

# Étude des modèles thermodynamiques pour représenter des mélanges contenant des hydrocarbures, de l'eau et des alcools

## II. Prédiction des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires à partir d'une base restreinte de données expérimentales

Otilio Hernández-Garduza\*, Fernando García-Sánchez, Alejandrina Salas-Padrón,  
Gaudencio Elosa-Jiménez

*Grupo de Simulación Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, 07730 México D.F., Mexico*

Received 9 December 1998; received in revised form 21 October 1999; accepted 3 November 1999

---

### Abstract

In this work we have been interested in the problem of predicting thermodynamic properties of binary systems in a wide range of temperature or pressure. Towards this end, we have estimated the parameters of the models considered in a previous paper by using both vapor–liquid equilibrium data and mixing enthalpies determined at low temperatures (usually at 298.15 K). The obtained results show that at moderate temperatures, the representation of the vapor–liquid equilibria and mixing enthalpies is comparable to that obtained with the parameters estimated over the whole set of data used in the first part of this work. At high temperature, the calculation of the vapor–liquid equilibria is very satisfactory. The interest of this method remains, of course, in the limited quantity of data which we can dispose (i.e., thermodynamic properties at a single temperature), but also in the method of parameter estimation that ensure the thermodynamic consistency of the models.

### Résumé

Dans ce travail nous nous sommes intéressés au problème de la prédiction des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires dans une large intervalle de température ou de pression. A cet effet, nous avons estimé les paramètres des modèles considérés dans un premier article à partir uniquement des données d'équilibre liquide–vapeur et d'enthalpies de mélange à basse température (généralement à 298.15 K). Les résultats obtenus montrent que dans le domaine des moyennes températures, la représentation des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange est comparable à celle obtenue avec les paramètres ajustés sur l'ensemble de notre base de données utilisée dans la première partie de ce travail. A haute température, le calcul des équilibres liquide–vapeur reste très satisfaisant. L'intérêt de cette méthode réside, évidemment, dans la base de données très restreinte dont il faut disposer (i.e., propriétés thermodynamiques à une seule température), mais aussi dans la méthode d'estimation des paramètres qui garantit la cohérence thermodynamique des modèles. ©2000 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

*Keywords:* Thermodynamics; Equation of state; Vapor–liquid equilibria; Excess function; Enthalpy

*Mots clés:* Thermodynamique; Équation d'état; Équilibres liquide–vapeur; Fonction d'excès, Enthalpie

---

### 1. Introduction

Dans un article précédent [1] nous avons présenté quatre modèles de fonctions d'excès qui, associés à l'équation d'état de Peng–Robinson modifiée par Rauzy [2] et corrigée pour les corps purs par Carrier et al. [3], permettent d'obtenir une représentation 'correcte' des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires.

Dans cet étude-là, les paramètres d'interactions binaires de ces modèles ont été ajustés, pour chaque système, sur l'ensemble de notre base de données expérimentales d'équilibre liquide–vapeur et d'enthalpies de mélange sous basse pression.

Dans ce travail, nous avons estimé les paramètres des modèles sur une base très restreinte de données expérimentales, à savoir des mesures d'équilibre liquide–vapeur et d'enthalpie de mélange à une seule température. Nous avons ensuite calculé l'ensemble des données thermodynamiques

\* Corresponding author. Fax: +52-5-368-9203.

non seulement à basse température, mais aussi sous hautes pressions.

Le but de cette étude est de mettre à l'épreuve les relations que nous avons proposées pour les variations des paramètres des modèles en fonction de la température; elle doit aussi permettre de vérifier que l'utilisation d'une méthode thermodynamiquement cohérente pour l'estimation des paramètres d'un modèle (même basée sur des données expérimentales monothermes) permet de prédire des équilibres liquide-vapeur dans une large intervalle de température et de pression.

## 2. Estimation des paramètres d'interactions binaires des modèles

### 2.1. Paramètres d'interactions binaires à une seule température

Nous avons ici encore considéré les modèles de fonctions d'excès décrits et étudiés en détail dans la première partie de ce travail, à savoir les modèles dérivant de ceux d'Adachi et Sugie [4] et de la Molécule Entourée [1] qui dépendent de deux paramètres d'interactions binaires  $E_{ij}^{(0)}$  et  $E_{ij}^{(1)}$ , et les modèles NRTL [5] et de Schwartzentruber et Renon [6] qui dépendent d'un troisième paramètre  $e_{ij}^{(2)}$ .

Nous avons adopté pour ces paramètres  $E_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}$  les variations en fonction de la température proposées précédemment.

$$E_{ij}^{(k)} = A_{ij}^{(k)} + B_{ij}^{(k)} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad k = 0, 1 \quad (1)$$

$$e_{ij}^{(2)} = A_{ij}^{(2)} + B_{ij}^{(2)} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (2)$$

où  $T_0$  est la température de référence.

Dans ce travail, nous avons estimé les paramètres  $A_{ij}^{(k)}$  et  $B_{ij}^{(k)}$  de ces modèles uniquement à partir de données thermodynamiques à une seule température  $T_0$ . Pour des raisons pratiques nous avons choisi  $T_0=298.15$  K, température à laquelle on dispose généralement de mesures d'enthalpies de mélange.

Le calcul des équilibres liquide-vapeur ne dépendant que des paramètres  $E_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}$  à la température  $T_0$ , on a ainsi:

$$E_{ij}^{(k)}(T_0) = A_{ij}^{(k)} \quad k = 0, 1 \quad (3)$$

$$e_{ij}^{(2)}(T_0) = A_{ij}^{(2)} \quad (4)$$

On ajuste donc les paramètres  $A_{ij}^{(k)}$  sur les seules données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur à cette température, si elles existent.

La représentation de l'enthalpie de mélange à une température quelconque suppose que l'on connaisse, non seulement les paramètres enthalpiques,

$$H_{ij}^{(k)} = E_{ij}^{(k)} + B_{ij}^{(k)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad k = 0, 1 \quad (5)$$

$$h_{ij}^{(2)} = B_{ij}^{(2)} \left( \frac{T_0}{T} \right) \quad (6)$$

mais aussi les paramètres  $E_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}$  nécessaires à la résolution de l'équation d'état.

Lorsqu'on prend pour l'enthalpie de mélange les données expérimentales à la température  $T_0$ , on a

$$H_{ij}^{(k)} = E_{ij}^{(k)} + B_{ij}^{(k)} \quad k = 0, 1 \quad (7)$$

$$h_{ij}^{(2)}(T_0) = B_{ij}^{(2)} \quad (8)$$

Les paramètres  $E_{ij}^{(k)}(T_0) = A_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}(T_0) = A_{ij}^{(2)}$  étant déjà connus par l'ajustement sur les données d'équilibre liquide-vapeur, il est alors possible de résoudre l'équation d'état à la température  $T_0$  et d'ajuster  $H_{ij}^{(k)}(T_0)$  et  $h_{ij}^{(2)}(T_0)$  à partir des mesures d'enthalpie de mélange à la même température  $T_0$ ; on en déduit alors les valeurs correspondantes des paramètres  $B_{ij}^{(k)}$ .

A partir de mesures d'équilibre liquide-vapeur et d'enthalpies de mélange effectuées respectivement à une seule température, il est ainsi possible de prédire les propriétés thermodynamiques de tous les systèmes considérés dans une large intervalle de températures et de pressions. Dans la suite de notre étude nous avons considéré (1) les systèmes binaires 'basse pression' qui ont fait l'objet de l'étude présentée dans l'article précédent afin de disposer ainsi d'une base de comparaison pour tester la méthode prédictive et (2) des systèmes binaires à plus haute température et pression, afin de mettre en évidence les limites de la méthode proposée ici.

### 2.2. Paramètres d'interactions binaires à d'autres températures

Dans cette partie, nous généralisons la méthode de calcul des paramètres  $E_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}$  des modèles à partir d'une base de données comprenant des équilibres liquide-vapeur à une température quelconque  $T_{lv}$  et des enthalpies de mélange à une autre température  $T_h$ .

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe précédent, le calcul des enthalpies de mélange à une température  $T_h$  nécessite que soient également connus les paramètres  $E_{ij}^{(k)}(T_h)$  et  $e_{ij}^{(2)}(T_h)$  qui intervient dans la résolution de l'équation d'état à cette température. Lorsque les températures  $T_{lv}$ , et  $T_h$  ne sont pas égales à la température  $T_0$ , la procédure d'estimation des paramètres  $A_{ij}^{(k)}$  et  $B_{ij}^{(k)}$  peut s'effectuer de la manière suivante:

On commence par estimer les paramètres  $E_{ij}^{(k)}(T_{lv})$  et  $e_{ij}^{(2)}(T_{lv})$  à partir des mesures d'équilibre liquide-vapeur à cette température. Ces paramètres devront finalement satisfaire les conditions générales,

$$E_{ij}^{(k)}(T_v) = A_{ij}^{(k)} + B_{ij}^{(k)} \left( \frac{T_0}{T_v} - 1 \right) \quad k = 0, 1 \quad (9)$$

$$e_{ij}^{(2)}(T_v) = A_{ij}^{(2)} + B_{ij}^{(2)} \left( \frac{T_0}{T_v} - 1 \right) \quad (10)$$

Pour le traitement des enthalpies de mélange à la température  $T_h$ , on utilise un processus itératif; c'est-à-dire, à partir d'une initialisation du paramètre  $B_{ij}^{(k)}$  on estime, à partir des relations (9) et (10),

$$A_{ij}^{0(k)} = E_{ij}^{(k)}(T_v) - B_{ij}^{0(k)} \left( \frac{T_0}{T_v} - 1 \right) \quad k = 0, 1 \quad (11)$$

$$A_{ij}^{0(2)} = e_{ij}^{(2)}(T_v) - B_{ij}^{0(2)} \left( \frac{T_0}{T_v} - 1 \right) \quad (12)$$

puis, à partir des relations générales (1) et (2), on calcule

$$E_{ij}^{0(k)}(T_h) = A_{ij}^{0(k)} + B_{ij}^{0(k)} \left( \frac{T_0}{T_h} - 1 \right) \quad (k = 0, 1) \quad (13)$$

$$e_{ij}^{0(2)}(T_h) = A_{ij}^{0(2)} + B_{ij}^{0(2)} \left( \frac{T_0}{T_h} - 1 \right) \quad (14)$$

ce qui permet de résoudre l'équation d'état à la température  $T_h$ .

On détermine alors les valeurs des paramètres  $H_{ij}^{0(k)}(T_h)$  et  $h_{ij}^{(2)}(T_h)$  qui minimisent les écarts entre les enthalpies de mélange expérimentales et calculées; ces paramètres devant satisfaire les conditions générales,

$$H_{ij}^{0(k)}(T_h) = A_{ij}^{0(k)} + B_{ij}^{0(k)} \left( \frac{2T_0}{T_h} - 1 \right) \quad (14)$$

et

$$h_{ij}^{0(2)}(T_h) = B_{ij}^{0(2)} \left( \frac{T_0}{T_h} \right) \quad (15)$$

On en déduit alors une nouvelle valeur de  $B_{ij}^{0(k)}$  du paramètre  $B_{ij}^{(k)}$  qui sera introduite dans les Eqs. (11)–(14). Le processus est poursuivi jusqu'à la convergence des paramètres  $B_{ij}^{(k)}$  et donc des paramètres  $A_{ij}^{(k)}$ .

Un exemple de ce type de procédure a été appliqué au système 2-propanol–eau pour lequel nous avons choisi la température  $T_v=303.15$  K pour le calcul des équilibres liquide–vapeur et la température de  $T_0=298.15$  K pour le calcul des enthalpies de mélange.

### 3. Prédiction des propriétés thermodynamiques des systèmes sous basse pression

#### 3.1. Prédiction avec les modèles de fonctions d'excès associés aux équations d'état

Nous avons considéré, dans la base de données expérimentales déjà présentée, les systèmes binaires comprenant des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange

à  $T_0=298.15$  K. Pour ces systèmes, nous avons estimé les paramètres  $A_{ij}^{(k)}$  et  $B_{ij}^{(k)}$  à la température  $T_0$  et nous avons ensuite calculé les équilibres liquide–vapeur et les enthalpies de mélange dans tout le domaine de températures. Les résultats obtenus pour les systèmes binaires considérés sont portés dans le Tableau 1. Nous indiquons les écarts sur la pression, la composition de la phase vapeur et les enthalpies de mélange pour les modèles d'Adachi–Sugie, Molécule Entourée, NRTL et Schwartzentruber et Renon.

On constate, en comparant les résultats du Tableau 1 à ceux du Tableau 3 de la première partie de ce travail [1], que l'utilisation de la méthode prédictive ne dégrade pas sensiblement la qualité de la représentation des équilibres liquide–vapeur, et ceci, quel que soit le modèle utilisé.

Seuls les équilibres liquide–vapeur des systèmes 1-propanol– $n$ C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> et 1-butanol– $n$ C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> sont nettement moins bien représentés avec la méthode prédictive avec, respectivement, pour le modèle de Schwartzentruber et Renon,  $\delta P/P=3.20$  et 5.12% au lieu de 0.97 et 2.17%, lorsque les paramètres étaient ajustés sur l'ensemble des données utilisées dans la première partie.

D'une manière générale, on observe une moins bonne restitution des enthalpies de mélange. Cet effet est particulièrement sensible pour le binaire acétone–benzène et les systèmes eau–alcool. On note ainsi, pour le modèle de Schwartzentruber et Renon, des déviations  $\delta H/H$  de l'ordre respectivement de 11.6 et 30 ou 40% avec la méthode prédictive au lieu de 2.5 et 10 ou 30% lorsque les paramètres sont ajustés sur les données expérimentales (voir Tableau 3, [1]). Dans le cas des systèmes eau–alcool, la restitution assez médiocre des enthalpies d'excès obtenue en ajustant les paramètres des modèles sur l'ensemble des équilibres liquide–vapeur à différentes températures se trouve donc considérablement dégradée. Il est cependant rassurant d'observer que la prédiction des enthalpies de mélange des binaires alcool–hydrocarbure n'est pas sensiblement altérée.

Ainsi, on peut dire que les remarques générales qui ont été dégagées dans la première partie de ce travail pour le choix des modèles dépendant de deux ou trois paramètres en fonction du type de binaire considéré, restent valables lorsqu'on utilise la méthode prédictive.

Nous avons aussi montré qu'il était possible de calculer d'une manière satisfaisante des équilibres liquide–vapeur dans une large intervalle de température en utilisant comme base d'ajustement des paramètres, uniquement des mesures d'équilibre liquide–vapeur et d'enthalpie de mélange à une seule température de référence. Dans bien des cas, il est aussi possible de prédire assez correctement les enthalpies de mélange sous basse pression.

#### 3.2. Comparaison avec des modèles de fonctions d'excès sans équation d'état

Afin de justifier l'intérêt de l'utilisation de modèles de fonctions d'excès associées à des équations d'état dans le domaine des basses pressions, nous avons, à titre d'exemple,

Tableau 1

Représentation des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange à l’aide des modèles de fonctions d’excès associés à l’équation d’état de Peng–Robinson corrigée. Ajustement sur les équilibres liquide–vapeur et les enthalpies de mélange à 298.15 K

Binaire	Adachi–Sugie			Molécule Entourée			NRTL			Schwartzentruber et Renon		
	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta H/H$ (%)
<i>Classe I</i>												
Benzène– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0.90	0.006	3.08	0.88	0.006	3.00	0.91	0.006	3.31	0.90	0.006	3.08
Toluène– <i>c</i> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.94		1.22	0.94		1.20	0.95		1.54	0.94		1.22
<i>c</i> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> – <i>n</i> C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1.14		2.96	1.28		2.52	0.91		3.94	0.98		3.40
<i>Classe II</i>												
Acétone–Benzène	1.19	0.007	8.71	1.19	0.007	9.48	1.18	0.007	7.03	1.16	0.006	11.6
<i>Classe III</i>												
Méthanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6.51	0.051	32.3	9.43	0.076	38.0	5.56	0.040	18.6	1.53	0.011	12.4
Méthanol–Benzène	2.18	0.021	15.4	3.31	0.034	21.3	1.56	0.013	6.27	1.66	0.014	4.61
Méthanol– <i>c</i> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	4.25	0.031	20.2	6.81	0.052	22.4	2.71	0.019	17.6	1.20	0.012	14.1
Éthanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3.29	0.024	16.4	4.43	0.031	17.9	1.43	0.014	9.03	1.06	0.010	5.16
Éthanol–Benzène	2.00	0.020	15.4	2.37	0.026	17.5	1.03	0.015	7.78	1.17	0.017	6.52
1–Propanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.72	0.017	11.6	5.03	0.018	12.2	2.57	0.012	9.43	3.20	0.012	4.83
1–Propanol–Benzène	1.89	0.022	10.4	2.11	0.023	10.5	0.92	0.017	9.95	1.07	0.018	11.4
1–Butanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.13	0.012	13.6	5.16	0.012	13.7	4.17	0.010	8.79	5.12	0.013	6.58
<i>Classe IV</i>												
Acétone–Eau	1.97	0.008	33.1	3.78	0.009	41.5	2.09	0.007	19.5	1.89	0.007	24.4
Acéone–Méthanol	1.71	0.011	6.25	1.67	0.011	7.12	1.70	0.011	6.15	1.58	0.011	5.86
Acéone–Éthanol	1.49	0.016	6.01	1.50	0.016	6.29	1.47	0.016	4.43	1.57	0.017	5.28
<i>Classe V</i>												
Eau–Méthanol	1.47	0.009	8.70	1.35	0.008	9.27	1.39	0.008	12.2	1.26	0.008	6.30
Eau–Éthanol	1.59	0.011	36.5	1.02	0.007	32.3	1.25	0.009	50.2	0.68	0.006	27.5
Eau–1–Propanol	1.78	0.013	118.0	2.52	0.019	78.4	4.03	0.028	378.0	2.22	0.014	43.3
Eau–2–Propanol	1.50	0.018	57.3	1.93	0.020	31.6	1.69	0.019	34.5	1.25	0.017	31.7

représenté avec le modèle NRTL classique sans équation d’état les équilibres liquide–vapeur et les enthalpies de mélange des systèmes considérés précédemment, les variations des paramètres avec la température.

Comme au paragraphe précédent, nous avons estimé les paramètres du modèle NRTL classique sans équation d’état sur des données d’équilibre liquide–vapeur et d’enthalpie de mélange à  $T_0=298.15$  K. Les résultats obtenus lors de la prédiction des propriétés thermodynamiques de ces systèmes sont présentés dans le Tableau 2.

On constate ainsi que les deux méthodes NRTL sans équation d’état et NRTL avec équation d’état (voir Tableau 2) donnent, tant pour la représentation des équilibres liquide–vapeur que pour celle des enthalpies de mélange, des résultats sensiblement voisins.

Il faut souligner cependant que les résultats assez acceptables obtenus avec le modèle NRTL, sans utiliser une équation d’état et en ajustant les paramètres uniquement sur des données à  $T_0=298.15$  K, sont essentiellement dus au choix d’une expression satisfaisante des paramètres  $E_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}$ , Eqs. (1) et (2), en fonction de la température. En effet, les résultats présentés dans la littérature en ajustant, sur l’ensemble des données thermodynamiques, des paramètres  $E_{ij}^{(k)}$  et  $e_{ij}^{(2)}$  variant linéairement en fonction de la température (voir [7]) sont moins satisfaisants que ceux obtenus par la méthode prédictive proposée dans ce travail.

#### 4. Prédiction des équilibres liquide–vapeur de systèmes binaires à hautes pressions

Les modèles de fonctions d’excès valables uniquement dans le domaine des basses pressions, peuvent être extrapolés vers les hautes pressions (ou températures) grâce à l’utilisation des équations d’état.

Dans cette partie, nous avons vérifié si les paramètres déjà obtenus à la température  $T_0=298.15$  K pour chacun des quatre modèles considérés, pouvaient autoriser la prédiction des équilibres liquide–vapeur de systèmes binaires à hautes températures.

Nous avons étudié les systèmes binaires: méthanol–benzène, acétone–eau, acétone–méthanol, eau–méthanol, eau–éthanol et eau–2–propanol. Ces systèmes ont fait par ailleurs l’objet d’une étude détaillée [8] pour la comparaison entre les méthodes prédictives citées dans la littérature et celles proposées dans ce travail.

Dans le Tableau 3 nous avons reporté les résultats obtenus pour la prédiction des équilibres liquide–vapeur de ces systèmes à hautes températures. Contrairement aux résultats obtenus pour la représentation des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange sous basse pression, le choix entre les modèles dépendant de deux ou trois paramètres devient plus délicat lorsque la température et la pression augmentent.

Tableau 2

Comparaison entre les méthodes NRTL (sans équation d'état) et NRTL<sub>V</sub> (avec équation d'état). Ajustement sur les équilibres liquide–vapeur et les enthalpies de mélange à 298.15 K

Binaire	NRTL			NRTL <sub>V</sub>		
	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta H/H$ (%)
<i>Classe I</i>						
Benzène– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.21	0.007	1.46	0.91	0.006	3.31
Toluène– <i>c</i> C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0.72		1.20	0.95		1.54
<i>c</i> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> – <i>n</i> C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1.34		4.60	0.91		3.94
<i>Classe II</i>						
Acétone–Benzène	1.18	0.007	5.39	1.18	0.007	7.03
<i>Classe III</i>						
Méthanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	2.69	0.016	21.0	5.56	0.040	18.6
Méthanol–Benzène	1.84	0.015	7.30	1.56	0.013	6.27
Méthanol– <i>c</i> C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1.69	0.015	21.9	2.71	0.019	17.6
Éthanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.25	0.010	9.80	1.43	0.014	9.03
Éthanol–Benzène	1.20	0.016	10.9	1.03	0.015	7.78
1-Propanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.24	0.013	16.4	2.57	0.012	9.43
1-Propanol–Benzène	1.14	0.015	14.4	0.92	0.017	9.95
1-Butanol– <i>n</i> C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	4.82	0.011	12.4	4.17	0.010	8.79
<i>Classe IV</i>						
Acétone–Eau	1.90	0.006	34.4	2.09	0.007	19.5
Acéone–Méthanol	1.69	0.011	6.85	1.70	0.011	6.15
Acétone–Éthanol	1.49	0.017	10.1	1.47	0.016	4.43
<i>Classe V</i>						
Eau–Méthanol	2.55	0.009	26.4	1.39	0.008	12.2
Eau–Éthanol	0.97	0.011	43.6	1.25	0.009	50.2
Eau–1-Propanol	2.08	0.013	55.7	4.03	0.028	378.0

D'une manière générale, il semblerait même qu'à hautes pressions les modèles les plus simples, tout du moins parmi les modèles étudiés, ceux dépendant seulement de deux paramètres (Adachi–Sugie, Molécule Entourée), soient mieux adaptés. On peut citer, entre autre, le cas des binaires méthanol–benzène, eau–éthanol et eau–2-propanol qui sont nettement mieux représentés à l'aide des modèles d'Adachi–Sugie ou de la Molécule Entourée qu'avec le modèle de Schwartzentruber et Renon. A basses pressions, tout particulièrement pour le système méthanol–benzène, on observait un effet inverse.

La faiblesse des prédictions obtenues à partir des modèles à trois paramètres NRTL<sub>V</sub> ou Schwartzentruber et Renon, est peut être due au fait que l'ajustement d'un grand nombre de paramètres  $A_{ij}^{(k)}$  et  $B_{ij}^{(k)}$  à une seule température conduit nécessairement à de fortes corrélations entre les valeurs estimées. L'utilisation de ces paramètres à hautes températures peut alors conduire à des effets indésirables. On explique ainsi pourquoi les modèles d'Adachi–Sugie et de la Molécule Entourée dépendant de deux paramètres souffrent moins de ce défaut.

Sur les Fig. 1 à quatre nous présentons, pour tous les systèmes étudiés, les diagrammes pression-composition calculés avec les modèles d'Adachi et Sugie et de Schwartzentruber et Renon.

Nous constatons sur la Fig. 1 que la prédiction du système méthanol–benzène par les deux modèles est assez semblable et que la représentation est moins satisfaisante à très haute température. Ce système a été étudié par Michelsen [9] en prenant pour référence la pression nulle et en associant l'équation d'état de Soave–Redlich–Kwong [10] aux fonctions d'excès de Wilson [11]. Les résultats obtenus par cet auteur sont similaires à ceux présentés sur la Fig. 1 avec, toutefois, une discontinuité présentée dans le diagramme d'équilibre liquide–vapeur pour la prédiction donnée à la température de 220°C.

La Fig. 2 montre les résultats concernant le système acétone–eau. On peut constater ici un très bon accord entre les données expérimentales et les prédictions des deux modèles. Ce système a été aussi étudié par Michelsen, mais avec nettement moins de succès.

Le diagramme du système méthanol–eau est représentés sur la Fig. 3. Ce système est représenté d'une manière équivalente et satisfaisante par les deux modèles. On n'observe pas, comme dans le cas du système méthanol–benzène, de dégradation à hautes températures.

Sur la Fig. 4 est représentée la prédiction obtenue pour le système 2-propanol–eau. Les résultats obtenus avec le modèle d'Adachi et Sugie sont supérieurs à ceux du modèle de Schwartzentruber et Renon. Il faut

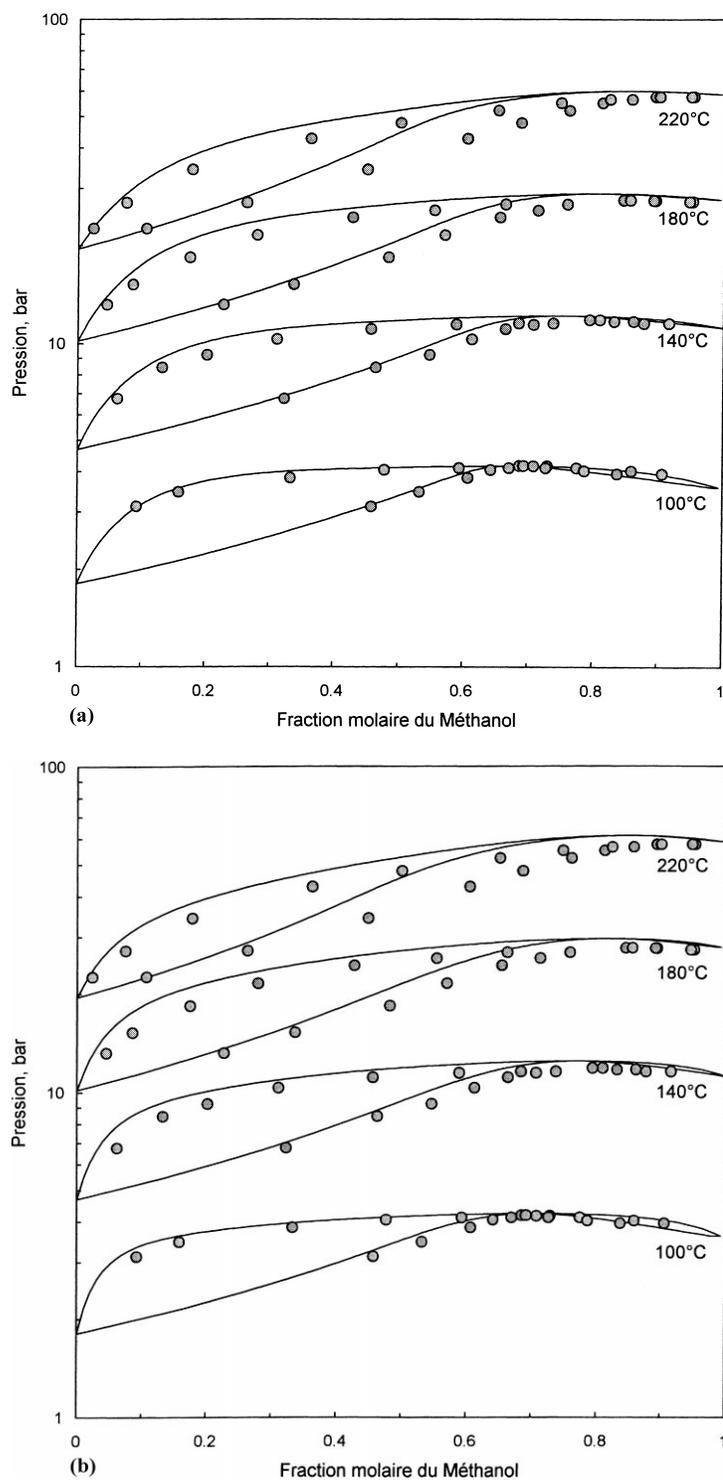


Fig. 1. (a) Equilibres liquide–vapeur du système méthanol–benzène. Cercles: données expérimentales de Butcher et Medani [17]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide–vapeur avec l'équation de Peng–Robinson corrigée à l'aide du modèle de fonction d'excès d'Adachi–Sugie (paramètres ajustés sur les équilibres liquide–vapeur et enthalpies de mélange à 298.15 K). (b) Equilibres liquide–vapeur du système méthanol–benzène. Cercles: données expérimentales de Butcher et Medani [17]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide–vapeur avec l'équation de Peng–Robinson corrigée à l'aide du modèle de fonction d'excès de Schwartzentruber et Renon (paramètres ajustés sur les équilibres liquide–vapeur et enthalpies de mélange à 298.15 K).

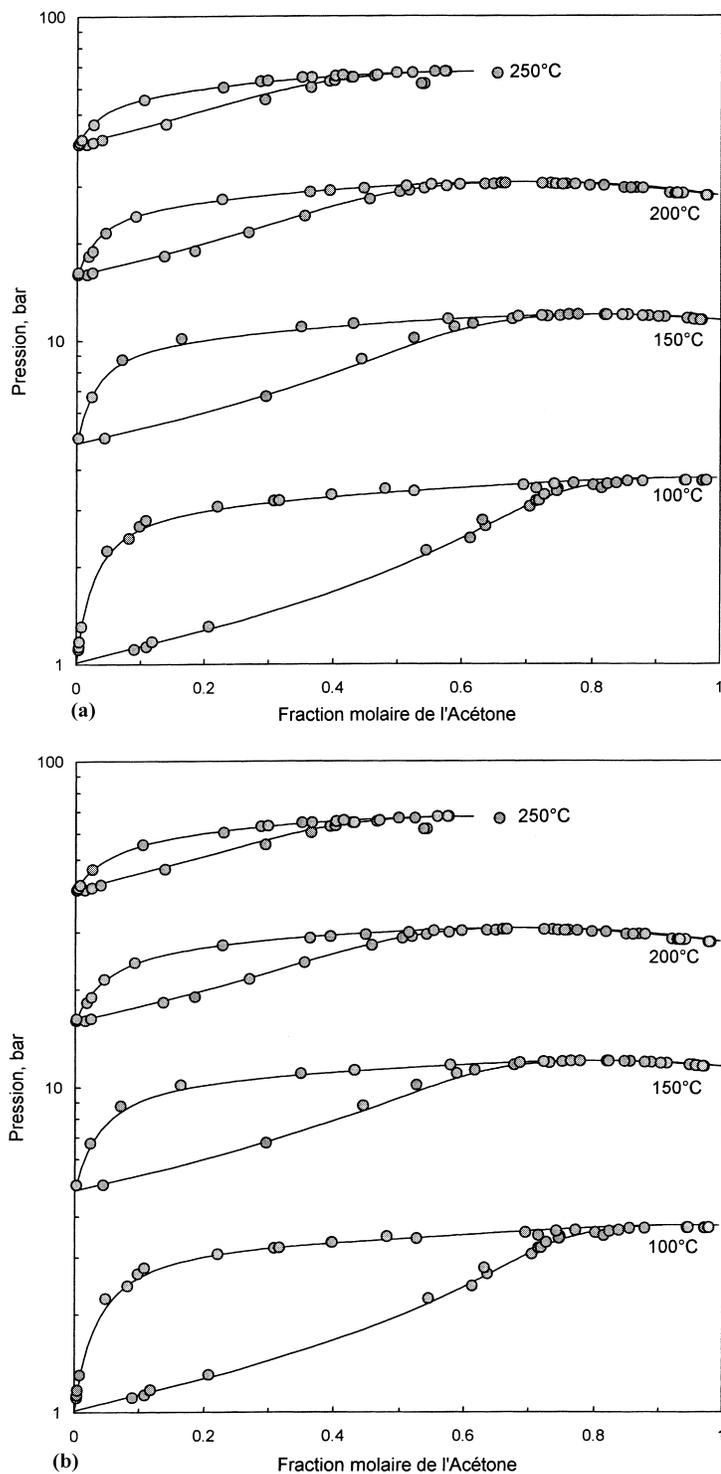


Fig. 2. (a) Equilibres liquide-vapeur du système acétone-eau. Cercles: données expérimentales de Griswold et Wong [18]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Peng-Robinson corrigée l'aide du modèle de fonction d'excès d'Adachi-Sugie (paramètres ajustés sur les équilibres liquide-vapeur et enthalpies de mélange à 298.15 K). (b). Equilibres liquide-vapeur du système acétone-eau. Cercles: données expérimentales de Griswold et Wong [18]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Peng-Robinson corrigée l'aide du modèle de fonction d'excès de Schwartzentruber et Renon (paramètres ajustés sur les équilibres liquide-vapeur et enthalpies de mélange à 298.15 K).

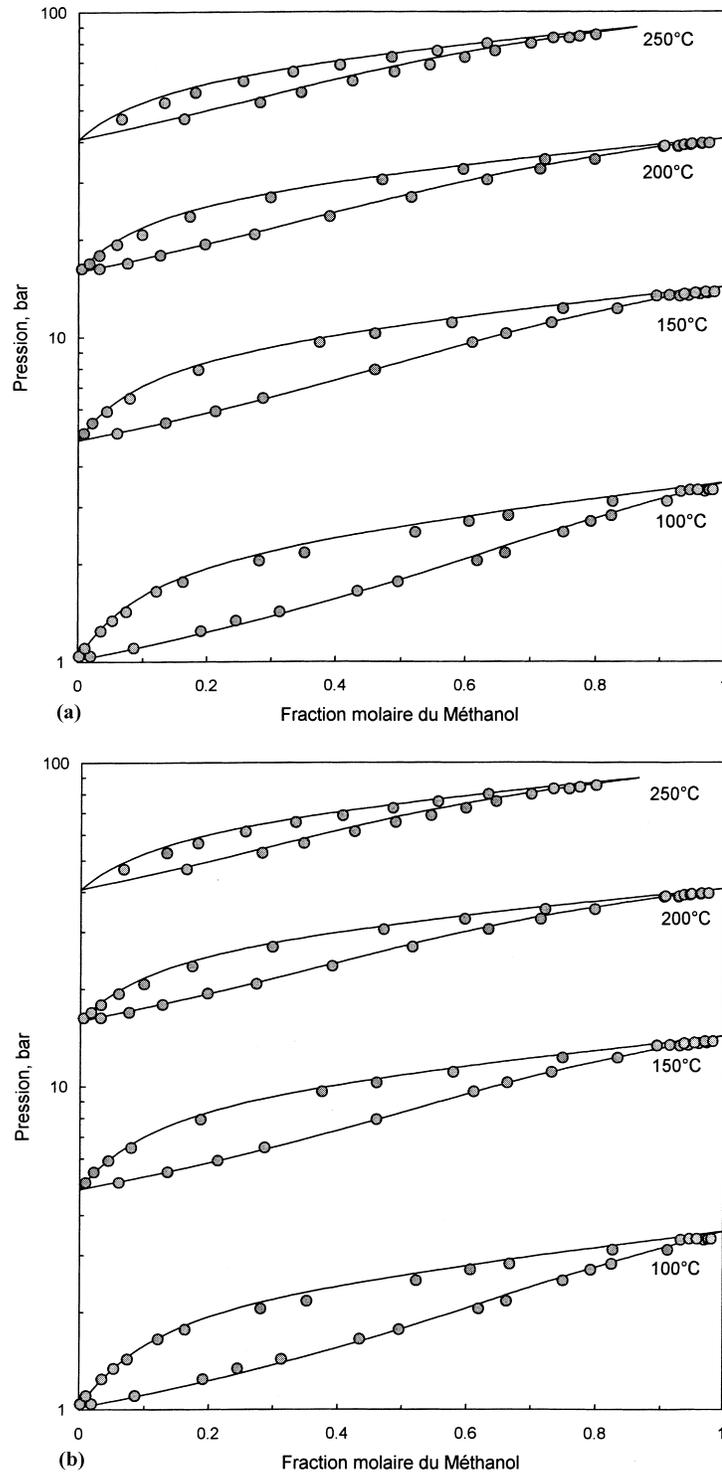


Fig. 3. (a) Equilibres liquide-vapeur du système méthanol-eau. Cercles: données expérimentales de Griswold et Wong [18]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Peng-Robinson corrigée l'aide du modèle de fonction d'excès d'Adachi-Sugie (paramètres ajustés sur les équilibres liquide-vapeur et enthalpies de mélange à 298.15 K). (b) Equilibres liquide-vapeur du système méthanol-eau. Cercles: données expérimentales de Griswold et Wong [18]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Peng-Robinson corrigée à l'aide du modèle de fonction d'excès de Schwartzentruber et Renon (paramètres ajustés sur les équilibres liquide-vapeur et enthalpies de mélange à 298.15 K).

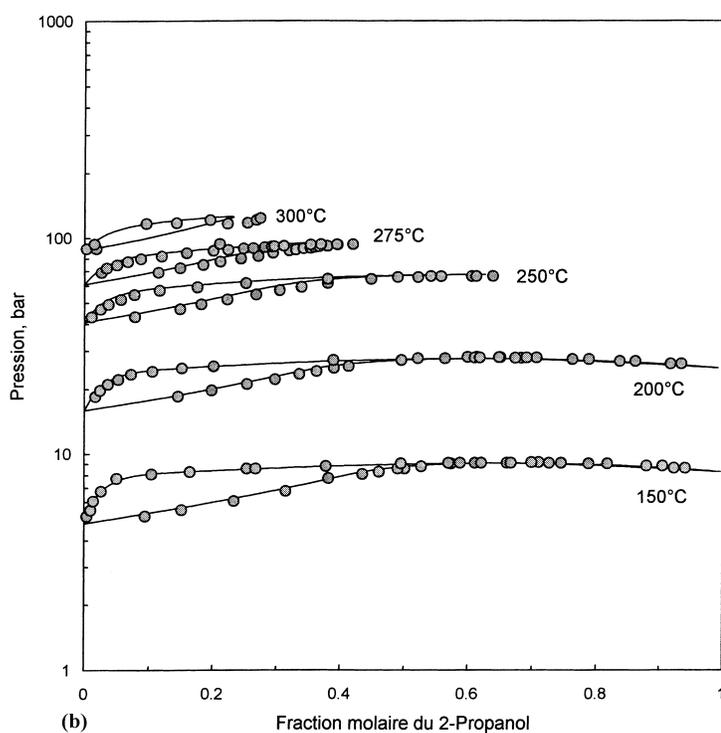
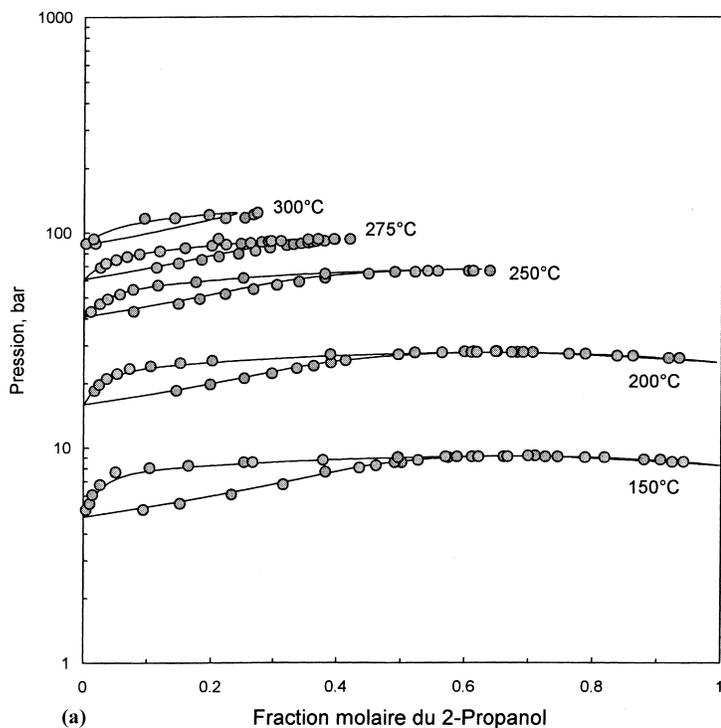


Fig. 4. (a) Equilibres liquide–vapeur du système 2-propanol–eau. Cercles: données expérimentales de Barr–David et Dodge [19]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide–vapeur avec l’équation de Peng–Robinson corrigée à l’aide du modèle de fonction d’excès d’Adachi–Sugie (paramètres ajustés sur les équilibres liquide–vapeur à 303.15 K et enthalpies de mélange à 298.15 K). (b) Equilibres liquide–vapeur du système 2-propanol–eau. Cercles: données expérimentales de Barr–David et Dodge [19]. Trait plein: prédiction des équilibres liquide–vapeur avec l’équation de Peng–Robinson corrigée à l’aide du modèle de fonction d’excès de Schwartzentruber et Renon (paramètres ajustés sur les équilibres liquide–vapeur à 303.15 K et enthalpies de mélange à 298.15 K).

Tableau 3

Prédiction des équilibres liquide–vapeur à hautes températures à l’aide des modèles de fonction d’excès associés à l’équation d’état. Ajustement sur les équilibres liquide–vapeur et les enthalpies de mélange à 298.15 K

Binaire	$T$ (K)	$N_p$	Adachi–Sugie		Molécule Entourée		NRTL		Schwartzentruber–Renon	
			$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$	$\delta P/P$ (%)	$\delta y$
Méthanol–Benzène	373.15	12	1.33	0.008	1.94	0.016	3.45	0.011	2.68	0.010
	413.15	12	4.89	0.015	3.79	0.010	8.31	0.021	6.64	0.018
	453.15	12	6.40	0.022	5.23	0.015	10.4	0.033	8.22	0.029
	493.15	12	4.00	0.053	4.11	0.040	5.01	0.058	4.56	0.060
	global	48	4.15	0.024	3.77	0.020	6.79	0.031	5.52	0.029
Acétone–Eau	373.15	22	1.90	0.008	2.53	0.009	1.53	0.005	1.81	0.006
	423.15	17	0.98	0.005	2.20	0.007	0.95	0.007	0.96	0.007
	473.15	25	1.43	0.006	0.99	0.005	2.13	0.011	1.24	0.005
	523.15	17	0.93	0.009	0.92	0.009	2.56	0.011	0.58	0.008
	global	81	1.36	0.007	1.65	0.007	1.81	0.009	1.20	0.006
Acétone–Méthanol	373.15	14	3.31	0.010	3.16	0.011	3.29	0.010	3.26	0.010
	423.15	15	2.37	0.014	2.21	0.015	2.37	0.014	2.33	0.014
	473.15	10	4.03	0.031	3.86	0.031	4.03	0.031	3.98	0.031
	global	39	3.13	0.017	2.97	0.017	3.12	0.017	3.09	0.007
Eau–Méthanol	373.15	16	3.20	0.015	3.05	0.014	1.82	0.011	2.71	0.013
	423.15	14	2.43	0.013	2.26	0.013	1.04	0.010	2.08	0.013
	473.15	15	2.58	0.010	2.41	0.010	1.20	0.008	2.26	0.009
	523.15	12	3.02	0.012	3.15	0.013	1.75	0.016	3.00	0.013
	global	57	2.81	0.013	2.71	0.013	1.45	0.011	2.50	0.012
Eau–Éthanol	423.15	17	4.23	0.009	3.70	0.009	6.73	0.020	4.26	0.010
	473.15	17	4.80	0.010	4.30	0.011	9.65	0.036	6.15	0.022
	523.15	16	4.39	0.006	4.62	0.007	9.15	0.025	6.46	0.015
	548.15	11	4.19	0.015	4.21	0.016	8.07	0.042	6.41	0.025
	573.15	7	3.59	0.008	3.70	0.008	9.32	0.033	5.87	0.024
	598.15	7	2.22	0.009	2.24	0.009	5.10	0.025	4.48	0.014
	623.15	4	0.58	0.001	0.54	0.001	1.63	0.008	0.98	0.007
	global	79	3.96	0.009	3.80	0.009	7.86	0.028	5.41	0.017
	global	74	1.04	0.019	1.83	0.017	2.24	0.018	1.97	0.019
Eau–2-Propanol	423.15	19	1.47	0.018	1.72	0.018	1.53	0.017	1.01	0.015
	473.15	18	1.29	0.012	1.56	0.010	1.83	0.010	1.83	0.012
	523.15	13	0.93	0.014	2.26	0.010	3.10	0.012	2.97	0.015
	548.15	18	0.42	0.023	2.04	0.020	2.90	0.021	2.49	0.024
	573.15	6	0.98	0.044	1.43	0.041	1.87	0.040	1.67	0.041
	global	74	1.04	0.019	1.83	0.017	2.24	0.018	1.97	0.019

remarquer ici que la prédiction est excellente à haute température.

Nous avons ainsi étudié la possibilité d’estimer les paramètres des modèles de fonctions d’excès sur une basse très restreinte de données expérimentales. En plus, nous avons prouvé sur divers systèmes que ces paramètres permettent d’obtenir une représentation correcte des propriétés thermodynamiques à basses pressions et que les modèles de fonctions d’excès calculés avec des paramètres ajustés à très basse température sont extrapolables vers les hautes pressions grâce à l’utilisation d’une équation d’état.

La qualité des résultats obtenus par cette méthode, tout particulièrement pour l’extrapolation vers les hautes pressions, est essentiellement due au choix d’une expression satisfaisante des paramètres d’interactions binaires en fonction de la température.

Nous avons également montré que, à haute température, les modèles les plus simples conduisaient aux meilleures représentations des équilibres liquide–vapeur.

## 5. Conclusions

Dans ce travail, nous présentons une étude des modèles thermodynamiques, basés sur le formalisme ‘Equation d’état-Fonction d’excès’, susceptibles de représenter les propriétés thermodynamiques (équilibres entre phases et enthalpies de mélange) des mélanges complexes contenant essentiellement des hydrocarbures, de l’eau et des alcools.

Dans une première partie [1] nous avons tout d’abord considéré les modèles des fonctions d’excès ‘classiques’ publiés dans la littérature, tels que ceux de van Laar, NRTL, d’Adachi et Sugie [4] et de Schwartzentruber et Renon [6]. Au cours de l’étude des équilibres liquide–vapeur et d’enthalpies de mélange, nous avons pu montrer que le modèle de l’Atome Entouré proposé par Mathieu et al. [12,13] et dérive de la théorie quasi-réculaire de Guggenheim [14], pouvait être généralisé au cas de mélanges moléculaires. Nous avons ainsi proposé une version simple du modèle de la ‘Molécule Entourée’.

La représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange à l’aide de modèles de fonctions d’excès associées aux équations d’état cubiques nécessite l’utilisation de modèles dépendant d’au moins deux paramètres. Les équilibres liquide–vapeur de tous les systèmes binaires, à l’exception des systèmes alcool–composé non polaire, peuvent être représentés d’une manière satisfaisante à l’aide de modèles de type Adachi–Sugie ou de la Molécule Entourée. Par contre, la représentation des enthalpies de mélange, tout particulièrement celle des systèmes contenant des composés polaires ou associés, nécessite l’utilisation de modèles de type NTRL ou Schwartzentruber et Renon dépendant de trois paramètres.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés au problème de la prédiction des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires dans un large intervalle de température ou de pression. Pour ceci, nous avons estimé les paramètres des modèles considérés dans la première partie à partir uniquement des données d’équilibre liquide–vapeur et d’enthalpie de mélange à basse température.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que, dans le domaine des moyennes températures, la représentation des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange est comparable à celle obtenue avec les paramètres ajustés sur l’ensemble de notre base de données. A haute température, le calcul des équilibres liquide–vapeur reste très satisfaisant.

Il est possible ainsi, grâce à l’emploi d’une expression appropriée des paramètres de ces modèles en fonction de la température et de leur estimation à partir de données d’équilibre liquide–vapeur et d’enthalpies de mélange à une seule température, d’obtenir une très bonne prédiction des propriétés thermodynamiques dans une large intervalle de température. L’intérêt principal de cette méthode réside bien évidemment dans la base de données très restreinte (données thermodynamiques monothermes) dont il faut disposer pour effectuer des prédictions sous hautes pressions.

En outre, au cours de la prédiction des équilibres liquide–vapeur sous moyenne et haute pression et à la

suite des travaux de Wong et Sandler [15,16], nous nous sommes attachés au développement d’une méthode simple permettant d’insérer directement dans les modèles ‘Equation d’état-Fonction d’excès’ les paramètres des modèles moléculaires basses pressions déterminés à une seule température. En fait, cette méthode présente un intérêt pratique, puisqu’elle permet d’utiliser directement dans l’équation d’état, sans effectuer d’ajustement, les paramètres de modèles thermodynamiques publiés dans des banques de données (DECHEMA, par exemple). Les résultats de cette étude, présentés ailleurs [8], sont tout à fait comparables à ceux obtenus par la méthode de Wong et Sandler, qui présente l’inconvénient d’être plus complexe.

## Références

- [1] O. Hernández-Garduza, F. García-Sánchez, A. Salas-Padrón, G. Eliosa-Jiménez, *Chem. Eng. J.*, 1999, soumis.
- [2] E. Rauzy, Thèse de Doctorat, Université d’Aix Marseille II, 1982.
- [3] B. Carrier, M. Rogalski, A. Pénéloux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1714.
- [4] Y. Adachi, A. Sugie, *Fluid Phase Equilibria* 28 (1986) 103.
- [5] J.M. Huron, J. Vidal, *Fluid Phase Equilibria* 3 (1979) 255.
- [6] J. Schwartzentruber, H. Renon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1049.
- [7] H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen, C. Raimbault, *Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquide–Vapeur et Liquide–Liquide*, Éditions TECHNIP, Paris, 1971.
- [8] O. Hernández-Garduza, F. García-Sánchez, E. Neau, M. Rogalski, *Chem. Eng. J.*, 1999, soumis.
- [9] M.L. Michelsen, *Fluid Phase Equilibria* 60 (1990) 47.
- [10] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197.
- [11] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127.
- [12] J.C. Mathieu, F. Durand, E. Bonnier, *J. Chim. Phys.* 62 (1965) 1289.
- [13] J.C. Mathieu, F. Durand, E. Bonnier, *J. Chim. Phys.* 62 (1965) 1297.
- [14] E.A. Guggenheim, *Mixtures, The Theory of Equilibrium Properties for Some Simple Classes of Mixtures, Solutions and Alloys*, Oxford Clarendon Press., 1952.
- [15] D.S.H. Wong, S.I. Sandler, *AIChE J.* 38 (1992) 671.
- [16] D.S.H. Wong, H. Orbey, S.I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 2033.
- [17] K.L. Butcher, M.S. Medani, *J. Appl. Chem.* 18 (1968) 100.
- [18] J. Griswold, S.Y. Wong, *Chem. Eng. Symp. Ser.* 48 (1952) 18.
- [19] F. Barr-David, B.F. Dodge, *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 107.