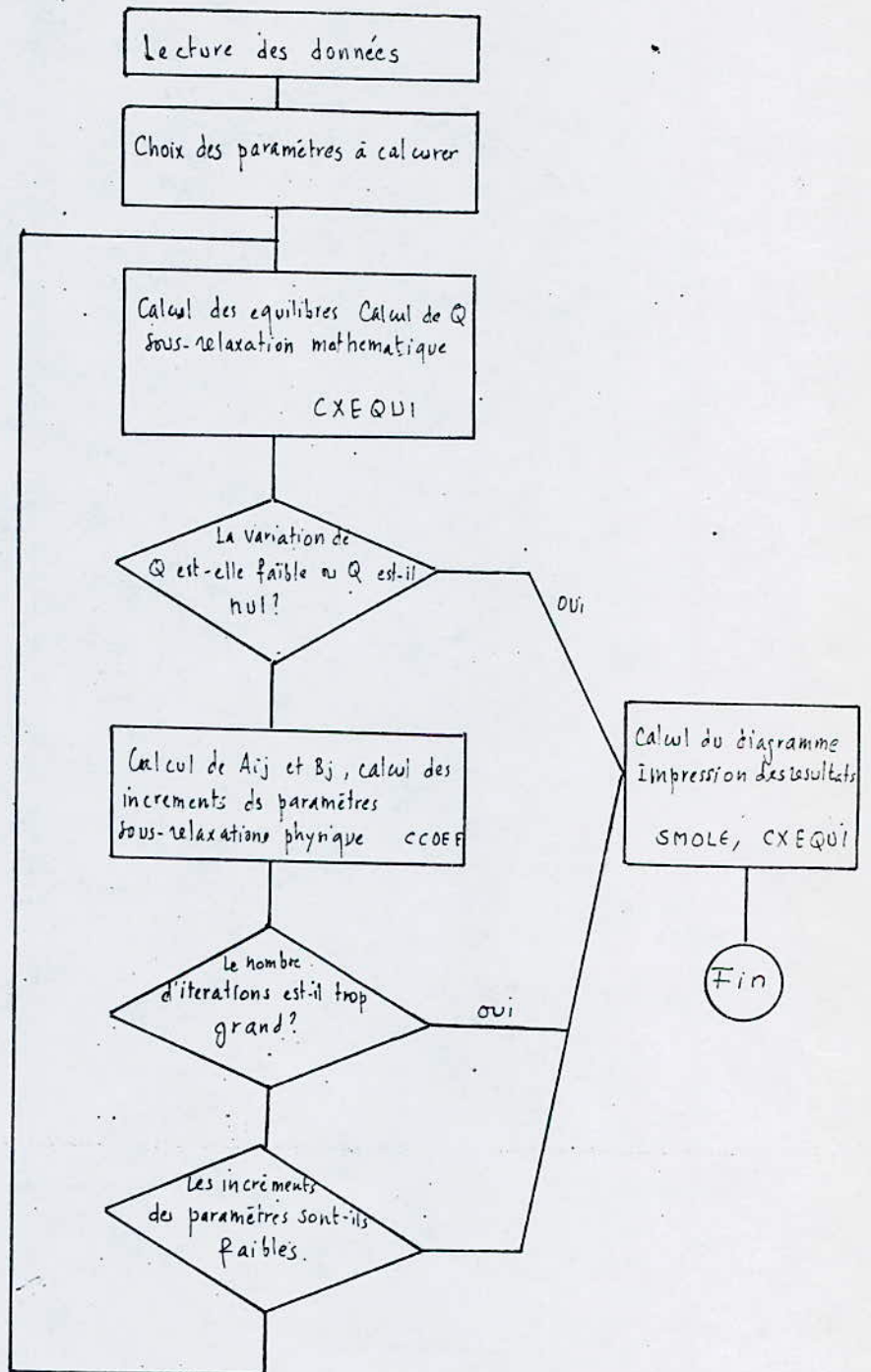
ORGANIGRAMME DU PROGRAMME NRTL_B





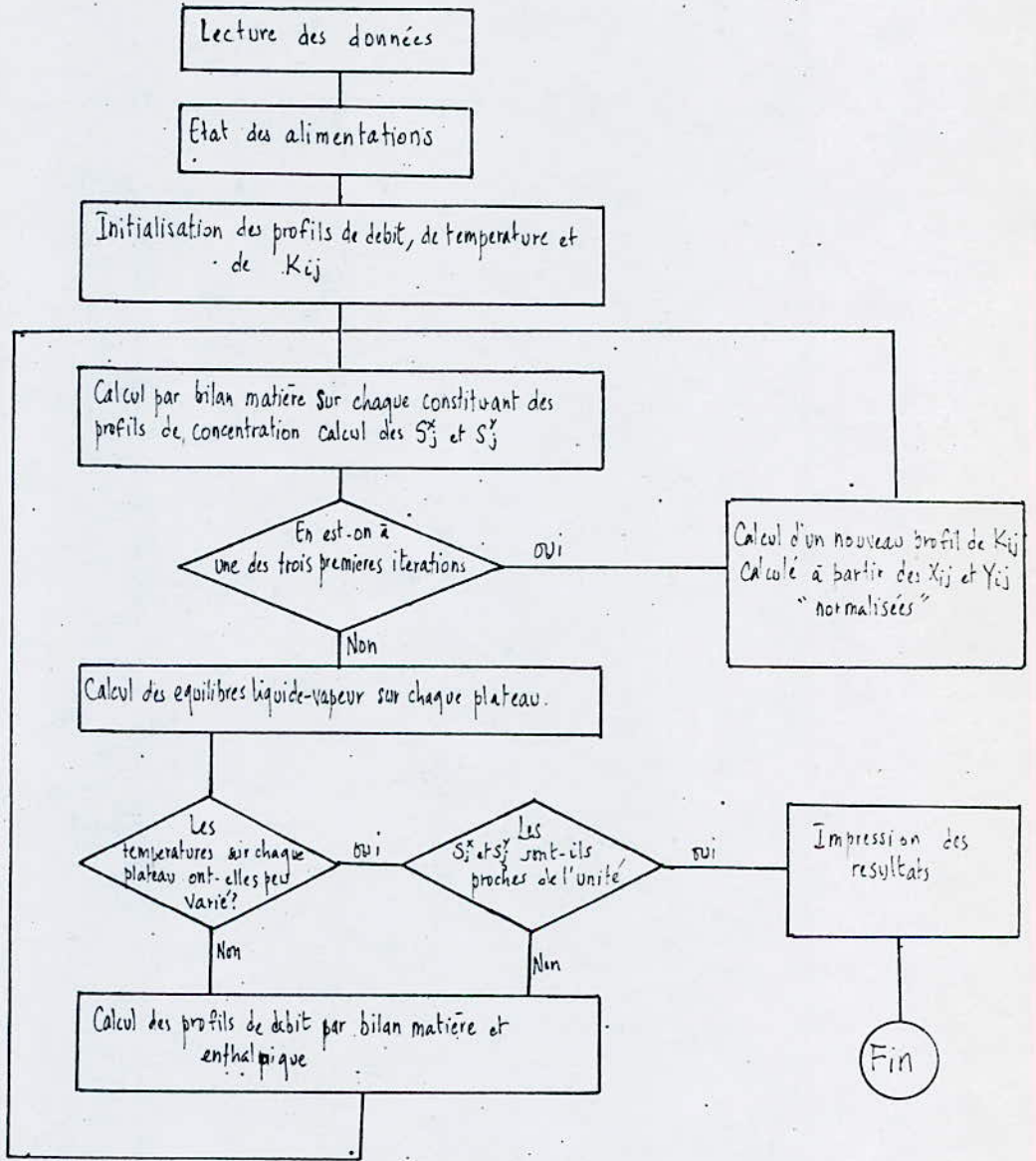
ORGANIGRAMME DU PROGRAMME R9NRTL

ANNEXE 4

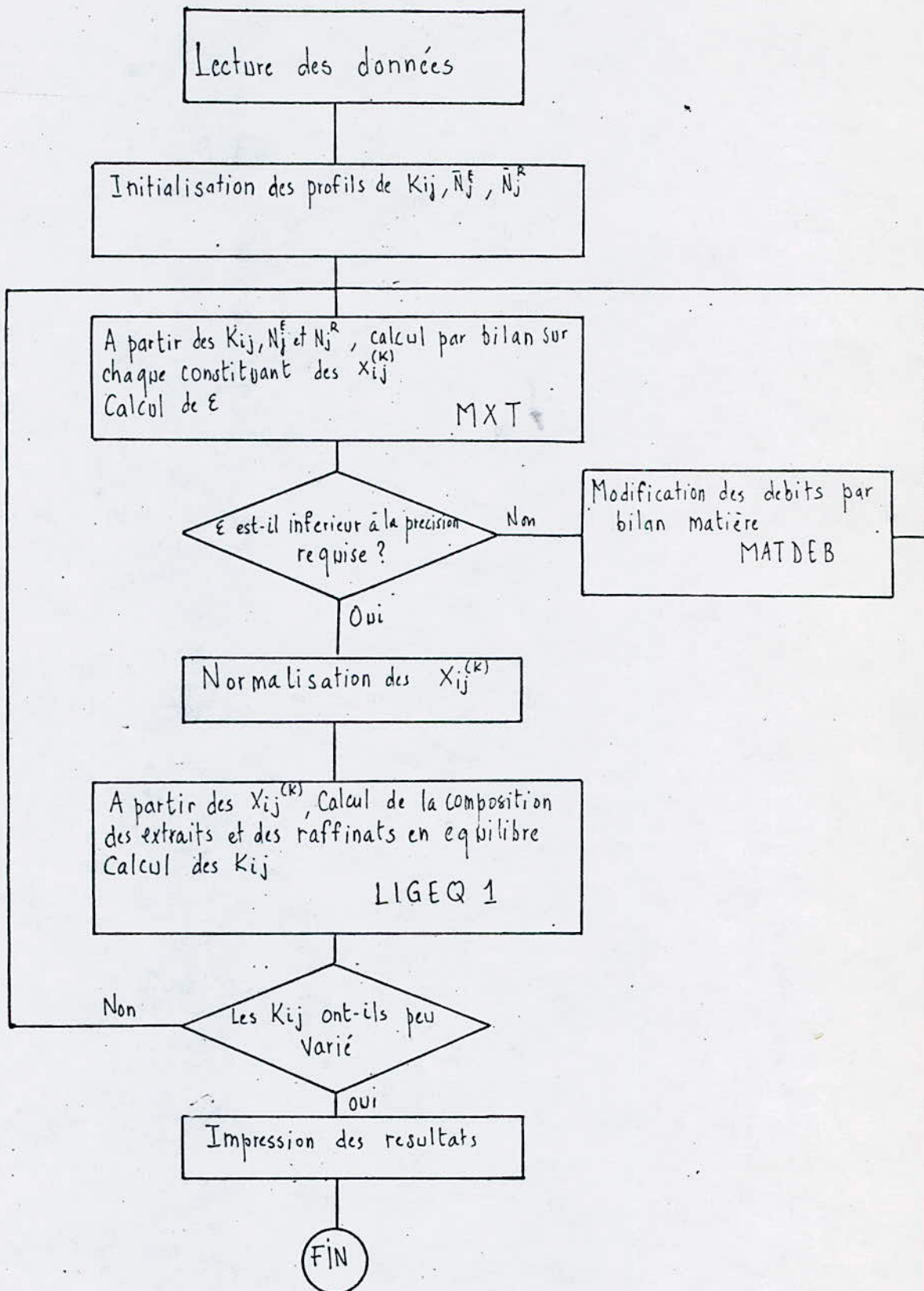


ORGANIGRAMME DU PROGRAMME FLLTX

ANNEXE 5



ORGANIGRAMME DU PROGRAMME DISTIL



21/88

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

LIS'TING

M. BENANTAR

Z. BENSETITI

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

LISTING

Ce logiciel calcule les équilibres liquide_vapeur et liquide_liquide et leurs applications à la distillation et à l'extraction.

Les techniques détaillées dans ce logiciel ont été établies à partir des bases thermodynamiques solides après de longues recherches et expériences faites par plusieurs auteurs.

La méthode proposée dans ce logiciel permet de calculer les équilibres qu'aux basses pressions et aux pressions modérées.

Les méthodes de calcul des équilibres liquide_vapeur et liquide_liquide sont basées sur un modèle particulier de la phase vapeur qui est l'équation d'état de VIRIEL et un modèle de la phase liquide qui est le modèle NRTL.

- 1) NRTL2 : ce programme permet de déterminer les paramètres NRTL pour un système binaire par la méthode des moindres carrés
- 2) ELV : ce programme calcule l'équilibre liquide_vapeur des mélanges à plusieurs constituants dans des conditions données connaissant l'ensemble des paramètres NRTL
- 3) R9NRTL : ce programme permet de déterminer les paramètres NRTL à partir de données liquide_liquide ternaires, par minimalisation de la somme des écarts des différences d'activités
- 4) ELLTX : ce programme permet de déterminer les paramètres NRTL à partir de données liquide_liquide ternaires, par minimalisation de la somme des carrés des écarts entre fractions molaires mesurées et calculées
- 5) DISTIL : ce programme calcule l'équilibre liquide_vapeur d'un mélange dans une colonne de distillation
- 6) EXTRACT : ce programme calcule l'équilibre liquide_liquide d'un mélange dans une colonne d'extraction


```

-----
CALCUL DE LA DISTILLATION PAR LA METHODE DE LA MATRICE
TRIDIAGONALE
-----

```

```

*****
* NOTATION INVERSEE PAR RAPPORT AU TEXTE *
* LN=NBOMRE D'ETAGEJEM=NBOMRE DE CONSTITUANTSJ *
*****

```

```

COMMON/PP/NCOMP,IGRIT(10,10),VGRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),BI
1 POLE(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEVK(10,1
20),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12),
3PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),DTAUDT(10,10)
COMMON/ES/ RT,PHI(10),B(10,10),PSAT(10),VLIQ(10),PREPER(10),
1 GAMMA(10),BMIX,VMIX,LAP,LAPM,SUMY,CO(10)
COMMON/RR/HE
COMMON/BEEN/DEBT(10,10),DPSAT(10)
COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)
COMMON/CR/T1,V1,T2,V2,T3,V3
DIMENSION XX(10),YY(10),L(50),V(50),X(10,50),Y(10,50),T(50),U(50)
2 ,W(50),HL(50),HV(50),SX(50),SY(50),P(50),CK(10),CYX(10,50),TC(50),
3 F(50),FL(50),FV(50),PE(50),ZF(10,50),ZZ(10,50),Z(10,50),AE(10),AZ(
4 10),AZZ(10),HE(50),HEL(50),HEV(50),ALIM(10),TF(50),VSL(50)
DIMENSION DT(50),XP(10,50),YP(10,50)
DIMENSION QH(50)
CHARACTER*20 FICH,NOM(10)
REAL L
WRITE(*,*) '          DONNEZ LE NOM DU FICHIER RESULTAT'
READ(*,777) FICH
777 FORMAT(A20)
OPEN(UNIT=6,FILE=FICH,STATUS='NEW')
IDROP=0

```

```

-----
DONNEES DES CORPS PURS ET PARAMETRE NRTL
-----

```

```

PRINT*, '          DONNEZ LE NB DE CONSTITUANT NCOMP'
READ(*,*) NCOMP
DO 999 I=1,NCOMP
PRINT*, '          DONNEZ LE NOM DU CONSTITUANT', I
READ(*,555),NOM(I)

```

```
555 FORMAT(A8)
```

```
999 CONTINUE
```

```
1 CALL DONNEES
```

```
CONDITION DE LA DISTILLATION
-----

```

```

60 PRINT*, 'Donnez la pression du condenseur PCOND en atm'
READ(*,*) PCOND
PRINT*, 'Donnez la valeur de la pression au deuxieme etage PD
1 en atm'
READ(*,*) PD
PRINT*, 'Donnez la valeur de la perte de charge entre deux
1 plateaux DP en atm'
READ(*,*) DP
PRINT*, 'Donnez la valeur de la temperature du condenseur en K'
READ(*,*) TCOND
PRINT*, 'Donnez le nombre de plateau de la
colonne N'

```



```

READ(*,*)N
READ(*,*)ICOND
PRINT*, 'Donnez le nombre d iterations maximum ITMAX'
READ(*,*)ITMAX
PRINT*, 'IMP: est le nombre d iterations qu on veut imprimer'
PRINT*, 'IMP represente le nombre d impression'
PRINT*, 'Donnez la valeur de IMP'
READ(*,*)IMP
PRINT*, 'NE: est le nombre d alimentation introduite dans la
1 colonne'
PRINT*, 'Donnez la valeur de NE'
READ(*,*)NE
PRINT*, 'NS: est le nombre de soutirage qu on effectue sur la
1 colonne'
PRINT*, 'Donnez la valeur de NS'
READ(*,*)NS
WRITE(6,198),N
198  FORMAT(/,4X,'C O L O N N E  D E  D I S T I L L A T I O N  D E
1,1X,I2,1X,' E T A G E S',4X,/)
WRITE(6,298)
298  FORMAT(/,24X,'S Y S T E M E : ',24X/)
DO 121 I=1,NCOMP
WRITE(6,398),NOM(I)
398  FORMAT(39X,A8)
121  CONTINUE
ICYCL=3
M=NCOMP
ITEST=0
ITER=0
NINT=N+1
DO 2 J=1,NINT
QH(J)=0
TO(J)=0
F(J)=0
FL(J)=0
HF(J)=0
HEL(J)=0
HEV(J)=0
FV(J)=0
TF(J)=0
PF(J)=0
U(J)=0
W(J)=0
L(J)=0
V(J)=0
SX(J)=0
SY(J)=0
HL(J)=0
HV(J)=0
DO 4 I=1,M
Z(I,J)=0
ZZ(I,J)=0
ZF(I,J)=0
4  CONTINUE
2  CONTINUE
WRITE(6,598)
598  FORMAT(/,6X,' D O N N E E S  D E S  C O R P S  P U R S ',6X,/)
DO 122 I=1,NCOMP

```

```

WRITE(6,698),I,NOM(I)
698  FORMAT(/2X,I1,'-',A8)
WRITE(6,798),TCRIT(I,I),PCRIT(I,I),VCRIT(I,I)
798  FORMAT(14X,'TC=',F8.4,2X,'PC=',F8.4,2X,'VC=',F8.4)
WRITE(6,898),OMEGA(I),OMEGAH(I),DIPOLE(I)
898  EFORMAT(14X,'W=',F8.4,3X,'WH=',F8.4,2X,'DIP=',F8.4)
WRITE(6,998),T1,T2,T3
998  FORMAT(14X,'T1=',F8.4,2X,'T2=',F8.4,2X,'T3=',F8.4)
WRITE(6,1098),V1,V2,V3
1098  FORMAT(14X,'V1=',F8.4,2X,'V2=',F8.4,2X,'V3=',F8.4)
WRITE(6,1198),(CPSAT(I,J),J=1,3)
1198  FORMAT(14X,'CP1=',F8.4,2X,'CP2=',F8.4,2X,'CP3=',F8.4)
WRITE(6,1298),(CPSAT(I,J),J=4,6)
1298  FORMAT(14X,'CP4=',F8.4,2X,'CP5=',F8.4,2X,'CP6=',F8.4)
WRITE(6,1398),(CHIDAL(I,J),J=1,3)
1398  FORMAT(14X,'CH1=',F8.4,2X,'CH2=',F8.4,2X,'CH3=',F8.4)
WRITE(6,1498),(CHIDAL(I,J),J=4,6)
1498  FORMAT(14X,'CH4=',F8.4,2X,'CH5=',F8.4,2X,'CH6=',F8.4)
WRITE(6,1598),DMW(I)
1598  FORMAT(14X,'PM=',F8.4)
122  CONTINUE
WRITE(6,1699)
1699  FORMAT(//20X,'P A R A M E T R E S   N R I L',20X,/)
DO 1697 I=1,NCOMP
J=I+1
IF(J.GT.NCOMP) GOTO 1696
DO 1695 K=J,NCOMP
WRITE(6,1617),NOM(I),NOM(K)
1617  FORMAT(2X,A8,'-',A8)
WRITE(6,1618),I,K,CC(I,K),K,I,CC(K,I),I,K,CT(I,K),K,I,CT(K,I)
1618  FORMAT(1X,'CC(',I1,',',I1,')=',F8.3,1X,'CC(',I1,',',I1,')=',F8.3,
11X,'CT(',I1,',',I1,')=',F8.3,1X,'CT(',I1,',',I1,')=',F8.3)
WRITE(6,1619),I,K,PC(I,K),K,I,PC(K,I),I,K,PT(I,K),K,I,PT(K,I)
1619  FORMAT(2X,'PC(',I1,',',I1,')=',F8.3,2X,'PC(',I1,',',I1,')=',F8.3,
12X,'PT(',I1,',',I1,')=',F8.3,2X,'PT(',I1,',',I1,')=',F8.3)
WRITE(6,1620),I,K,DEVK(I,K),K,I,DEVK(K,I)
1620  FORMAT(8X,'K(',I1,',',I1,')=',F8.3,8X,'K(',I1,',',I1,')=',F8.3)
1695  CONTINUE
1697  CONTINUE
1696  WRITE(6,1698)
1698  FORMAT(//,4X,'C O N D I T I O N S   D E   L A   D I S T I L L A T I
10 N'//)
WRITE(6,1798)
1798  FORMAT(57(' '))
WRITE(6,1898)
1898  FORMAT('!',4X,'PCOND',4X,'!',5X,'PD',6X,'!',5X,'DP',6X,'!',4X,
1'TCOND',4X,'!')
WRITE(6,1798)
WRITE(6,1998),PCOND,PD,DP,TCOND
1998  FORMAT('!',2X,F8.4,3X,'!',2X,F8.4,3X,'!',2X,F8.4,3X,'!',2X,
1F8.4,3X,'!')
WRITE(6,1798)
WRITE(6,2098)
2098  FORMAT('!',6X,'N',6X,'!',4X,'ICOND',4X,'!',4X,'ITMAX',4X,'!',5X,
1'IMP',5X,'!')
WRITE(6,1798)
WRITE(6,2198),N,ICOND,ITMAX,IMP
2198  FORMAT('!',5X,I2,6X,'!',5X,I2,6X,'!',5X,I2,6X,'!',5X,I2,6X,'!')

```


WRITE(6,1798)

```
C *****
C * LECTURE DU REFLUX L(1) DU DISTILLAT LIQUIDE U(1) *
C * ET DU DISTILLAT VAPEUR V(1) OU W(1) *
C *****
C READ(*,*),L(1),U(1),V(1),W(1)
C P(1)=PCOND
C P(2)=PD
C DO 3 J=3,N
3 P(J)=P(J-1)+DP
C V(N+1)=0.
C SUMY=1.
```

```
C -----
C LECTURE DES ALIMENTATIONS
C -----
```

```
90 DO 72 J=1,NE
READ(*,*),NA,IEXT
```

```
C -----
C NA ETAGE OU EST INTRODUITE UNE ALIMENTATION
C -----
```

```
READ(*,*),IALIM
READ(*,*),F(NA)
READ(*,*),TE(NA)
READ(*,*),FV(NA)
READ(*,*), (ZF(I,NA), I=1,M)
PE(NA)=P(NA)
WRITE(6,2399)
```

```
2399 FORMAT(/,5X,'LECTURE DU REFLUX ET DU
DISTILLAT',5X,/)
WRITE(6,1798)
```

```
2298 FORMAT('!',4X,'L(1)',5X,'!',4X,'U(1)',5X,'!',4X,'V(1)',5X,'!',4X,
1'W(1)',5X,'!')
WRITE(6,1798)
WRITE(6,2398),L(1),U(1),V(1),W(1)
```

```
2398 FORMAT('!',2X,F8.4,3X,'!',2X,F8.4,3X,'!',2X,F8.4,3X,'!',2X,
1F8.4,3X,'!')
WRITE(6,1798)
```

```
2499 FORMAT(/,15X,'ETAT DES ALIMENTATIONS',15X,/)
WRITE(6,1798)
WRITE(6,2498)
```

```
2498 FORMAT('!',4X,'IALIM',4X,'!',4X,'F(NA)',4X,'!',3X,'TE(NA)',4X,'!',
13X,'FV(NA)',4X,'!')
WRITE(6,1798)
```

```
WRITE(6,2598),IALIM,F(NA),TE(NA),FV(NA)
2598 FORMAT('!',5X,I2,6X,'!',2X,F8.2,3X,'!',2X,F8.2,3X,'!',2X,F8.4,3X,
1'!')
WRITE(6,1798)
WRITE(6,2698)
```

```
2698 FORMAT(/,9X'COMPOSITION DE L'ALIMENTATION',9X,/)
DO 2798 I=1,NCOMP
WRITE(6,2898),NOM(I)
```

```
2898 FORMAT(2X,A8)
WRITE(6,2998),I,NA,ZF(I,NA)
```


2998 FORMAT(2X,'ZF(',I2,',',I2,')=' ,F8.4)
2798 CONTINUE

C -----
C ETAT DE LA CHARGE
C IEXT=1 CHARGE LIQUIDE AU DESSOUS DE LA TEMPERATURE D EBULLITION
C -----

PPF=P(NA)
TTF=TF(NA)
IF(IEXT.EQ.1) GOTO 16

C -----
C IALIM=-1 CHARGE A LA TEMPERATURE D'EBULLITION
C IALIM=0 CHARGE A QUANTITE VAPORISEE DONNEE EV(NA)
C IALIM=1 CHARGE A LA TEMPERATURE DE ROSEE
C -----

DO 7 I=1,M
7 ALIM(I)=F(NA)*ZF(I,NA)
IF(IALIM) 10,11,12

C
C CALCUL DE LA TEMPERATURE D EBULLITION
C 10 VAP=0
CALL FLASHVL(TTF,PPF,ALIM,XX,YY,CK,VAP,NA)

TF(NA)=TTF
FL(NA)=F(NA)
FV(NA)=0

DO 9 I=1,M
ZZ(I,NA)=0

9 Z(I,NA)=XX(I)
WRITE(6,1621)
1621 FORMAT(//,15X,'R E S U L T A T S D E S C A L C U L S',15X,//)
WRITE(6,3098)
3098 FORMAT(//,10X,'C H A R G E A S O N P O I N T D E B U L L E',
110X,//)

WRITE(6,3099)
3099 FORMAT(2X,37(' '))
WRITE(6,3198),NA,NA,NA
3198 FORMAT(2X,'!',4X,'F(',I1,')',3X,'!',4X,'TF(',I1,')',2X,'!',4X,'PE
1(',I1,')',2X,'!')
WRITE(6,3099)

WRITE(6,3298),F(NA),TF(NA),PE(NA)
3298 FORMAT(2X,'!',1X,F9.3,1X,'!',1X,F9.3,1X,'!',1X,F9.3,1X,'!')
WRITE(6,3099)
WRITE(6,3398)

3398 FORMAT(//,9X'C O M P O S I T I O N D E L A L I M E N
I T A T I O N',9X,//)

DO 3498 I=1,M
WRITE(6,3598),NOM(I)

3598 FORMAT(A8)
WRITE(6,3698),I,NA,Z(I,NA),I,NA,ZZ(I,NA)

3698 FORMAT('Z(',I1,',',I1,')=' ,F8.6,4X,'ZZ(',I1,',',I1,')=' ,F8.6)
3498 CONTINUE

GOTO 13
C
C CALCUL DE LA TEMPERATURE A EV(NA) DONNEE
C 11 VAP=EV(NA)/(F(NA)-FV(NA))
CALL FLASHVL(TTF,PPF,ALIM,XX,YY,CK,VAP,NA)
FL(NA)=F(NA)-FV(NA)
TF(NA)=TTF
DO 6 I=1,M
ZZ(I,NA)=YY(I)

```

      Z(I,NA)=XX(I)
6    CONTINUE
      WRITE(6,3798)
3798 FORMAT(//,10X,'CHARGE PARTIELLEMENT VAPOR
1    RISEE',10X,/)
      WRITE(6,3899)
3899 FORMAT(30('-'))
      WRITE(6,3998),NA,NA,NA
3998 FORMAT(2X,'!',2X,'F(',I1,')',2X,'!',2X,'TF(',I1,')',2X,'!',2X,'PF
1(',I1,')',2X,'!')
      WRITE(6,3899)
      WRITE(6,4000),F(NA),TF(NA),PF(NA)
4000 FORMAT(2X,'!',1X,F6.3,1X,'!',1X,F6.3,1X,'!',1X,F6.3,1X,'!')
      WRITE(6,3899)
      WRITE(6,4098)
4098 FORMAT(//,9X'COMPOSITION DE L ALIMEN
1    TATION',9X,/)
      DO 4198 I=1,M
      WRITE(6,4298),NOM(I)
4298 FORMAT(A8)
      WRITE(6,4398),I,NA,Z(I,NA),I,NA,ZZ(I,NA)
4398 FORMAT('Z(',I1,',',',I1,')=',F8.6,4X,'ZZ(',I1,',',',I1,')=',F8.6)
4198 CONTINUE
      GOTO 13
C
12    CALCUL DE LA TEMPERATURE DE ROSEE
      VAP=F(NA)
      CALL FLASHVL(TTF,PPE,ALIM,XX,YY,CK,VAP,NA)
      TF(NA)=TTF
      FL(NA)=0
      FV(NA)=F(NA)
      DO 14 I=1,M
      ZZ(I,NA)=YY(I)
14    Z(I,NA)=0
      WRITE(6,4498)
4498 FORMAT(//,10X,'CHARGE A SON POINT DE ROSEE',
1    10X,/)
      WRITE(6,4599)
4599 FORMAT(30('-'))
      WRITE(6,4698),NA,NA,NA
4698 FORMAT(2X,'!',2X,'F(',I1,')',2X,'!',2X,'TF(',I1,')',2X,'!',2X,'PF
1(',I1,')',2X,'!')
      WRITE(6,4599)
      WRITE(6,5000),F(NA),TF(NA),PF(NA)
5000 FORMAT(2X,'!',1X,F6.3,1X,'!',1X,F6.3,1X,'!',1X,F6.3,1X,'!')
      WRITE(6,4599)
      WRITE(6,4798)
4798 FORMAT(//,9X'COMPOSITION DE L ALIMEN
1    TATION',9X,/)
      DO 4898 I=1,M
      WRITE(6,4998),NOM(I)
4998 FORMAT(A8)
      WRITE(6,5098),I,NA,Z(I,NA),I,NA,ZZ(I,NA)
5098 FORMAT('Z(',I1,',',',I1,')=',F8.6,4X,'ZZ(',I1,',',',I1,')=',F8.6)
4898 CONTINUE
      GO TO 13
C
C    LA CHARGE EST LIQUIDE EN DESSOUS DE SONT POINT D'EBULLITION
C

```



```

16 DO 5 I=1,M
   XX(I)=ZF(1,NA)
   YY(I)=0
   Z(I,NA)=ZF(1,NA)
5   ZZ(I,NA)=0
   FL(NA)=F(NA)
   EV(NA)=0
   PPN=PF(NA)
   TP=TF(NA)
   CALL BERGT2(TP,PPN)
   CALL SPHIM(PPN,TP,YY)
   CALL SGAMAN(TP,XX)
   WRITE(6,*)'-----'
   WRITE(6,*)'      F(NA)          TF(NA)          PF(NA) '
   WRITE(6,*)F(NA),TF(NA),PF(NA)
   WRITE(6,*)'(Z(I,NA),I=1,M)
   WRITE(6,*)'(ZZ(I,NA),I=1,M)
13  CONTINUE
C   ENTHALPIE DE LA CHARGE
   CALL ENTHAL(QL,QV,XX,YY,TTE,PPE)
   HEL(NA)=QL
   HEV(NA)=QV
   HE(NA)=(HEL(NA)*EL(NA)+HEV(NA)*EV(NA))/F(NA)
   PRINT*,HE(NA),HEL(NA),HEV(NA)
72  CONTINUE
C   LECTURE DES SOUTIRAGES LIQUIDE ET VAPEURS DES
C   QUANTITES DE CHALEUR APPORTEES OU RETIREES
   IF(NS.EQ.0) GO TO 73
   DO 74 J=1,NS
   PRINT*, 'Donner le numero de l etage ou est op(r) un soutirage ou
1   un retrait ou un apport de calories NU'
   PRINT*, 'Donner la valeur du debit molaire du soutirage liquide @
1   l etage J,U(' ,NU,')'
   PRINT*, 'Donner la valeur du debit molaire du soutirage vapeur @
1   l etage J,W(' ,NU,')'
   PRINT*, 'Donner la valeur de l apport(+) ou du retrait(-) de
1   calories @ l etage J,QH(' ,NU,')'
   READ(*,*) ,NU,U(NU),W(NU),QH(NU)
74  CONTINUE
73  CONTINUE
C   -----
C   INITIALISATION DES PROFILS LIQUIDE ET VAPEUR
C   -----
   NM1=N-1
   V(2)=L(1)+V(1)+U(1)+W(1)
   DO 15 J=2,NM1
   L(J)=L(J-1)+EL(J)-U(J)
   V(J+1)=V(J)-EV(J)+W(J)
15  IF((L(J).LT.0).OR.(V(J+1).LT.0)) GO TO 3001
   L(N)=L(N-1)+F(N)-(V(N)+W(N))-U(N)
   NCOND=1
   IF(ICOND.EQ.1) NCOND=2
   IF(ICOND-1)17,18,17
18  T(1)=TCOND
   GO TO 19
17  T(1)=TD
19  DO 20 I=1,M

```



```

20  ALIM(I)=0
C -----
C  INITIALISATION DES TEMPERATURES ET DES K(I,J)
C -----
DO 25 J=NCOND,N
DO 25 I=1,M
25  ALIM(I)=ALIM(I)+F(J)*Z(I,J)
    TP=TE(NA)
    PPF=PE(NA)
    VAP=0.
    CALL FLASHVL(TP,PPF,ALIM,XX,YY,CK,VAP,J)
DO 26 J=NCOND,N
    T(J)=TP
DO 26 I=1,M
26  CYX(I,J)=CK(I)
DO 27 I=1,M
27  CYX(I,1)=CK(I)
    IF(ITER.EQ.0) GO TO 50
1000 CONTINUE
C  DEBUT DE LA SEQUENCE DE CALCUL
DO 71 J=1,N
71  TO(J)=T(J)
40  ITEST=0
    ITURN=0
41  CONTINUE
42  CONTINUE
C  CALCUL INTERMEDIAIRE DE K(I,J)
DO 44 J=1,N
    TP=T(J)
    PPN=P(J)
    CALL BERGT2(TP,PPN)
DO 45 I=1,M
    XX(I)=X(I,J)
45  YY(I)=Y(I,J)
    SUMY=1.
    CALL SGAMAN(TP,XX)
    CALL SPHIM(PPN,TP,YY)
DO 46 I=1,M
46  CYX(I,J)=GAMMA(I)*FREEER(I)*CO(I)/(P(J)*PHI(I))
44  CONTINUE
    IEXIT=0
C  APPEL DU PROGRAMME COLONNE
C  CALCUL DES X(I,J) ET Y(I,J) A PARTIR DE L(J),V(J),K(I,J) DONNEES
50  CALL COLONNE(N,NA,M,E,ZF,L,V,U,W,X,Y,SX,SY,CYX)
C  TEST SUR L'ECART DE SX ET SY PAR RAPPORT A 1 SOLUTION CONVERGEE
DO 55 J=NCOND,N
55  IF((ABS(SX(J)-1).GT.1.E-5).OR.(ABS(SY(J)-1).GT.1.E-5)) IEXIT=1
    IF(ITER.GT.0) GOTO 48
C  NORMALISATION DES CONCENTRATIONS
DO 51 J=1,N
DO 51 I=1,M
    X(I,J)=X(I,J)/SX(J)
51  Y(I,J)=Y(I,J)/SY(J)
    ITEST=ITEST+1
C  RECYCLAGE A LA PREMIERE ITERATION
C  NOUVEAU K(I,J) A EN TIENS COMPTE DE LA VARIATION DE X(I,J)
C  DANS COLONNE
    IF (ITEST.LT.ICYCL) GO TO 42

```

```

48 J=1
C LE PREMIER PLATEAU A PLUSIEURS POSSIBILITES
C * SI V(1)=0 ET ICOND=0(PLATEAU AU POINT DE BULLE
C * SI V(1) DIFFERENT DE 0 ET ICOND=0(CONDENSEUR EN DEUX PHASES
C * SI ICOND=1 CONDENSEUR A TCOND (DONC CONDENSEUR FROID)
TP=T(J)
PPN=P(J)
DO 53 I=1,M
53 ALIM(I)=(L(I)+U(I))*X(I,1)+(V(I)+W(I))*Y(I,1)
VAP=(V(I)+W(I))/(L(I)+U(I))
IF(ICOND.EQ.1) GO TO 52
CALL FLASHVL(TP,PPN,ALIM,XX,YY,CK,VAP,J)
52 CONTINUE
CALL ENTHAL(QL,QV,XX,YY,TP,PPN)
HL(1)=QL
HV(1)=QV
T(J)=TP
DO 54 I=1,M
XP(I,J)=XX(I)
54 YP(I,J)=YY(I)
C FLASHVL* ON CHERCHE T(J) COMPATIBLE AVEC LA NOUVERLLE CHARGE TOTAL
C DE J
NMI=N-1
DO 32 J=2,N
DO 33 I=1,M
CK(I)=CYX(I,J)
33 ALIM(I)=(L(J)+U(J))*X(I,J)+(V(J)+W(J))*Y(I,J)
PPN=P(J)
TP=T(J)
VAP=(V(J)+W(J))/(L(J)+U(J))
CALL FLASHVL(TP,PPN,ALIM,XX,YY,CK,VAP,J)
CALL ENTHAL(QL,QV,XX,YY,TP,PPN)
HL(J)=QL
HV(J)=QV
T(J)=TP
DO 34 I=1,M
XP(I,J)=XX(I)
YP(I,J)=YY(I)
34 CYX(I,J)=CK(I)
32 CONTINUE
C CHALEUR RETIREE AU CONDENSEUR
C CHALEUR APPOTEE AU REBOUILLEUR
QC =HV(2)*V(2)-HL(1)*(L(1)+U(1))-HV(1)*(V(1)+W(1))
QW=HL(N)*(L(N)+U(N))+(V(N)+W(N))*HV(N)-HL(N-1)*AL(N-1)
DO 93 J=1,N
DO 93 I=1,M
X(I,J)=XP(I,J)
93 Y(I,J)=YP(I,J)
DELTAT=0
C VALEUR QUADRATIQUE MOYENNE DE DELTAT
DO 70 J=1,N
DT(J)=T(J)-TO(J)
DELTAT=DELTAT+(T(J)-TO(J))*2
70 CONTINUE
DELTAT=DELTAT/N
EPSIL=0.01
IF((DELTAT.LT.EPSIL).AND.(IEXIT.EQ.0)) GO TO 83
IF(MOD(ITER,IMP).NE.0) GOTO 82

```



```

WRITE(6,1616)
1616 FORMAT(//)
WRITE(6,*), '-----'
1-----'
WRITE(6,*)'!      LA QUANTITE DE CHALEUR RETIREE
1 AU CONDENSEUR EST EGALE A      !'
QCC=QC/(1.E+5)
WRITE(6,*)'!      QC=' ,QCC, '
1-----'
1-----'
WRITE(6,*)'!      LA QUANTITE DE CHALEUR APPOREE AU
1 REBOUILLEUR EST EGALE A      !'
QBB=QW/(1.E+5)
WRITE(6,*)'!      QW=' ,QBB, '
1-----'
1-----'
WRITE(6,*)'
GOTO 238
93 CONTINUE
IF(MOD(ITER,IMP).NE.0) GOTO 82
WRITE(6,*)'!      LA QUANTITE DE CHALEUR RETIREE
1 AU CONDENSEUR EST EGALE A      !'
QCC=QC/(1.E+5)
WRITE(6,*)'!      QC=' ,QCC, '
1-----'
1-----'
WRITE(6,*)'!      LA QUANTITE DE CHALEUR APPOREE AU
1 REBOUILLEUR EST EGALE A      !'
QBB=QW/(1.E+5)
WRITE(6,*)'!      QW=' ,QBB, '
1-----'
1-----'
WRITE(6,*)'
WRITE(6,1616)
238 WRITE(6,*)'-----'
WRITE(6,*)'!      ITER      !      N      !      NA      !'
WRITE(6,*)'-----'
WRITE(6,*), ITER,N,NA
WRITE(6,*)'-----'
WRITE(6,*)'
WRITE(6,*)'-----'
1-----'
1-----'
WRITE(6,*)'!      J      !      DT(J)      !'
1 T(J)      !'
WRITE(6,*)'-----'
1-----'
DO 80 J=1,N
WRITE(6,5777),J,DT(J),T(J)
5777 FORMAT(1X,1H!,6X,I2,6X,1H!,3X,F12.4,4X,1H!,3X,F12.4,3X,1H!)
WRITE(6,*)'-----'
1-----'
80 CONTINUE
WRITE(6,*)'
WRITE(6,*)'-----'

```



```

1----'
WRITE(6,*)'!           J           !           L(J)           !
1           U(J)           !'
WRITE(6,*)'-----'
1----'
DO 6000 J=1,N
WRITE(6,7000),J,L(J),U(J)
7000 FORMAT(1X,1H!,6X,I2,6X,1H!,3X,F12.4,4X,1H!,3X,F12.4,3X,1H!)
WRITE(6,*)'-----'
1----'
6000 CONTINUE
WRITE(6,*)'
WRITE(6,*)'-----'
1----'
WRITE(6,*)'!           J           !           U(J)           !
1           W(J)           !'
WRITE(6,*)'-----'
1----'
DO 8000 J=1,N
WRITE(6,9000),J,U(J),W(J)
9000 FORMAT(1X,1H!,6X,I2,6X,1H!,3X,F12.4,4X,1H!,3X,F12.4,3X,1H!)
WRITE(6,*)'-----'
1----'
8000 CONTINUE
WRITE(6,*)'
WRITE(6,*)'-----'
1----'
WRITE(6,*)'!           J           !           SX(J)           !
1           SY(J)           !'
WRITE(6,*)'-----'
1----'
DO 118 J=1,N
WRITE(6,119),J,SX(J),SY(J)
119 FORMAT(1X,1H!,6X,I2,6X,1H!,3X,F12.4,4X,1H!,3X,F12.4,3X,1H!)
WRITE(6,*)'-----'
1----'
118 CONTINUE
WRITE(6,*)'
WRITE(6,*)'           ITER           N           NA'
WRITE(6,*)', ITER,N,NA'
WRITE(6,666)
666 FORMAT(2X,'J',3(10X,'X',10X,'Y'))
DO 81 J=1,N
81 WRITE(6,667),J,((X(I,J),Y(I,J)),I=1,M)
667 FORMAT(1X,I2,3(4X,F8.7,4X,F8.7))
WRITE(6,*)'-----'
1----'
WRITE(6,*)'           DELTAT MOYEN=' ,DELTAT
WRITE(6,*)'-----'
1----'
82 CONTINUE
IF(ITER.EQ.0) GO TO 1001
IF((DELTAT.LT.EPSIL).AND.(IEXIT.EQ.0)) GOTO 2000
IF(ITER.GT.ITMAX) GOTO 2000
ITURN=ITURN+1
1001 ITER=ITER+1
PRINT*, 'ITER=', ITER
-----'
C

```

```

C      CORRECTION DES DEBITS PAR BILANS ENTHALPIQUES
C      -----
V(2)=L(1)+U(1)+V(1)+W(1)
NM1=N-1
DO 91 J=2,NM1
V(J+1)=((V(J)+W(J))*H(V(J))-HL(J))-L(J-1)*(HL(J-1)-HL(J))-F(J)*(H(F(
1J)-HL(J))+GH(J))/(H(V(J+1))-HL(J))
91  L(J)=L(J-1)+V(J+1)+F(J)-(V(J)+W(J))-U(J)
L(N)=L(N-1)+F(N)-(V(N)+W(N))-U(N)
GO TO 1000
2000  READ(A,A),MARK
C      -----
C      AAAA SUIVANT LA VALEUR DE MARK ON RELITAAA
C      *MARK=1 NOUVEAU PROBLEME
C      *MARK=2 NOUVELLES CONDITIONS DE DISTILLATION
C      *MARK=3 NOUVELLES ALIMENTATIONS
C      *MARK=4 FIN DE CALCUL
C      -----
IF(MARK.EQ.1) GOTO 1
IF(MARK.EQ.2) GOTO 60
IF(MARK.EQ.3) GOTO 90
3000  CALL EXIT
3001  WRITE(6,A)
END
SUBROUTINE DONNEES
COMMON /PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
1DIPOLE(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEVK(10
2,10),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12)
3,PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),DTAUDT(10,10)
COMMON /DOEN/CHIDAL(10,6)
COMMON/CR/T1,V1,T2,V2,T3,V3

DO 90 I=1,NCOMP
PRINTA,'          DONNEZ LA MASSE MOLAIRE DMW('',I,')'
READ(A,A),DMW(I)
PRINTA,'          DONNEZ LES PARAMETRE CRITIQUE'
PRINTA,'          TCRIT('',I,':',I,')'
PRINTA,'          PCRIT('',I,':',I,')'
PRINTA,'          VCRIT('',I,':',I,')'
READ(A,A),TCRIT(I,I)
READ(A,A),PCRIT(I,I)
READ(A,A),VCRIT(I,I)
PRINTA,'          DONNEZ LES PARAMETRES PHYSIQUES:'
PRINTA,'          1_ FACTEUR ACENTRIQUE OMEGA('',I,')'
PRINTA,'          2_ FACTEUR ACENTRIQUE HOMOMORPHE OMEGAH('',I,')'
PRINTA,'          3_ MOMENT DIPOLAIRE DIPOLE('',I,')'
PRINTA,'          4_ MOMENT DIPOLAIRE REDUIT ETA('',I,')'
READ(A,A),OMEGA(I)
READ(A,A),OMEGAH(I)
READ(A,A),DIPOLE(I)
READ(A,A),ETA(I)
PRINTA,TCRIT(I,I),PCRIT(I,I),VCRIT(I,I),OMEGA(I),OMEGAH(I),DIPOL
1E(I),ETA(I)
IF(DIPOLE(I)) 33,33,36
33  OMEGAH(I)=OMEGA(I)
PRINTA,'          DONNEZ LES VALEURS DE T1 V1, T2 V2, T3 V3'
36  READ(A,A),T1,V1,T2,V2,T3,V3

```



```

2 CONTINUE
1 CONTINUE
  RETURN
  END
  SUBROUTINE ELASHVL(T,P,F,X,Y,CK,VAP,J)
  COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),
  IDIPLE(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CULIG(10,3),NCOMP1,DEUK(
  210,10),CC(10,10),PC(10,10),CI(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE
  3(12),PI(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),DIAUDT(10,10)
  COMMON/SS/RT,PHI(10),B(10,10),PSAT(10),VLIQ(10),FREEFER(10),GAMM
  1A(10),BMIX,VMIX,LAP,LAPM,SUMY,CO(10)
  COMMON/RR/RE
  COMMON/BEEN/DEDT(10,10),DPSAT(10)
  COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)
  DIMENSION F(10),X(10),Y(10),CK(10)
  RECHERCHE DE T PAR LA METHODE DE MULLER APPLIQUEE A (SUMY-SUMX)
  CALCUL D UN ELASH A V/L DONNEE
  T1=T-10
  T3=T+10
  LAP=-1
  ITEST=0

  C
  C
  C
  ALIMENTATION

  SF=0
  DO 1 I=1,NCOMP
  1 SF=SF+F(I)
  V=SF*VAP/(VAP+1)
  SUMY=1
  DO 2 I=1,NCOMP
  2 X(I)= F(I)/SF
  Y(I)=X(I)
  TI=T1
  RECHERCHE DE T1,T2,T3
  T1--(SUMY-SUMX).LT.0
  T3--(SUMY-SUMX).GT.0
  T2=T
  ON CHOISIT T1 ET T2 POUR QUE DIF(T1) ET DIF(T2) SOIENT DE MEME SIGNE
  ON CHOISIT T1 ET T3 POUR QUE DIF(T1) ET DIF(T3) SOIENT DE SIGNE OPOSES

  C
  C
  C
  C
  C
  3 CALL BERGT2(TI,P)
  ITURN=0
  4 DIF0=DIF
  CALL SGAMAN(TI,X)
  CALL SPHIM(P,TI,Y)
  DO 5 I=1,NCOMP
  5 CK(I)=GAMMA(I)*FREEFER(I)*CO(I)/(P*PHI(I))
  SUMX=0
  SUMY=0
  DO 6 I=1,NCOMP
  X(I)=F(I)/(V*CK(I)+SF-V)
  Y(I)=CK(I)*X(I)
  SUMX=SUMX+X(I)
  6 SUMY=SUMY+Y(I)
  DIF=SUMY-SUMX
  ITURN=ITURN+1
  IF(ITURN.EQ.1) GOTO 4
  DEFIR=DIF0-DIF

```



```

      IF (ABS(DEFIR).GT.1E-3) GOTO 4
      IF (LAP) 10,11,12
10     IF (DIF) 70,71,71
71     T1=Y1-10
      TI=T1
      GOTO 3
70     DIF1=DIF
      TI=T3
      LAP=LAP+1
      GOTO 3
11     IF (DIF) 72,73,73
72     T3=T3+10
      TI=T3
      GOTO 3
73     DIF3=DIF
      TI=T
      LAP=LAP+1
      GOTO 3
12     DIF2=DIF
      T2=T
      IF (DIF2*DIF3) 20,21,21
21     TI=T1
      T1=T3
      T3=TI
      DIF1=DIF1
      DIF1=DIF3
      DIF3=DIF1
20     ITEST=ITEST+1
      IF (ITEST.GT.100) GOTO 60
C*****
C     DEFINITION D UNE PARABOLE PASSANT PAR DIF1,DIF2,DIF3
C*****
      AA=((DIF2-DIF3)*(T1-T2)-(DIF1-DIF2)*(T2-T3))/((T2**2-T3**2)*(T1-T2
1)-
      (T1**2-T2**2)*(T2-T3))
      BB=((DIF2-DIF3)-AA*(T2**2-T3**2))/(T2-T3)
      DD=DIF1-AA*T1**2-BB*T1
C
      RECHERCHE DE LA SOLUTION ENTRE T2 ET T3
C
      TSOL=(-BB+SQRT(BB**2-4*AA*DD))/(2*AA)
      IF ((TSOL-T3)*(TSOL-T2))31,32,32
31     TI=TSOL
      GOTO 33
32     TI=(-BB-SQRT(BB**2-4*AA*DD))/(2*AA)
33     ITURN=0
      CALL BERGT2(TI,P)
34     DIF0=DIF
      CALL SGAMAN(TI,X)
      CALL SPHIM(P,TI,Y)
      DO 35 I=1,NCOMP
35     CK(I)=GAMMA(I)*REFER(I)*CO(I)/(P*PHI(I))
      SUMX=0
      SUMY=0
      DO 36 I= 1,NCOMP
      X(I)=F(I)/(V*CK(I)+SF-V)
      Y(I)=CK(I)*X(I)
      SUMX=SUMX+X(I)
36     SUMY=SUMY+Y(I)

```



```

GO TO 320
303 PSAT(J)=EXP(CPSAT(J,1)+CPSAT(J,2)/(CPSAT(J,3)+T)+CPSAT(J,4)*T+ CI
1SAT(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*TA
1CPSAT(J,5)+CPSAT(J,6)/T)
GO TO 320
310 PSAT(J)=PCRIT(J,J)*VAPRES(TR,W)
DPSAT(J)=PSAT(J)*2.302585*(3.*A0.3456/(T*TR**3)-2.*A1.454/(T*TR**2)
1+4.318/(TR*TR)+WA*(-3.*A0.3981/(T*TR**3)+2.*A2.524/(T*TR**2)-2.008/(
2TR*TR))
320 CONTINUE
330 PHIS=EXP(B(J,J)*PSAT(J)/RT)
360 VLIQ(J)=CVLIQ(J,1)+CVLIQ(J,2)*T+CVLIQ(J,3)*T**2
CO(J)=EXP(-VLIQ(J)*PSAT(J)/RT)
FREEER(J)=PSAT(J)*CO(J)*PHIS
CO(J)=EXP(VLIQ(J)*P/RT)
380 CONTINUE
DO 1 I=1,NCOMP
TAU(I,I)=0
1 DTAUDI(I,I)=0
DO 510 I=1,NCOMP1
J1=I+1
DO 510 J=J1,NCOMP
TAU(I,J)=(CO(I,J)+CT(I,J)*(T-273.15))/1.98726/T
TAU(J,I)=(CO(J,I)+CT(J,I)*(T-273.15))/1.98726/T
DTAUDI(I,J)=CO(I,J)-273.15*CT(I,J)
DTAUDI(J,I)=CO(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
520 G(M,N)=EXP(-PL(M,N)*TAU(M,N))
RETURN
END
SUBROUTINE SGAMAN(T,X)
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),DI
1POLE(10),CPSAT(10,6),BMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEWK(10,1
20),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12),P
3T(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),DTAUDI(10,10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),B(10,10),PSAT(10),VLIQ(10),FREEER(10),GAMMA(
110),BMIX,VMIX,LAP,LAPH,SUMY,CO(10)
COMMON/RR/HE
COMMON/BEEN/DEDT(10,10),DPSAT(10)
COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)
COMMON/BESS/PL(10,10)
C EQUATION NRTL GENERALISEE A N CONSTITUANTS
DIMENSION W1(10),W2(10),V(10),W(10),ACC(10)
DIMENSION X(10)
DO 524 N=1,NCOMP
V(N)=0
W(N)=0
W1(N)=0
W2(N)=0
DO 525 M=1,NCOMP
A=PL(M,N)*DTAUDI(M,N)-TAU(M,N)*1.98726*PT(M,N)*T**2
W1(N)=W1(N)+X(M)*G(M,N)*(DTAUDI(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)

```



```

C      CPSAT(I,4)*T+CPSAT(I,5)*T**2+CPSAT(I,6)*ALOG(T) AVEC T °C
C      ET LEUR DERIVEES DPSAT(I) PAR RAPPORT A LA TEMPERATURE
C      ET POUR CHAQUE CONSTITUANT I
C      *LE COEFFICIENT DE FUGACITE EN PHASE GAZEUSE PHIS SOUS LA
C      PRESSION DE SATURATION
C      *LE VOLUME MOLAIRE LIQUIDE VLIQ(I)
C      *LA FUGACITE DE REFERENCE SOUS PRESSION NULLE PREFER(I)
C      *LA CORRELATION DE POYNING CO(I)
C      *LES COEFFICIENT NRIL TAU(I,J),TAU(J,I),PL(I,J) ET LEURS
C      DERIVEES PAR RAPPORT A T DTAUDT(I,J),DTAUDT(J,I)
VAPRES(TR,OMEGA)=EXP(2.3025*(((-0.3456/TR+1.454)/TR-4.318)/TR+3.2
109)+OMEGA*((0.3981/TR-2.524)/TR+2.008)/TR+0.1175))
RT=82.057*T
DO 202 I=1,NCOMP
  I1=I
  DO 201 J=I1,NCOMP
    TR=T/TCRIT(I,J)
    W=(OMEGA(I)+OMEGA(J))/2.0
    TR2=TR*TR
    TR3=TR2*TR
    TR8=TR**8
    A1=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-A1-A2-A3+W*(0.073+B1-B2-B3-B4)
    DBDT(I,J)=(A1+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)
    A1=(5.76977+A3*(-6.181437+A3*(2.28327-A3*0.2649074)))/TR
    B(I,J)=B(I,J)+A1-5.23723+A3*(5.665807-A3*(2.133816-A3*0.2525373))
    DBDT(I,J)=DBDT(I,J)-A1/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
    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-
1273.15)))
  DPSAT(J)=PSAT(J)*2.302585*(CPSAT(J,2)-CPSAT(J,2)/((CPSAT(J,3)+T-27
13.15)**2)

```

```

C      A LA TEMPERATURE T
      DO 20 I=1,NCOMP
20     H1DAL(I)=CH1DAL(I,6)+CH1DAL(I,1)*T+CH1DAL(I,2)*T**2+CH1DAL(I,3)
1*T**3+CH1DAL(I,4)*T**4+CH1DAL(I,5)*T**5
      HV=0
      HL=0
C      CALCUL DE L' ENTHALPIE MOLAIRE DE LA PHASE VAPEUR HV A T ET P DONNEES
      A=0
      A1=0
      DO 3 J=1,NCOMP
      A=A+Y(J)*H1DAL(J)
      DO 3 I=1,NCOMP
3     A1=A1+Y(I)*Y(J)*DBDT(I,J)
      HV=A+(BMIX-T*A1)*P/41.30
C      CALCUL DE L' ENTHALPIE MOLAIRE DE LA PHASE LIQUIDE HL A T ET P DONNEES
      A1=0
      A2=0
      A3=0
      A4=0
      DO 6 I=1,NCOMP
      A1=A1+X(I)*T*DFPSAT(I)*(1.98726*T/PSAT(I)+(B(I,I)-VLIQ(I))/41.30)
      A2=A2+X(I)*(B(I,I)-T*DBDT(I,I))*PSAT(I)/41.30
      A3=A3+X(I)*(CVLIQ(I,1)-T**2*CVLIQ(I,3))*(P-PSAT(I))/41.30
6     A4=A4+X(I)*H1DAL(I)
      HL=HE+A4-A1+A2+A3
10    RETURN
      END
SUBROUTINE COLONNE(N,NA,M,F,ZF,L,U,W,X,Y,SX,SY,G)
DIMENSION A(50),B(50),C(50),D(50),P(50),Q(50),L(50),U(50),V(50),W(50),X(10,50),Y(10,50),SX(50),SY(50),G(10,50),ZF(10,50)
2,F(50)
C      RESOLUTION PAR LA METHODE DE LA MATRICE TRIDIAGONALE
C      DES BILANTS MATIERE PARTIELS
      REAL L
      DO 1 I=1,M
      G(I,N+1)=0
      A(1)=0
      B(1)=- (L(1)+U(1))-(V(1)+W(1))*G(I,1)
      C(1)=V(2)*G(I,2)
      D(1)=0
      P(1)=C(1)/B(1)
      Q(1)=D(1)/B(1)
      DO 2 J=2,N
      A(J)=L(J-1)
      B(J)=- (L(J)+U(J))-(V(J)+W(J))*G(I,J)
      C(J)=V(J+1)*G(I,J+1)
2     D(J)=-F(J)*ZF(I,J)
      DO 3 J=2,N
      P(J)=C(J)/(B(J)-A(J)*P(J-1))
3     Q(J)=(D(J)-A(J)*Q(J-1))/(B(J)-A(J)*P(J-1))
      X(I,N)=Q(N)
      Y(I,N)=X(I,N)*G(I,N)
      DO 4 JJ=2,N
      J=N-JJ+1
      X(I,J)=Q(J)-P(J)*X(I,J+1)
      IF(X(I,J).LT.0) X(I,J)=0.0001
4     Y(I,J)=X(I,J)*G(I,J)
1     CONTINUE

```



```

525 W(N)=W(N)+X(M)*AG(M,N)*TAU(M,N)
524 ACC(N)=W(N)/V(N)
HE=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)*AG(L,M)*(TAU(L,M)*V(M)-W(M))/V(M)**2
526 GAMMA(L)=EXP(ACC(L))
RETURN
END
SUBROUTINE SPHIN(P,T,Y)
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),DI
1POLE(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEVK(10,1
20),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12),
3PT(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),DTAUDT(10,10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),B(10,10),PSAT(10),VLIQ(10),FREEFER(10),GAMMA(
110),BMIX,VMIX,LAP,LAPM,SUMY,CO(10)
COMMON/RR/HE
COMMON/BFEN/DBDT(10,10),DPSAT(10)
COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)
DIMENSION Y(10)
PORT=P/(82.0597*AT)
BMIX=0
DO 15 I=1,NCOMP
DO 10 J=1,NCOMP
10 CONTINUE
15 CONTINUE
BMIX=BMIX+Y(I)*Y(J)*B(I,J)
22 VMIX=BMIX+1/PORT
ZMIX=PORT*VMIX
DO 24 I=1,NCOMP
SUMB=0
DO 23 J=1,NCOMP
23 CONTINUE
SUMB=SUMB+Y(J)*B(I,J)
24 CONTINUE
PHI(I)=EXP((2*SUMB-BMIX)*PORT)
RETURN
END
SUBROUTINE ENTHAL(HL,HV,X,Y,T,P)
COMMON/PP/NCOMP,TCRIT(10,10),VCRIT(10,10),OMEGA(10),OMEGAH(10),DI
1POLE(10),CPSAT(10,6),DMW(10),CVLIQ(10,3),NCOMP1,DEVK(10,1
20),CC(10,10),PC(10,10),CT(10,10),PCRIT(10,10),ETA(10),TITLE(12),P
3T(10,10),CA(10,10),TAU(10,10),G(10,10),DTAUDT(10,10)
COMMON/SS/RT,PHI(10),B(10,10),PSAT(10),VLIQ(10),FREEFER(10),GAMMA(
110),BMIX,VMIX,LAP,LAPM,SUMY,CO(10)
COMMON/RR/HE
COMMON/BFEN/DBDT(10,10),DPSAT(10)
COMMON/DOEN/CHIDAL(10,6)
DIMENSION HIDAL(10),X(10),Y(10)
REAL K,KO
CE SOUS PROGRAMME CALCULE LES ENTHALPIES MOLAIRES DES PHASES LIQUIDE
ET VAPEUR EN PARTANT DES ENTHALPIES IDEALES DE CHAQUE CONSTITUANT A LA
TEMPERATURE T
CALCUL DES ENTHALPIES MOLAIRES IDEALS DE CHAQUE CONSTITUANT HIDAL(I)

```

```
DO 5 J=1,N
SX(J)=0
SY(J)=0
DO 5 I=1,M
SX(J)=SX(J)+X(I,J)
5 SY(J)=SY(J)+Y(I,J)
C LES BILANS MATIERE PARTIELS SONT RESPECTES
C SX ET SY NE SONT PAS OBLIGATOIREMENT EGALS A 1
RETURN
END
```



```

DIMENSION CA(10,10),PL(10,10),AE(30),IDENT(2)
COMMON/CHA/EZ(10,30),E(30),CKO(10),N

COMMON/NEW/PRECI,PREC,IPM,NCUNIT
COMMON/GT/G(10,10),TAU(10,10),DMW(10),NOM(10),T

COMMON/VP/Q(10),EPSIL,COEF,IFIN,NN,NA
CHARACTER*20 FICH,NOM,IDENT
WRITE(*,*) '          DONNEZ LE NOM DU FICHIER RESULTAT'
READ(*,777) FICH
777  FORMAT(A20)
OPEN(UNIT=6, FILE=FICH,STATUS='NEW')
EPSIL=0.00001
COEF=0.85
IPM=25
print*, 'D O N N E Z   L A   V A L E U R   D E   N N'
1  READ(*,*) NN
print*, 'PREC: Precision requise sur la variation'
print*, 'relative du rapport Xi(2)/Xi(1) entre deux'
print*, 'iterations'
print*, 'D O N N E Z   L A   V A L E U R   D E   PRECI'

READ(*,*) PRECI
print*, 'PREC: Precision requise sur la valeur de EPSIL'
print*, 'D O N N E Z   L A   V A L E U R   D E   PREO'
READ(*,*) PREO

print*, 'T: Temperature de l extracteur en K'
print*, 'D O N N E Z   L A   V A L E U R   D E   T'

READ(*,*) T
NA=NN-1
C  LECTURE DES PARM NRTL
DO 2 J=1,NA
KI=J+1
DO 2 L=KI,NN
PRINT*, 'DONNEZ LA VALEUR DU PARAMETRE NRTL Cij'
PRINT*, 'CA(',J,':',L,')='
READ(*,*) CA(J,L)
PRINT*, 'DONNEZ LA VALEUR DU PARAMETRE NRTL Cji'
PRINT*, 'CA(',L,':',J,')='
READ(*,*) CA(L,J)
1  PRINT*, 'DONNEZ LA VALEUR DU PARAMETRE NRTL DE REPARTITION NON
ALEATOIRE SANS DIMENSION'
PRINT*, 'PL(',J,':',L,')'
READ(*,*) PL(J,L)
2  CONTINUE
C  LECTURE DES K(I) HYPOTHESES
DO 4 I=1,NN
PRINT*, 'DONNEZ LA VALEUR DE LA MASSE MOLAIRE DU CONSTITUANT'
1  ', ',i,
PRINT*, 'DMW(',I,')'
READ(*,*) DMW(I)
PRINT*, 'DONNEZ LE NOM DU CONSTITUANT', ', ',i,
READ(*, 888) NOM(I)
888  FORMAT(A12)
PRINT*, 'DONNEZ LA VALEUR DE LA CONSTANTE D EQUILIBRE'
PRINT*, 'CKO(',I,')'
READ(*,*) CKO(I)
4  CONTINUE
DO 5 I=1,NN
CA(I,I)=0.
DO 5 J=1,NN

```

```

PL(J,I)=PL(I,J)
TAU(I,J)=CA(I,J)/(1.98726*AT)
5 G(I,J)=EXP(-PL(I,J)*TAU(I,J))
C LECTURE DES ALIMENTATIONS DE L'EXTRACTEUR
PRINTA,'DONNEZ LE NOMBRE D'ETAGE DE L'EXTRACTEUR'
PRINTA,'N='
READ(A,A) N
PRINTA,' NCUNIT:Variable codée indiquant l'unité de concentrati
1 on'
PRINTA,'      0 :Eraction molaire'
PRINTA,'      1 :Eraction pondérale'
PRINTA,' IDENT:Mot alphanumérique indiquant l'unité de concent
1 ration'
PRINTA,'DONNEZ LES VALEURS DE:NCUNIT IDENT(1) IDENT(2)'
READ(A,A) NCUNIT
READ(A,798),IDENT(1),IDENT(2)
798 FORMAT(2A8)
WRITE(G,200),N
200 FORMAT(24X,'E X T R A C T E U R D E',2X,I2,2X,'E T A G E S')
WRITE(G,22)
22 FORMAT(/24X,'S Y S T E M E :')
DO 222 I=1,NN
WRITE(G,555),NOM(I)
555 FORMAT(40X,A20)
222 CONTINUE
WRITE(G,201)
201 FORMAT(/24X,'C O N D I T I O N S
1 O P E R A T O I R E S')
DO 6 J=1,N
F(J)=0.
DO 6 I=1,NN
6 FZ(I,J)=0.
DO 16 K=1,N
PRINTA,'DONNEZ LA VALEUR DU DEBIT TOTAL DE L'ALIMENTATION DE
1 L'ETAGE','K,'
PRINTA,'F('',K,'')='
READ(A,A),F(K)
DO 999 I=1,NN
PRINTA,'DONNEZ LA VALEUR DE LA FRACTION MOLAIRE OU PONDERALE
1 FZ DU CONSTITUANT NUMERO ('',I,'')'
PRINTA,'DONNEZ LA VALEUR DE FZ('',I,':',K,'')'
READ(A,A),FZ(I,K)
999 CONTINUE
16 CONTINUE
WRITE(G,488)(NOM(I),I=1,NN)
488 FORMAT(/20X,'DEBIT '5X,A8,5X,A7,5X,A6,5X,A8)
DO 818 K=1,N
WRITE(G,202),K,F(K),(FZ(I,K),I=1,NN)
202 FORMAT(/2X,'ALIMENTATION',I2,4X,F7.2,4(2X,F9.2))
818 CONTINUE
WRITE(G,218),(CKO(I),I=1,NN)
218 FORMAT(/4X,'XR/XE HYPOTHESES',7X,4(4X,F7.2)//)
IF(NCUNIT.EQ.0) GOTO 14
DO 9 J=1,N
IF(F(J).EQ.0.) GOTO 9
AF(J)=0.
DO 12 I=1,NN
AF(J)=AF(J)+(F(J)*FZ(I,J))/DMW(I)

```



```

12  CONTINUE
    DO 13 I=1,NN
    FZ(I,J)=(F(J)*EZ(I,J))/(DMW(I)*AF(J))
13  CONTINUE
    F(J)=AF(J)
9   CONTINUE
    WRITE(6,898),IDENT(1)
898  FORMAT(5X,'LES CONCENTRATIONS ET LES DEBITS SONT EXPRIMES EN
1   UNITES DE',2X,AS)
    GOTO 998
14  PRINT*,(CKO(I),I=1,NN)
    PRINT*,IDENT(1),IDENT(2)
    WRITE(6,698),IDENT(2)
698  FORMAT(5X,'LES CONCENTRATIONS ET LES DEBITS SONT EXPRIMES EN
1   UNITES DE',2X,AS)
998  WRITE(6,598)
598  FORMAT(/14X,' . . . PARAMETRES NRIL'//)
    DO 10 I=1,NA
    J=I+1
    DO 10 K=J,NN
    WRITE(6,203),I,K,PL(I,K),I,K,CA(I,K),K,I,CA(K,I)
203  FORMAT(4X,'ALPHA(',I1,I1,')=',F6.4,4X,'CA(',I1,I1,')=',F8.2,4X,
1   'CA(',I1,I1,')=',F8.2)
10  CONTINUE
    PRINT*,(NOM(I),I=1,NN)
    PRINT*,(DMW(I),I=1,NN)
    WRITE(6,1098)
1098 FORMAT(/14X,'R E S U L T A T S   D E   C A L C U L   '//)
    WRITE(6,205),(NOM(I),I=1,NN)
205  FORMAT(26X,2X,AS,3(5X,AS))
    CALL EXRE
    STOP
    END
    SUBROUTINE EXRE
    COMMON/GT/GT(10,10),TAU(10,10),DMW(10),NOM(10),T

COMMON/VP/AK(10),EPSIL,COEF,IFIN,M,MA

COMMON/CHA/FZ(10,30),F(30),KO(10),N

COMMON/ER/X(10,30),Y(10,30),K(10,30),E(30),R(32),AT(30)

COMMON/NEW/PRECI,PRES,IPM,NCUNIT

DIMENSION AX(10),AY(10),SX(30),SY(30),XA(10,2)
    CHARACTER*20,NOM

REAL K,KO
C   INITIALISATION DU PROFIL DES
C   DEBITS E(J),R(J) ET RAPPORTS K(I,J)
    DO 1 J=1,N
    E(J)=F(N)
    DO 1 I=1,M
1   K(I,J)=KO(I)
    E(N+1)=0.
    DO 4 J=1,N
    R(J)=E(J+1)-E(1)
    DO 4 L=1,J
    R(J)=R(J)+F(L)
4   CONTINUE

```

```
C      DEBUT DES ITERATIONS
C      RESOLUTION DES BILANS DE MATIERE DE CHAQUE CONSTITUANT
      DO 44 IN=1,IPM
      45 CALL MXT
```



```

C      CALCUL DE ERR ET DES RAPPORTS R(J)/E(J)
      ERR=0.
      DO 2 J=1,N
      SX(J)=0.
      SY(J)=0.
      DO 9 I=1,M
      SX(J)=SX(J)+X(I,J)
9      SY(J)=SY(J)+Y(I,J)
      AT(J)=(R(J)*SX(J))/(E(J)*SY(J))
2      ERR=ERR+ABS(SX(J)-1.)/FLOAT(N)
      IF(ERR.LT.PREQ)GOTO 43
C      RESOLUTION DU BILAN DE MATIERE GLOBALE
      CALL MATDEB
      GOTO 44
C 43      IFIN=0
      CALCUL DES COMPOSITIONS DES PHASES EN EQUILIBRE A CHAQUE ETAGE
      DO 10 J=1,N
      DO 8 I=1,M
      XA(I,2)=Y(I,J)/SY(J)
      XA(I,1)=X(I,J)/SX(J)
8      AK(I)=K(I,J)

      CALL LIGEQ1(XA)
      DO 89 I=1,M
      X(I,J)=XA(I,1)
      Y(I,J)=XA(I,2)
89      K(I,J)=AK(I)
10      CONTINUE
C      TEST DE FIN DE PROBLEME
      IF(IFIN.EQ.0) GOTO 11
44      CONTINUE
C      IMPRESSION DES RESULTATS
11      IF(NCUNIT.EQ.0) GOTO 92
      DO 13 J=1,N
      P=0.
      S=0.
      PA=0.
      SA=0.
      DO 12 I=1,M
      AX(I)=X(I,J)*ADMW(I)
      AY(I)=Y(I,J)*ADMW(I)
      S=S+AX(I)
      SA=SA+AX(I)*R(J)
      P=P+AY(I)
12      PA=PA+AY(I)*E(J)
      DO 14 I=1,M
      X(I,J)=AX(I)/S
14      Y(I,J)=AY(I)/P
      R(J)=SA
13      E(J)=PA
92      DO 93 J=1,N
      WRITE(6,211),J,R(J),(X(I,J),I=1,M)
93      WRITE(6,212),J,E(J),(Y(I,J),I=1,M)
      WRITE(6,210),IN
210      FORMAT(/,10X,'C E R E S U L T A T A E T E O B T I E N U E N '
1      ,2X,I2,1X,' I T E R A T I O N ',//)
      WRITE(6,213),ERR
213      FORMAT(20X,'L E R R E U R M O Y E N N E E S T D E',F10.6)
211      FORMAT(/7X,2HR(,I2,1H),5X,ES.3,9(6X,F6.4)/)

```

```

212  FORMAT(/7X,2HE(,12,1H),5X,F8.3,9(6X,F6.4)/)
      RETURN
      END
      SUBROUTINE LIGERI(X)
      COMMON/GT/G(10,10),TAU(10,10),DMW(10),NOM(10),T
      COMMON/VP/CK(10),EPSIL,COEFI,IFIN,NN,NA
      COMMON/NEU/PRECI,PREC,IPM,NCUNIT
      DIMENSION V(10,2),W(10,2),Z(10,2),DDQ(10,10,2),F(10),AC(10,2)
      DIMENSION BA(10,10,2),RAP(10),XI(10,2),A(10,10),B(10),X(10,2)
      DIMENSION CKO(10)
      LAF=0
      COEF=COEFI
      CALCUL DES LOGARITHMES DES ACTIVITES DE CHAQUE CONSTITUANT
      DANS CHAQUE PHASE
      DO 90 I=1,NA
90     RAP(I)=(X(I,1)-X(I,2))/(X(NA,1)-X(NA,2))
102    DO 107 I=1,2
      DO 104 N=1,NN
      XI(N,I)=X(N,I)
      V(N,I)=0
      W(N,I)=0
      DO 105 M=1,NN
      V(N,I)=V(N,I)+X(M,I)*G(M,N)
105    W(N,I)=W(N,I)+X(M,I)*G(M,N)*TAU(M,N)
      Z(N,I)=W(N,I)/V(N,I)
104    AC(N,I)=ALOG(X(N,I))+Z(N,I)
      DO 107 L=1,NN
      DO 107 M=1,NN
107    AC(L,I)=AC(L,I)+X(M,I)*G(L,M)*(TAU(L,M)-Z(M,I))/V(M,I)
      CALCUL ET TEST DE LA FONCTION F A RESOUDRE
      DO 121 N=1,NN
121    F(N)=AC(N,1)-AC(N,2)
      DO 610 N=1,NN
610    IF (ABS(F(N)).GT.EPSIL) GOTO 119
      DO 7 I=1,NN
      CKO(I)=CK(I)
      CK(I)=X(I,1)/X(I,2)
      7    IF (ABS(1.-(CK(I)/CKO(I))).GT.PRECI) IFIN=1
      RETURN
      CONTINUATION DU CALCUL ITERATIF
      CALCUL DES DERIVEES DE LA FONCTION F PAR RAPPORTS AUX
      CONCENTRATIONS DES DEUX PHASES
119    DO 103 I=1,2
      DO 109 L=1,NA
      L1=L+1
      DO 109 K=L1,NN
      DDQ(L,K,I)=G(L,K)*(TAU(L,K)-Z(K,I))/V(K,I)+G(K,L)*(TAU(K,L)-Z(L
1
I))/V(L,I)
      DO 110 M=1,NN
110    DDQ(L,K,I)=DDQ(L,K,I)+X(M,I)*G(L,M)*G(K,M)/V(M,I)**2*(2.*Z(M,I)-
1    (TAU(L,M)+TAU(K,M)))
109    DDQ(K,L,I)=DDQ(L,K,I)
      DO 112 L=1,NN
      DDQ(L,L,I)=1./X(L,I)-2.*Z(L,I)/V(L,I)
      DO 112 M=1,NN

112 DDQ(L,L,I)=DDQ(L,L,I)+X(M,I)*(G(L,M)/V(M,I)**2*(Z(M,I)-TAU(L,
1M))

```



```

DO 113 J=1,NN
DO 113 L=1,NA
113 DA(L,J,I)=DDQ(J,L,I)-DDQ(J,NN,I)
103 CONTINUE
LAP=LAP+1
IF(LAP-50) 143,48,48
C CALCUL DES COEFFICIENTS PERMETTANT DE TROUVER LES
C AINCREMENTS DES VARIABLES DANS LA METHODE DE NEWTON
143 DO 301 I=1,NN
A(I,NN)=0.
B(I)=-F(I)
DO 301 J=1,NA
A(I,NN)=A(I,NN)-DA(J,I,2)*RAP(J)
301 A(I,J)=DA(J,I,1)
C LE SOUS PROGRAMME RESOUT LE SYSTEME D'EQUATIONS
CALL MATRIX(A,NN,B)
C CALCUL DES NOUVELLES VALEURS DES CONCENTRATIONS
DO 302 I=1,NA
X(I,2)=X(I,2)+COEF*B(NN)*RAP(I)
302 X(I,1)=X(I,1)+COEF*B(I)
LIP=0
C SOUS RELAXATIONS PHYSIQUE POUR MAINTENIR LES X(I,J) DANS
C * L'INTERVALLE 0 , 1
2 LIP=LIP+1
147 DO 303 J=1,2
S=0.
DO 304 I=1,NA
304 S=S+X(I,J)
X(NN,J)=1.-S
DO 305 L=1,NN
IF(ABS(X(L,J)-0.5)-0.5) 305,145,145
145 IF(LIP.EQ.5) GOTO 48
COEF=0.20*COEF
DO 1 I=1,NA
X(I,2)=X1(I,2)+COEF*B(NN)*RAP(I)
1 X(I,1)=X1(I,1)+COEF*B(I)
GOTO 2
305 CONTINUE
303 CONTINUE
COEF=COEF*I
C TEST A PROXIMITE DU POINT CRITIQUE
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 PRINT*, 'PROXIMITE DU POINT CRITIQUE'
48 PRINT*,LAP
RETURN
END
SUBROUTINE MATRIX(A,N,B)
C CE SOUS PROGRAMME RESOUT LE SYSTEME (A)*(X)=(B)
DIMENSION IV(10),A(10,10),B(10)
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) GOTO 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) GOTO 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(IR)=S
6  A(IC,IC)=1.
   DO 7 L=1,N
7  A(IC,L)=A(IC,L)/AMAX
     B(IC)=B(IC)/AMAX
   DO 9 M=1,N
     IF(M.EQ.IC) GOTO 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  SUBROUTINE MATDEE
   CE SOUS PROGRAMME RESOUT LE BILAN DE MATIERE GLOBAL
   COMMON/CHA/EZ(10,30),F(30),CKO(10),N
   COMMON/EG/X(10,30),Y(10,30),K(10,30),E(32),R(32),AT(30)
   DIMENSION P(30),Q(30)
   NA=N-1
   P(1)=-1./(1.+AT(1))
   Q(1)=F(1)/(1.+AT(1))
   DO 1 J=2,NA
     A=1.+AT(J)+AT(J-1)*P(J-1)
     P(J)=-1./A
1  Q(J)=(F(J)+AT(J-1)*Q(J-1))/A
     E(N)=(F(N)+AT(NA)*Q(NA))/(1.+AT(N)+AT(NA)*P(NA))
     DO 3 L=2,N
       J=N-L+1
3  E(J)=Q(J)-P(J)*E(J+1)
     DO 4 J=1,N
4  R(J)=AT(J)*E(J)
   RETURN
   END

```

```

C  SUBROUTINE MXT
C  CE SOUS PROGRAMME CALCUL LE BILAN DE MATIERE DE CHAQUE
C  *CONSTITUANT
   COMMON/CHA/EZ(10,30),F(30),CKO(10),N
   COMMON/VP/ AK(10),EPSIL,CCEE,IFIN,M,MA
   COMMON/EG/X(10,30),Y(10,30),K(10,30),E(32),R(32),AT(30)
   DIMENSION AA(30),BB(30),CC(30),DD(30)
   DIMENSION PP(30),QQ(30)

```



```

REAL K
C   CALCUL DES COEFFICIENTS DE LA MATRICE
DO 7 I=1,M
DO 8 J=2,N
AA(J)=-K(I,J-1)*R(J-1)
BB(J)=E(J)+R(J)*K(I,J)
CC(J)=-E(J+1)
9  DD(J)=F(J)*FZ(I,J)
BB(1)=E(1)+R(1)*K(I,1)
CC(1)=-E(2)
DD(1)=F(1)*FZ(I,1)
C   CALCUL DES COEFFICIENTS INTERMEDIAIRES
PP(1)=CC(1)/BB(1)
QQ(1)=DD(1)/BB(1)
DO 1 J=2,N
PP(J)=CC(J)/(BB(J)-AA(J)*PP(J-1))
1  QQ(J)=(DD(J)-AA(J)*QQ(J-1))/(BB(J)-AA(J)*PP(J-1))
C   RESULTATS
Y(I,N)=QQ(N)
DO 2 JJ=2,N
J=N-JJ+1
2  Y(I,J)=QQ(J)-PP(J)*Y(I,J+1)
DO 5 J=1,N
5  X(I,J)=K(I,J)*Y(I,J)
7  CONTINUE
RETURN
END

```

EXTRACTEUR DE 12 ETAGES

SYSTEME :

CYCLO-C6
 BENZENE
 ISO-C8
 FURFUROL

CONDITIONS OPERATOIRES

	DEBIT	CYCLO-C6	BENZENE	ISO-C8	FURFUROL
ALIMENTATION 1	50.00	0.00	0.00	1.00	0.00
ALIMENTATION 2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 5	100.00	0.80	0.20	0.00	0.00
ALIMENTATION 6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ALIMENTATION 12	200.00	0.00	0.00	0.00	1.00
XR/XE HYPOTHESES		5.50	1.30	10.00	0.10

LES CONCENTRATIONS ET LES DEBITS SONT EXPRIMES EN UNITES DE POIDS

PARAMETRES NRTL

ALPHA(12)=0.3000	CA(12)= -37.00	CA(21)= 445.00
ALPHA(13)=0.3000	CA(13)= 428.00	CA(31)= -262.00
ALPHA(14)=0.3500	CA(14)= 1420.00	CA(41)= 979.00
ALPHA(23)=0.3000	CA(23)= 824.00	CA(32)= -207.00
ALPHA(24)=0.3000	CA(24)= 434.00	CA(42)= 197.00
ALPHA(34)=0.3000	CA(34)= 1284.00	CA(43)= 1400.00

RESULTATS DE CALCUL

		CYCLO-C6	BENZENE	ISO-C8	FURFUR
R(1)	61.090	0.0453	0.0882	0.7922	0.0743
E(1)	228.888	0.0092	0.0755	0.0882	0.8271
R(2)	64.354	0.1024	0.1127	0.7108	0.0741
E(2)	239.978	0.0203	0.0945	0.0775	0.8077
R(3)	67.648	0.1849	0.1235	0.6165	0.0751
E(3)	243.242	0.0357	0.1009	0.0655	0.7979
R(4)	72.934	0.3187	0.1322	0.4720	0.0771
E(4)	246.536	0.0593	0.1040	0.0483	0.7885
R(5)	180.295	0.5806	0.1458	0.1924	0.0812
E(5)	251.822	0.1006	0.1070	0.0183	0.7741
R(6)	175.452	0.5959	0.1241	0.1975	0.0825
E(6)	259.182	0.1033	0.0910	0.0188	0.7869
R(7)	357.621	0.6103	0.1032	0.2017	0.0848
E(7)	254.340	0.1048	0.0750	0.0191	0.8012
R(8)	422.970	0.3137	0.0775	0.0944	0.5144
E(8)	436.406	0.3237	0.0785	0.0978	0.5000
R(9)	168.532	0.6252	0.0822	0.2066	0.0861
E(9)	501.944	0.1074	0.0598	0.0195	0.8133
R(10)	164.673	0.6401	0.0614	0.2121	0.0864
E(10)	247.420	0.1110	0.0450	0.0202	0.8237
R(11)	161.073	0.6508	0.0414	0.2202	0.0875
E(11)	243.561	0.1130	0.0304	0.0210	0.8356
R(12)	121.112	0.6432	0.0224	0.2461	0.0883
E(12)	239.961	0.1122	0.0165	0.0236	0.8477

C E R E S U L T A T A E T E O B T E N U E N
26 I T E R A T I O N

L E R R E U R M O Y E N N E E S T D E 0.001631

C O L O N N E D E D I S T I L L A T I O N D E 1 5 E T A G E S

S Y S T E M E :

BENZENE
CYCLOHEX
TOLUENE

D O N N E E S D E S C O R P S P U R S

1-BENZENE

TC=562.0000 PC= 48.6000 VC=260.1000
 W= 0.2110 WH= 0.2110 DIP= 0.0000
 T1=273.1500 T2=323.1500 T3=373.1500
 V1=104.0600 V2=109.7900 V3=112.2490
 CP1= 6.9000 CP2=1211.0330 CP3=220.7900
 CP4= 0.0000 CP5= 0.0000 CP6= 999.0000
 CH1= -7.8200 CH2= 0.0536 CH3= 0.0000
 CH4= 0.0000 CH5= 0.0000 CH6=6952.1499
 PM= 78.0000

2-CYCLOHEX

TC=554.1000 PC= 1.5700 VC=309.6000
 W= 0.2080 WH= 0.2080 DIP= 0.0000
 T1=273.1500 T2=323.1500 T3=373.1500
 V1=104.0600 V2=109.7900 V3=112.2490
 CP1= 6.8500 CP2=1203.5300 CP3=222.8600
 CP4= 0.0000 CP5= 0.0000 CP6= 999.0000
 CH1=-13.3400 CH2= 0.0728 CH3= 0.0000
 CH4= 0.0000 CH5= 0.0000 CH6=6843.6499
 PM= 84.0000

3-TOLUENE

TC=594.0000 PC= 40.0000 VC=331.0600
 W= 0.2414 WH= 0.2414 DIP= 0.0000
 T1=273.1500 T2=323.1500 T3=373.1500
 V1=104.0600 V2=109.7900 V3=112.2490
 CP1= 6.9500 CP2=1344.8000 CP3=219.4800
 CP4= 0.0000 CP5= 0.0000 CP6=1000.0000
 CH1= -6.8200 CH2= 0.0614 CH3= 0.0000
 CH4= 0.0000 CH5= 0.0000 CH6=7185.2900
 PM= 92.0000

PARAMETRES NRTL

BENZENE -CYCLOHEX

CC(1,2)= 411.300 CC(2,1)= -37.500 CT(1,2)= 0.115 CT(2,1)=-1.557
 PC(1,2)= 0.200 PC(2,1)= 0.200 PT(1,2)= 0.000 PT(2,1)= 0.000
 K(1,2)= 0.000 K(2,1)= 0.000

BENZENE -TOLUENE

CC(1,3)=-560.100 CC(3,1)= 756.100 CT(1,3)=-2.543 CT(3,1)= 3.260
 PC(1,3)= 0.200 PC(3,1)= 0.200 PT(1,3)= 0.000 PT(3,1)= 0.000
 K(1,3)= 0.000 K(3,1)= 0.000

CYCLOHEX-TOLUENE

CC(2,3)= 148.300 CC(3,2)= 158.100 CT(2,3)=-0.118 CT(3,2)=-1.018
 PC(2,3)= 0.200 PC(3,2)= 0.200 PT(2,3)= 0.000 PT(3,2)= 0.000
 K(2,3)= 0.000 K(3,2)= 0.000

C O N D I T I O N S D E L A D I S T I L L A T I O N

!	PCOND	!	PD	!	DP	!	TCOND	!
!	1.0000	!	1.2000	!	0.0166	!	350.0000	!
!	N	!	ICOND	!	ITMAX	!	IMP	!
!	15	!	0	!	40	!	39	!

L E C T U R E D U R E L U X E T D U D I S T I L L A T

!	L(1)	!	U(1)	!	V(1)	!	W(1)	!
!	120.0000	!	60.0000	!	0.0000	!	0.0000	!

E T A T D E S A L I M E N T A T I O N S

!	IALIM	!	F(NA)	!	TE(NA)	!	EV(NA)	!
!	-1	!	100.00	!	350.00	!	0.0000	!

TOLUENE
ZF(3, 8)= 0.3940

R E S U L T A T S D E S C A L C U L S

C H A R G E A S O N P O I N T D E B U L L E

F(8)	TF(8)	PF(8)
100.000	371.910	1.300

C O M P O S I T I O N D E L A L I M E N T A T I O N

BENZENE
Z(1,8)=0.600000 ZZ(1,8)=0.000000
CYCLOHEX
Z(2,8)=0.006000 ZZ(2,8)=0.000000
TOLUENE
Z(3,8)=0.394000 ZZ(3,8)=0.000000

LA QUANTITE DE CHALEUR RETIREE AU CONDENSEUR EST EGALE A
QC= 1210967.

LA QUANTITE DE CHALEUR APPORTEE AU REBOUILLEUR EST EGALE A
QW= 1498248.

ITER	N	NA
0	15	8

J	DT(J)	T(J)
1	354.2795	354.2795
2	361.4132	361.4132
3	363.1592	363.1592
4	364.9592	364.9592
5	366.7362	366.7362
6	368.4960	368.4960
7	370.2700	370.2700
8	372.0882	372.0882
9	373.3003	373.3003
10	374.5849	374.5849
11	376.0373	376.0373
12	377.8582	377.8582
13	380.4141	380.4141
14	384.1349	384.1349
15	388.7736	388.7736

J	L(J)	U(J)
1	120.0000	60.0000
2	120.0000	0.0000
3	120.0000	0.0000
4	120.0000	0.0000
5	120.0000	0.0000
6	120.0000	0.0000
7	120.0000	0.0000
8	220.0000	0.0000
9	220.0000	0.0000
10	220.0000	0.0000
11	220.0000	0.0000
12	220.0000	0.0000
13	220.0000	0.0000
14	220.0000	0.0000
15	40.0000	0.0000

J	V(J)	W(J)
1	0.0000	0.0000
2	180.0000	0.0000
3	180.0000	0.0000
4	180.0000	0.0000
5	180.0000	0.0000
6	180.0000	0.0000
7	180.0000	0.0000
8	180.0000	0.0000
9	180.0000	0.0000
10	180.0000	0.0000
11	180.0000	0.0000
12	180.0000	0.0000
13	180.0000	0.0000
14	180.0000	0.0000
15	180.0000	0.0000

J	SX(J)	SY(J)
1	0.9144	1.4903
2	0.6880	0.9144
3	0.6024	0.7635
4	0.5854	0.7064
5	0.6044	0.6951
6	0.6455	0.7078
7	0.7033	0.7351
8	0.7774	0.7737
9	0.7260	0.6994
10	0.6838	0.6365
11	0.6534	0.5850
12	0.6424	0.5479
13	0.6710	0.5344
14	0.7902	0.5694
15	1.1284	0.7150

J	ITER	N	NA	Y	X	Y
	0	15	8			
	X	Y	X			
1	.9532583	.9706178	.0103122	.0146313	.0364296	.0147535
2	.9098045	.9538383	.0074824	.0104459	.0827144	.0357148
3	.8554475	.9285619	.0062920	.0088286	.1382574	.0626116
4	.7996376	.8994086	.0057909	.0081803	.1945709	.0924115
5	.7452354	.8687921	.0053359	.0078868	.2461790	.1233200
6	.6952247	.8369645	.0053298	.0076721	.2994461	.1553628
7	.6451750	.8032056	.0051055	.0074421	.3497188	.1892929
8	.5950117	.7668548	.0048437	.0071690	.4001449	.2259763
9	.5684456	.7465934	.0042120	.0062884	.4273413	.2471196
10	.5395647	.7235409	.0036611	.0055233	.4567732	.2709370
11	.5052811	.6948015	.0031573	.0048306	.4915606	.3003686
12	.4593402	.6539189	.0026581	.0041570	.5380002	.3419262
13	.3913023	.5880244	.0021078	.0034287	.6065890	.4085478
14	.2922688	.4788554	.0014651	.0025653	.7062653	.5185804
15	.1780268	.3275103	.0008275	.0016247	.8211466	.6708646

DELTA MOYEN= 138287.7

! LA QUANTITE DE CHALEUR RETIREE AU CONDENSEUR EST EGALE A !
! QC= 1207167. !

! LA QUANTITE DE CHALEUR APPOREE AU REBOUILLEUR EST EGALE A !
! GW= 1207829. !

ITER	N	NA
39	15	8

J	DT(J)	T(J)
1	0.0001	353.9956
2	-0.0001	360.7733
3	0.0002	362.2433
4	0.0001	364.0551
5	0.0001	366.1660
6	0.0001	368.4277
7	0.0000	370.6345
8	0.0001	372.6100
9	0.0001	374.7722
10	0.0002	377.6182
11	0.0001	381.0949
12	0.0002	384.9253
13	0.0001	388.6672
14	0.0001	391.8970
15	0.0002	394.2976

J	L(J)	U(J)
1	120.0000	60.0000
2	115.7445	0.0000
3	114.2980	0.0000
4	112.4966	0.0000
5	110.4935	0.0000
6	108.3015	0.0000
7	106.3179	0.0000
8	204.0040	0.0000
9	200.5086	0.0000
10	195.9913	0.0000
11	190.7199	0.0000
12	185.2916	0.0000
13	180.4019	0.0000
14	176.5220	0.0000
15	40.0001	0.0000

J	V(J)	W(J)
1	0.0000	0.0000
2	180.0000	0.0000
3	175.7445	0.0000
4	174.2980	0.0000
5	172.4966	0.0000
6	170.4334	0.0000
7	168.3015	0.0000
8	166.3179	0.0000
9	164.0040	0.0000
10	160.5086	0.0000
11	155.9912	0.0000
12	150.7198	0.0000
13	145.2916	0.0000
14	140.4019	0.0000
15	136.5219	0.0000

J	SX(J)	SY(J)
1	1.0000	1.0000
2	1.0000	1.0000
3	1.0000	1.0000
4	1.0000	1.0000
5	1.0000	1.0000
6	1.0000	1.0000
7	1.0000	1.0000
8	1.0000	1.0000
9	1.0000	1.0000
10	1.0000	1.0000
11	1.0000	1.0000
12	1.0000	1.0000
13	1.0000	1.0000
14	1.0000	1.0000
15	1.0000	1.0000

J	ITER	N		NA		X	Y
	39	15	15	8	8		
	X	Y	X	Y	X	Y	
1	.9676137	.9769965	.0098577	.0139821	.0225286	.0090243	
2	.9895195	.9676136	.0070733	.0098577	.0534082	.0225286	
3	.8964950	.9491115	.0057404	.0080239	.0977626	.0428659	
4	.8208829	.9209788	.0050934	.0071577	.1560221	.0718644	
5	.7705784	.8836564	.0047589	.0067502	.2246647	.1095920	
6	.6769829	.8399392	.0045542	.0065535	.2964625	.1535073	
7	.6324130	.7947496	.0044013	.0064449	.3631870	.1988046	
8	.5767769	.7533368	.0042725	.0062697	.4189506	.2402934	
9	.5173564	.7056020	.0034466	.0052625	.4791970	.2891353	
10	.4373762	.6341793	.0026750	.0042523	.5599483	.3615690	
11	.3422521	.5370726	.0019548	.0033062	.6557935	.4596207	
12	.2443783	.4201888	.0013146	.0024169	.7543078	.5773933	
13	.1581389	.2982813	.0008005	.0016177	.8410609	.7001002	
14	.0926142	.1893496	.0004386	.0009678	.9069481	.8096815	
15	.0485883	.1055135	.0002135	.0005045	.9511943	.8939831	

DELTA MOYEN= 1.5459955E-08

NOMENCLATURE DISTIL

- NCOMP : Nombre de constituants
- DMW(I) : Masse molaire du constituant I (g/mole)
- NOM(I) : Nom du constituant
- TCRIT : Temperature critique du constituant I (K)
- PCRIT : Pression critique du constituant I(atm)
- VCRIT : Volume critique du constituant I (cm³/mole)
- OMEGA(I) : Facteur acentrique du constituant I sans dimension
- OMEGAH(I): Facteur acentrique de l'homomorphe du constituant I si celui-ci est un corps polaire, sans dimension
- DIPOLE(I) : Moment dipolaire du constituant I (debyes)
- ETA(I) : Coefficient d'association de la corrélation d'O'CONNELL, sans dimension
- T1 T2 T3 : Trois temperatures (K)
- V1 V2 V3 : Les volumes liquides correspondants(cm³/mole)
- CPSAT(I,J): Coefficients donnant la tension de vapeur du constituant I en fonction de la température
- CHIDAL(I,J): Coefficient de l'équation donnant l'enthalpie molaire idéale du constituant I en fonction de la température $CHIDAL(I,J) = C_j^*$
 $CHIDAL(I,6) = h_0^*$
- CC(I,J), CC(J,I) : Valeurs déterminer par le programme NRTLE des paramètres C_{ij}^c et C_{ji}^c (cal/mole)
- PC(I,J) : de même, α_{ij}^c sans dimension
- CT(I,J), CT(J,I): de même, C_{ij}^T et C_{ji}^T (cal/mole/K)
- PT(I,J) : de même, α_{ij}^T (K)

NCUNIT : Variable codée précisant l'unité de
 concentration des données:
 0 fractions molaires
 1 fraction pondérales

E(I) : Nombre de moles ou masse du constituant I
 dans la charge

PCOND : Pession au condenseur (atm)

PD : Pression de l'étage 2

DP : Perte de charge par etage (atm)

TCOND : Température du condenseur(K)

N : Nombre d'étages total de la colonne

ICOND : Variable codée :
 ICOND=0 on calcul l'équilibre à pression et
 debit vaporisé V1·FIXés
 ICOND=1 on suppose le condenseur froid et on
 calcule l'enthalpie liquide à la
 temperature TCOND des flux qui entre
 au condenseur

ITMAX : Nombre maximal d'itération

IMP : Impression toutes les IMP itérations

NE : Nombre d'étage d'alimentation

NS : Nombre d'étage où s'effectue un soutirage liquide
 ou vapeur ou un échange de chaleur

L(1) : Débit de reflux (moles/h)

U(1) : Débit de distilat liquide (moles/h)

V(1),W(1): La somme de ces deux débits et le débit de
 distilat vapeur (moles/h)

V(1),W(1): La somme de ces deux débits et le débit de
distillat vapeur (moles/h)

NA : Numéro d'étage d'alimentation

IEXT : Variable codée

IEXT=1 : l'alimentation est supposée liquide
au dessous de sa température d'ébullition
sinon on fait un calcul d'équilibre liquide-
vapeur

IALIM : Variable codée

IALIM = -1 alimentation liquide à température
d'ébullition

IALIM = 1 alimentation vapeur à sa température
de rosée

IALIM = 0 alimentation partiellement vaporisée

F(NA) : Débit molaire de l'alimentation introduite à
l'étage NA (moles/h)

TE(NA) : Température de l'alimentation à l'étage NA (K)

FV(NA) : Débit molaire de l'alimentation à l'étage NA
sous forme de vapeur (moles/h)

ZE(I,NA) : Fraction molaire du constituant I dans l'alimenta-
tion de l'étage NA

NU : Etage où est opéré un soutirage ou un retrait ou
un apport de calories

U(J) : Débit molaire du soutirage liquide à l'étage J
(moles/h)

W(J) : Débit molaire de soutirage vapeur à l'étage J
(moles/h)

QH(J) : Apport(+) ou retrait(-) de calories à l'étage J
(cal/h)

MARK : Variable codée permettant:

_ Soit l'arrêt des calculs: MARK=4

_ Soit la lecture de nouvelles données

A(J) : Coefficient de la matrice tridiagonale

ALIM(I) : Débit molaire obtenu en faisant la somme

$$N_j^L + N_j^U + N_j^V + N_j^W$$

B(J) : Coefficient r_j de la matrice tridiagonale

C(J) : Coefficient s_j de la matrice tridiagonale

CYX(I,J) : Constante d'équilibre du constituant I à l'étage J

F(J) : Débit molaire d'alimentation à l'étage J (moles/h)

FL(J) : Débit molaire liquide d'alimentation à l'étage J
(moles/h)

FV(J) : Débit molaire vapeur d'alimentation à l'étage J
(moles/h)

G(I,J) : Constante d'équilibre K_{ij} dans le sous programme
(COLONNE)

HE(J) : Enthalpie molaire de l'alimentation à l'étage J
(cal/mole)

HEL(J) : Enthalpie molaire de la fraction liquide de
l'alimentation à l'étage J (cal/mole)

HEV(I,J) : Enthalpie molaire de la fraction liquide de
l'alimentation à l'étage J (cal/mole).

HL(J) : Enthalpie molaire des liquides $L(j)$ et $U(j)$ quittants
l'étage J (cal/mole)

HV(J) : Enthalpie molaire des vapeurs $V(j)$ et $W(j)$ quittants
l'étage J (cal/mole)

- L(J) : Débit molaire du liquide sortant de l'étage J
après soutirage (moles/h)
- U(J) : Débit molaire du liquide soutiré de l'étage J
(moles/h)
- V(J) : Débit molaire de vapeur sortant de l'étage J
après soutirage (moles/h)
- W(J) : Débit molaire de vapeur soutiré à l'étage J
(moles/h)
- Z(I,J) : Fraction molaire du constituant I dans la partie
liquide, de l'alimentation J
- ZF(I,J) : Fraction molaire du constituant I de l'alimentation J
- ZZ(I,J) : Fraction molaire du constituant I, dans la partie
vapeur de l'alimentation J

NOMENCLATURE EXTRACT

- NN : nombre du constituant du mélange
- PRECI : Précision requise sur la variation relative du
rapport $x_i^{(2)} / x_i^{(1)}$ entre deux itérations
- PREO : Précision requise sur la valeur de ϵ
- T : Température de l'extracteur
- CA(I,J) : Paramètre C_{ij} (cal/mole)
- PL(I,J) : Paramètre α_{ij} sans dimension
- DMW(I) : Poids moléculaire du constituant I (g/mole)
- NOM(I) : Nom du constituant I
- CKO(I) : Valeur hypothèse du rapport $x_i^{(2)} / x_i^{(1)}$ des fractions
molaires du constituant I dans l'extract et le
raffinat, sans dimension

N : Nombre d'étages théoriques de l'extracteur
 NAL : Nombre d'étages recevant une alimentation
 NCUNIT : Variable codée indiquant l'unité de concentration
 0 fraction molaire
 1 fraction pondérale
 IDENT : Mot alpha numérique indiquant l'unité de concentration
 K : Numéro de l'étage d'alimentation
 F(K) : Débit total de l'alimentation de l'étage K (moles/h)
 ou (g/h)
 FZ(I,K) : Fraction molaire ou pondérale du constituant I
 dans l'alimentation de l'étage K
 MARK : Test de fin de calcul
 1 nouvelles alimentations
 0 nouveaux problèmes
 -1. sortie du programme
 AF(J) : Débit total de l'alimentation de l'étage J (moles/h)
 G(I,J) : Grandeur sans dimension: $\exp(-\alpha_{ij}C_{ij}/RT)$
 TAU(I,J) : Grandeur sans dimension C_{ij}/RT
 AT(J) : Valeur du rapport N_j^R/N_j^E sans dimension
 E(J) : Débit molaire de la phase extrait de l'étage J
 (moles/h)
 ERR : Grandeur ϵ , fraction molaire
 IFIN : Test sur la précision requise sur la variation
 relative des rapports a été atteinte
 0 précision atteinte
 1 on continue les itération

- K(I,J) : Valeur du rapport $\frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}}$, sans dimension
- R(J) : Débit molaire de la phase raffinat sur l'étage J
(moles/h)
- SX(J) : Somme des fractions molaires du raffinat sur
l'étage J, étendue à tous les constituants
- SY(J) : Somme des fractions molaires de l'extrait sur
l'étage J, étendue à tous les constituants
- X(I,J) : Fraction molaire du constituant I dans le
raffinat sur l'étage J
- Y(I,J) : Fraction molaire du constituant I dans
l'extrait sur l'étage J

