

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

I. Traitement général et représentation des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange des systèmes binaires sous basse pression

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

The aim of this work was to indicate some thermodynamic models based on the formalism 'Equation of state–Excess function' able to represent thermodynamic properties of complex systems. First, we have developed the characteristics of the corrected Peng–Robinson equation of state for pure components as well as the conditions of its extension to mixtures by using excess function models such as those of van Laar, NRTL, Adachi–Sugie, Schwartzentruber–Renon and that of the 'Surrounded Molecule'.

Afterwards, we have studied the simultaneous representation of vapor–liquid equilibria and mixing enthalpies of binary systems containing non-polar, polar or associated compounds by using a temperature-dependence of the parameters for all models considered. The obtained results allow thus to establish what classes of compounds need the use of excess functions depending of one, two or three binary interaction parameters.

Résumé

Ce travail a eu pour but la mise en évidence des modèles thermodynamiques basés sur le formalisme 'Équation d'état–Fonction d'excès' susceptibles de représenter les propriétés thermodynamiques des systèmes complexes. Nous avons d'abord développé les caractéristiques de l'équation d'état de Peng–Robinson corrigée pour les corps purs ainsi que les conditions de son extension aux mélanges par l'utilisation des modèles de fonctions d'excès tels que ceux de van Laar, NRTL, d'Adachi–Sugie, de Schwartzentruber–Renon et celle de la 'Molécule Entourée'.

Nous avons étudié, ensuite, la représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange de systèmes binaires contenant de composés non polaires, polaires ou associés en utilisant pour tous les modèles considérés une variation des paramètres en fonction de la température. Les résultats obtenus permettent ainsi de mettre en évidence quelles classes de composés nécessitent l'utilisation de fonctions d'excès dépendant d'un, de deux ou de trois paramètres d'interactions binaires. ©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

Le problème fondamental à résoudre pour l'étude thermodynamique des fluides est le calcul des équilibres entre phases sous pression. Il s'effectue à l'aide d'une équation d'état qui peut être choisie pour sa simplicité, par

exemple, une équation d'état cubique tel que celle de Soave–Redlich–Kwong [1] ou de Peng–Robinson [2].

L'équation d'état utilisée dans cette étude est l'équation de Peng–Robinson [2] modifiée par Rauzy [3]. Des études préalables réalisées par Abdoul [4], Carrier [5] et Solimando [6] ont démontré qu'en utilisant le formalisme de Carrier et al. [7] cette équation est capable de restituer, avec un excellent accord, les pressions de vapeur et les volumes des composés purs.

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

L'application d'équations d'état aux mélanges se fait généralement à l'aide du modèle de van der Waals dit 'à un fluide'. Dans cette théorie, l'équation d'état possède la même forme que celle des corps purs et ses paramètres sont exprimés par des règles de mélange en fonction de la composition.

La représentation des propriétés thermodynamiques des mélanges, équilibres liquide–vapeur et enthalpies de mélange, a été effectuée en utilisant le formalisme 'Équation d'état–Fonction d'excès' proposé par Pénéloux et al. [8]. Ce formalisme permet aux modèles moléculaires, valables uniquement dans le domaine des basses pressions (e.g., van Laar, NRTL, UNIQUAC), d'être appliquées vers les hautes pressions par l'intermédiaire d'équations d'état.

Le but de ce travail est de mettre en évidence quels modèles thermodynamiques basés sur le formalisme 'Équation d'état–Fonction d'excès' sont susceptibles de représenter les propriétés thermodynamiques (équilibres entre phases et enthalpies de mélange) des systèmes complexes. Pour ceci, nous avons tout d'abord exposé les caractéristiques de l'équation d'état cubique de Peng–Robinson corrigée pour les corps purs ainsi que les conditions de son extension aux mélanges par l'utilisation des modèles de fonctions d'excès 'classiques' tels que ceux de van Laar, NRTL, d'Adachi et Sugie [9] et de Schwartzentruber et Renon [10].

Compte tenu que ces deux derniers modèles, bien que généralement assez satisfaisants, ont été développés d'une manière empirique, nous avons donc essayé d'étendre au cas des mélanges moléculaires le modèle de l'Atome Entouré proposé par Mathieu et al. [11,12] et dérivé de la théorie quai-réculaire de Guggenheim [13]. Nous avons ainsi montré que le modèle empirique d'Adachi et Sugie pouvait trouver une 'justification' dans le modèle de la 'Molécule Entourée'.

Nous avons ensuite étudié différentes classes de systèmes binaires contenant de composés non polaires, polaires ou associés. L'objectif de cette étude étant la représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange, nous avons donc proposé, pour tous les modèles considérés, une variation des paramètres en fonction de la température. Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence quelles classes de composés nécessitent l'utilisation de fonctions d'excès dépendant d'un, de deux ou de trois paramètres d'interaction binaires.

2. Formalisme général du modèle 'Équation d'état–Fonction d'excès'

2.1. Équation d'état de Peng–Robinson modifiée

Pour un corps pur, l'équation d'état de Peng–Robinson modifiée par Rauzy [3] est de la forme

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+\gamma b)}, \quad \gamma = 2 + 2\sqrt{2} \quad (1)$$

l'expression correspondant du facteur de compressibilité, $z = Pv/RT$, de l'équation d'état est

$$z = \frac{1}{1-\eta} - \alpha Q'(\eta) \quad (2)$$

avec

$$\eta = \frac{b}{v}, \quad \alpha = \frac{a}{bRT}, \quad Q'(\eta) = \frac{\eta}{1+\gamma\eta} \quad (3)$$

et

$$b = 0.0455572 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4)$$

où η est la compacité du fluide et v est le volume molaire.

Les fonctions $a(T)$, équation (1), utilisées dans cette étude sont calculées par la méthode de Carrier et al. [7]. Elles tiennent compte de la nature des composés étudiés. Les propriétés d'un corps pur sont ainsi définies à partir de trois paramètres: la température critique, T_c , la pression critique, P_c , et la température normale d'ébullition, T_b . L'équation est présentée dans l'Appendix A.

2.2. Équation d'état pour les mélanges: Équations d'état–Fonctions d'excès

Pour un mélange à p constituants, l'équation d'état peut être exprimée sous la forme généralisée suivante

$$z(T, \eta, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^p x_i z_i(T, \eta) + z^E(T, \eta, \mathbf{x}) \quad (5)$$

où $z_i(T, \eta)$ sont les facteurs de compressibilité qu'auraient les corps purs sous la compacité η , et $z^E(T, \eta, \mathbf{x})$ est le facteur de compressibilité défini à partir des énergies libres d'excès à température, volume et composition donnés.

Pour le calcul de $z^E(T, \eta, \mathbf{x})$ nous avons adopté la méthode proposée par Pénéloux et al. [8]. C'est-à-dire, la fonction d'excès $z^E(T, \eta, \mathbf{x})$ est calculée à partir de l'énergie libre d'excès de Helmholtz en prenant les corps purs sous la même compacité que celle du mélange. Dans ce formalisme, on a donc

$$z^E(T, \eta, \mathbf{x}) = \frac{E(T, \mathbf{x})}{RT} Q'(\eta), \quad b = \sum_{i=1}^p x_i b_i \quad (6)$$

où $E(T, \mathbf{x})$ est la partie de l'énergie libre résiduelle indépendante de la compacité η . Elle peut être représentée par des modèles classiques utilisés sous basse pression (e.g., van Laar, NRTL, UNIQUAC).

2.3. Expression des fonctions thermodynamiques

L'équilibre entre deux phases 'et', liquide et vapeur ou liquide et liquide présentes dans un système thermodynamique à p constituants correspond à l'égalité des fugacités de chaque constituant dans chacune des phases

$$x_i' \phi_i' = x_i'' \phi_i'' \quad i = 1, \dots, p \quad (7)$$

où x_i , et ϕ_i sont, respectivement, la fraction molaire et le coefficient de fugacité du constituant i dans la phase considérée. La résolution de ces conditions d'équilibre, pour une température donnée et une composition x'_i d'une des phases, permet de déterminer la pression P ainsi que la composition x''_i de l'autre phase en équilibre.

Les coefficients de fugacité dans le mélange sont estimés par la relation

$$RT \ln(z\phi_i) = \left(\frac{\partial(A - A^*)}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial(A - A^*)}{\partial \eta} \right)_{T, n_j} \times \left(\frac{\partial \eta}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} + \left(\frac{\partial(A - A^*)}{\partial n_i} \right)_{T, \eta, n_{j \neq i}} \quad (8)$$

où le terme $(A - A^*)$ est l'énergie libre d'écart par rapport au système parfait.

L'enthalpie de mélange est obtenue à partir des enthalpies d'écart du mélange $(H - H^*)$ et celles des corps purs $(H - H^*)_i$, dans les mêmes conditions de température et pression, i.e.,

$$H^M = (H - H^*) - \sum_{i=1}^p x_i (H - H^*)_i \quad (9)$$

où l'enthalpie d'écart et reliée à l'énergie libre d'écart du mélange par l'expression,

$$H - H^* = \left(\frac{\partial(A - A^*)/T}{\partial(1/T)} \right)_{V, n_j} + RT \ln(z - 1) \quad (10)$$

Le calcul de l'enthalpie de mélange, H^M , est effectuée, aussi bien pour les corps purs que pour les mélanges, à la pression de bulle du mélange calculée par la résolution de l'équation d'état.

3. Modèles de fonctions d'excès

Nous présentons succinctement les modèles de fonctions d'excès que nous avons sélectionnés en vue de l'étude des équilibres liquide-vapeur et des enthalpies de mélange de systèmes binaires ou ternaires.

3.1. Modèle de van Laar

Dans ce modèle, le terme résiduel $E(T, \mathbf{x})$ est défini, pour un mélange contenant p constituants, par la relation

$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p x_i x_j \frac{b_i b_j}{b} E_{ij}, \quad E_{ii} = 0 \quad (11)$$

dans laquelle les paramètres E_{ij} , sont des énergies d'interactions binaires. Nous indiquerons plus tard quel type de variation $E_{ij}(T)$ en fonction de la température nous avons retenu pour notre étude.

On constate que l'utilisation du formalisme des fonctions d'excès, tel qu'il a été défini par les expressions (5) et (6) est, dans ce cas particulier, identique à celui des 'règles de mélange classiques'. En effet, l'utilisation d'une fonction d'excès de type van Laar revient à considérer des règles de mélange quadratiques pour la fonction $a(T)$.

Des nombreux auteurs, Adachi et Sugie [9], Schwartztruber et Renon [10], Panagiotopoulos et Reid [14], Stryjek et Vera [15], ont proposé d'adopter, pour des systèmes présentant de fortes dissymétries, des règles de mélange dépendant de la composition, tout en conservant la forme quadratique du paramètre d'interaction $a(T)$.

Dans le formalisme des fonctions d'excès décrit précédemment, ces modèles consistent à considérer une fonction $E(T, \mathbf{x})$ du type van Laar mais avec des énergies d'interactions binaires $E_{ij}(T, \mathbf{x})$ dépendant également de la composition. Nous considérerons par la suite les règles de mélange proposées par Adachi et Sugie [9] et Schwartztruber et Renon [10].

3.2. Modèle d'Adachi et Sugie

Les règles de mélange proposées par Adachi et Sugie consistent à représenter le paramètre d'interaction à l'aide de deux paramètres. Dans le formalisme adopté dans notre étude, expression (11), le paramètre d'énergie E_{ij} ne dépend, pour chaque binaire, que de deux paramètres $E_{ij}^{(0)}$ et $E_{ij}^{(1)}$,

$$E_{ij}(T, \mathbf{x}) = E_{ij}^{(0)} + E_{ij}^{(1)}(x_i - x_j) \quad (12)$$

où

$$E_{ji}^{(0)} = E_{ij}^{(0)}, \quad E_{ji}^{(1)} = -E_{ij}^{(1)}, \quad E_{ii}^{(0)} = E_{ii}^{(1)} = 0 \quad (13)$$

3.3. Modèle de Schwartztruber et Renon

Ce modèle utilise des règles de mélange dépendant, pour chaque binaire, de trois paramètres d'interactions. La fonction d'excès considérée est donc de type van Laar, expression (11), avec les paramètres énergétiques suivants

$$E_{ij} = E_{ij}^{(0)} + E_{ij}^{(1)} \left(\frac{e_{ij}^{(2)} x_i - e_{ji}^{(2)} x_j}{e_{ij}^{(2)} x_i + e_{ji}^{(2)} x_j} \right) (x_i + x_j) \quad (14)$$

où

$$E_{ji}^{(0)} = E_{ij}^{(0)}, \quad E_{ji}^{(1)} = -E_{ij}^{(1)}, \quad e_{ji}^{(2)} = 1 - e_{ij}^{(2)}, \quad E_{ii}^{(0)} = E_{ii}^{(1)} = 0 \quad (15)$$

On remarque également que la règle de mélange (12), originalement proposée par Adachi et Sugie [9], revient à imposer dans le modèle de Schwartztruber et Renon [10] que le paramètre adimensionnel $e_{ij}^{(2)}$ soit égal à 0.5.

Michensen et Kistenmacher [16] ont démontré que les règles de mélange du type Schwartztruber et Renon possèdent deux défauts fondamentaux. Premièrement, on peut

observer que la règle de mélange définie par les équations (11) et (12) n'est pas invariante si on décompose un constituant en sous-constituants identiques. En effet, si on considère un mélange binaire (x_1, x_2) comme un ternaire (x_1, x'_2, x''_2) constitué par la décomposition du constituant 2 en deux 'nouveaux' constituants 'et'' ($x_2 = x'_2 + x''_2$) ayant des propriétés identiques, une valeur différente du terme résiduel $E(T, \mathbf{x})$ sera obtenue. En conséquence, on obtiendra des propriétés thermodynamiques (coefficients de fugacité et enthalpies de mélange) différentes.

Ce type de problème peut se rencontrer dans des mélanges contenant des composés similaires (par exemple, CO_2 - n - C_5 - i - C_5) tels qu'on en rencontre dans les fluides pétroliers. Dans ce dernier cas, les propriétés des coupes pétrolières ainsi calculées dépendraient fortement du nombre de pseudocomposés considérés, tout particulièrement si ces pseudocomposés avaient des propriétés presque identiques. Ceci est évidemment en contradiction avec l'expérience.

Un deuxième problème posé par ce type de règles de mélange est l'effet de 'dilution'. Le terme additionnel $E_{ij}^{(1)}$ dans l'expression (12) est calculé dans une double somme, équation (11), et contient le produit de trois fractions molaires. Ceci implique que l'influence de ce terme diminue lorsque le nombre de composés augmente; éventuellement, dans la limite de la 'thermodynamique continue', ce terme disparaît complètement. Il faut noter toutefois, que la modification proposée par Schwartztruber et Renon [10], en introduisant le dénominateur $(e_{ij}^{(2)} x_i + e_{ji}^{(2)} x_j)$ dans l'équation (14), élimine partiellement ce défaut.

Afin de surmonter ces défauts, Hernández-Garduza et al. [17] ont récemment proposé pour les systèmes multicomposants une généralisation thermodynamiquement satisfaisante des règles de mélange empiriques d'Adachi-Sugie et Schwartztruber-Renon. Ces auteurs ont ainsi montré qu'il était possible de prédire de façon correcte les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide de systèmes ternaires à partir de données binaires.

4. Modèles à deux fluides

4.1. Modèle NRTL

Renon et Prausnitz [18] ont proposé le modèle NRTL développé dans la théorie à deux fluides (ou des compositions locales); i.e.,

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}), \quad G_{ii} = G_{jj} = 1, \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (16)$$

Pour des systèmes binaires, l'expression de l'énergie libre résiduelle est de la forme

$$E(T, \mathbf{x}) = x_1 x_2 \left(\frac{x_2 E_{12}^{(0)} G_{12}^{(0)}}{x_1 + x_2 G_{12}^{(0)}} + \frac{x_1 E_{12}^{(1)} G_{12}^{(1)}}{x_2 + x_1 G_{12}^{(1)}} \right) \quad (17)$$

avec

$$G_{12}^{(0)} = G_{21} = \exp\left(-e_{12}^{(0)} \frac{E_{12}^{(0)}}{RT}\right),$$

$$G_{12}^{(1)} = G_{12} = \exp\left(-e_{12}^{(1)} \frac{E_{12}^{(1)}}{RT}\right) \quad (18)$$

4.2. Modèle NTRLV

Huron et Vidal [19] ont proposé une modification du modèle NRTL dans la théorie 'Équation d'état-Fonction d'excès', en prenant la pression infinie comme état de référence pour le modèle. L'énergie libre résiduelle 'NRTL-Vidal' s'exprime par la relation (17) mais avec l'expression suivante

$$G_{ji} = b_j \exp(-\alpha_{ji}\tau_{ji}), \quad G_{ii} = G_{jj} = 1, \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (19)$$

Le covolume b_j , qui apparaît dans le terme G_{ji} est la seule différence par rapport au modèle NRTL original.

5. Modèle de la Molécule Entourée

Mathieu et al. [11,12] ont proposé un modèle de solutions binaires, applicable aux composés métalliques, et basé sur la statistique quasi-chimique de Guggenheim [13]. L'originalité de la méthode consiste à remplacer la statistique des contacts entre paires d'atomes par une statistique de 'configuration', définie par un atome placé dans le champ de force de ses z voisins immédiats (z étant la coordinence du réseau).

Nous avons essayé d'étendre au cas de 'molécules entourées' la méthode proposée par Mathieu et al. Nous indiquons brièvement les hypothèses de base du modèle et présentons les expressions qui peuvent être obtenues dans l'approximation la plus simple de ce modèle: l'approximation d'ordre zéro.

5.1. Formalisme général

Une molécule i occupant r_i sites d'un réseau de coordinence z (r_i étant le nombre de 'groupements fonctionnels' de la molécule, CH_3 , CH_2 , CH , C , OH , $\text{C}=\text{O}$, ...) possède $z_i = zq_i$ contacts 'extérieurs' avec des groupements fonctionnels appartenant aux molécules voisines; q_i , étant le paramètre de contact extérieur.

Nous définissons une 'configuration' comme l'ensemble des z_i constacts existant entre les groupements fonctionnels de la molécule i et ceux des molécules voisines de type i ou j . Le schéma général est décrit par la Fig. 1.

L'énergie libre d'excès résiduelle d'un système contenant des molécules 1 et 2 peut s'écrire,

$$E(T, \mathbf{x}) = E_1(T, \mathbf{x}) + E_2(T, \mathbf{x}) \quad (20)$$

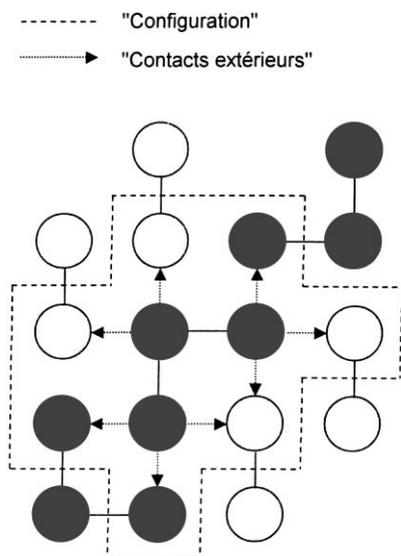


Fig. 1. Représentation d'une configuration dans le modèle de la 'Molécule Entourée'. Ici, les molécules 1 et 2 sont schématisées par deux et trois atomes, respectivement.

$E_1(T, \mathbf{x})$ et $E_2(T, \mathbf{x})$ sont des énergies respectives de l'ensemble des configurations correspondant aux molécules 1 et 2; leurs expressions étant les suivantes

$$E_1(T, \mathbf{x}) = x_1 \sum_{j=0}^{z_1} C_{z_1}^j m_{12(j)} U_{12(j)},$$

$$E_2(T, \mathbf{x}) = x_2 \sum_{i=0}^{z_2} C_{z_2}^i m_{21(i)} U_{21(i)} \quad (21)$$

où

$$U_{12(j)} = E_{12(j)} - E_{12(0)}, \quad U_{21(i)} = E_{21(i)} - E_{21(0)} \quad (22)$$

les termes relatifs aux configurations possibles de la molécule 1 sont $m_{12(j)}$ qui représente la probabilité d'avoir une molécule 1 entourée de j molécules 2, $C_{z_1}^j$ est le nombre de manières de réaliser cette configuration, $C_{z_1}^j = z_1! / j!(z_1 - j)!$ avec $z_1 = zq_1$, et $U_{12(j)}$ qui représente la différence entre l'énergie libre $E_{12(j)}$ d'une molécule 1 entourée de j molécules 2 et celle $E_{12(0)}$ de cette même molécule 1 entourée uniquement de molécules 1 ($j=0$).

De même, les termes correspondant aux configurations de la molécule 2 sont $m_{21(i)}$ qui représente la probabilité d'avoir une molécule 2 entourée de i molécules 1, $C_{z_2}^i$ est le nombre de manières de réaliser cette configuration, $C_{z_2}^i = z_2! / i!(z_2 - i)!$ avec $z_2 = zq_2$, et $U_{21(i)}$ qui représente la différence entre l'énergie libre $E_{21(i)}$ d'une molécule 2 entourée de i molécules 1 et celle $E_{21(0)}$ de cette même molécule 2 entourée uniquement de molécules 2 ($i=0$).

Le calcul des probabilités $m_{12(j)}$ et $m_{21(i)}$ devient rapidement très complexes lorsqu'on désire se placer dans la statistique quasi-chimique. Il est cependant possible d'effectuer des hypothèses simplificatrices pour l'estimation

de ces probabilités. En effet, on peut considérer un modèle 'à deux fluides' en supposant que les relations suivantes

$$\frac{m_{12(1)}}{m_{11(1)}} = \frac{\varphi_2}{\varphi_1} \tau_{12}, \quad \frac{m_{21(2)}}{m_{22(2)}} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \tau_{21} \quad (23)$$

avec

$$\varphi_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (24)$$

où φ_i , représente la fraction de contact correspondant à la molécule i et $\tau_{ij} (\neq \tau_{ji})$ est un paramètre lié, tout comme dans le modèle NRTL, à la probabilité d'avoir préférentiellement, pour une molécule i , un contact avec un élément G_j d'une molécule j plutôt qu'avec un élément G_i , d'une molécule i . Si l'on place dans l'approximation d'une solution 'complètement désordonnée' formée de molécules entourées de telle manière, les probabilités $m_{12(j)}$ et $m_{21(i)}$ sont alors

$$m_{12(j)} = \varphi_2^j \varphi_1^{z_1-j}, \quad m_{21(i)} = \varphi_1^i \varphi_2^{z_2-i} \quad (25)$$

C'est l'approximation d'ordre zéro. C'est cette approximation que nous avons envisagée dans notre étude.

5.2. L'approximation d'ordre zéro

On peut définir les énergies libres $E_{12(j)}$, et $E_{21(i)}$, équation (22), des configurations à partir des énergies libres moyennes $-\varepsilon_{11}$, $-\varepsilon_{12}$, $-\varepsilon_{22}$, et $-\varepsilon_{21}$ de $z/2$ contacts entre les molécules 1-1, 1-2, 2-2 et 2-1, respectivement. On obtient ainsi les expressions suivantes

$$E_{12(j)} = \frac{j}{z} (-\varepsilon_{12}) + \frac{z_1 - j}{z} (-\varepsilon_{11})$$

$$= \frac{q_1 j}{z_1} (\varepsilon_{11} - \varepsilon_{12}) - q_1 \varepsilon_{11}, \quad z_1 = zq_1 \quad (26)$$

$$E_{21(i)} = \frac{i}{z} (-\varepsilon_{21}) + \frac{z_2 - i}{z} (-\varepsilon_{22})$$

$$= \frac{q_2 i}{z_2} (\varepsilon_{22} - \varepsilon_{21}) - q_2 \varepsilon_{22}, \quad z_2 = zq_2 \quad (27)$$

Les énergies libres moyennes $-\varepsilon_{ij}$ peuvent être considérées indépendantes ou dépendantes de la configuration. Basé sur ces deux hypothèses, Hernández-Garduza [20] a montré que le modèle de la Molécule Entourée permet dans l'approximation la plus simple, l'approximation d'ordre zéro du modèle réticulaire, de justifier des expressions considérées dans la littérature comme empiriques, telles que celles proposées par Abdoul [4] avec le terme de longueur de chaîne, ou par Adachi et Sugie [9]. Ceci implique que les paramètres issus des équations simples qui découlent du modèle de la Molécule Entourée doivent avoir une signification physique et se prêter à un calcul par des méthodes de contributions de groupes.

5.3. Généralisation du modèle de la Molécule Entourée au cas de systèmes à p constituants

Pour un système à p constituants le modèle de la Molécule Entourée peut être généralisé de la manière suivante,

$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \frac{x_i q_i x_j q_j}{q} E_{ij} \quad (28)$$

avec

$$E_{ij} = E_{ij}^{(0)} \left[1 + \sum_{k=1}^p \varphi_k e_{kj}^{(1)} \right] \quad (29)$$

$$\begin{aligned} E_{ji}^{(0)} &= E_{ij}^{(0)} + E_{ij}^{(1)}, & E_{ji}^{(1)} &= -E_{ij}^{(1)}, \\ E_{ii}^{(0)} &= E_{ii}^{(1)} = 0 \end{aligned} \quad (30)$$

$$e_{kj}^{(1)} = \frac{E_{kj}^{(1)}}{E_{kj}^{(0)}}, \quad E_{kj}^{(0)} \neq 0, \quad e_{ii}^{(1)} = 0 \quad (31)$$

où φ_k sont les fractions volumiques,

$$\varphi_k = \frac{x_k q_k}{q}, \quad q = \sum_{i=1}^p x_i q_i \quad (32)$$

6. Étude des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange

Nous avons appliqué à divers types de mélanges les modèles de fonctions d'excès associés à l'équation d'état de Peng–Robinson corrigée. Nous avons tout particulièrement étudié les modèles dérivés de ceux d'Adachi et Sugie [9], de la Molécule Entourée, NRTL [19] et de Schwartzentuber et Renon [10], décrits précédemment.

Les données expérimentales considérées sont des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange sous basse pression.

Cette étude doit permettre de définir une représentation satisfaisante des fonctions d'excès avec la température et de discriminer, pour chaque classe de mélange, les modèles de fonctions d'excès les mieux adaptés à la représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange.

6.1. Base expérimentale étudiée

Nous avons considéré des composés non polaires, tels que des alcanes, des cyclanes, des aromatiques et le tétrachlorure de carbone, un composé polaire, l'acétone, et enfin des composés présentant des associations, tels que l'eau et des alcools. La liste de ces constituants est indiquée dans le Tableau 1. Les composés sont répartis en classe du type peu ou non polaire et en classe du type polaire ou associé, suivant la procédure définie dans l'Appendix A pour le calcul

Tableau 1

Propriétés thermodynamiques des composés utilisés: les composés sont classés en fonction de leur température d'ébullition. Paramètres des composés définis par T_c , P_c , T_b , m_0 , m_1 et m_2

Composé	T_c (K)	P_c (bar)	T_b (K)	m_0	m_1	m_2
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	469.65	33.680	309.21	0.54004		
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	507.43	30.114	341.89	0.59166		
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂	553.54	40.733	353.89	0.51836		
<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	540.26	27.348	371.57	0.64168		
<i>n</i> -C ₈ H ₁₈	568.82	24.855	398.81	0.68967		
<i>c</i> -C ₈ H ₁₆	647.15	35.636	424.29	0.56104		
<i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	617.65	20.954	447.30	0.78029		
<i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	638.71	19.647	469.08	0.82092		
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	658.26	18.238	489.47	0.86563		
<i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	691.80	16.202	526.73	0.93781		
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	722.92	14.540	560.01	1.01538		
CCl ₄	556.37	45.596	349.90	0.49667		
Benzène	562.15	48.970	353.24	0.51445		
Toluène	591.82	41.077	383.78	0.55135		
Acétone	508.15	47.015	329.20		1.68721	0.27626
Méthanol	512.65	80.959	337.70		1.14230	-0.13979
Éthanol	513.92	61.370	351.44		1.63510	-0.04297
1-Propanol	536.78	51.676	370.30		3.38336	0.75595
2-Propanol	508.40	47.643	355.76		2.84267	0.43359
1-Butanol	563.05	44.279	390.88		4.94950	1.51471
1-Pentanol	588.15	39.111	411.15		6.07499	2.08019
1-Hexanol	610.37	34.552	430.20		5.76254	1.88325
Eau	647.37	221.200	373.15		1.35702	0.16481

de la fonction $a(T)$ de l'équation d'état de Peng et Robinson corrigée.

Nous indiquons également dans le Tableau 1 les propriétés thermodynamiques nécessaires au calcul des paramètres de l'équation d'état: la température critique T_c , la pression critique P_c , la température normale d'ébullition T_b , et les paramètres m_0 (composés peu ou non polaires) ou m_1 et m_2 (composés polaires ou associés). Ces derniers paramètres ont été ajustés, pour chaque composé, sur les pressions de vapeur expérimentales.

Les systèmes binaires formés à partir de composés non polaires, peu polaires ou associés peuvent être répartis en diverses classes suivant la nature des constituants. On distingue ainsi:

Classe I	composés	non polaire–non polaire
Classe II	composés	non polaire–polaire
Classe III	composés	non polaire–associé
Classe IV	composés	polaire–associé
Classe V	composés	associé–associé

La liste des systèmes binaires étudiés figure dans le Tableau 2. Nous indiquons également le type de données expérimentales considérées, équilibres liquide–vapeur et enthalpies de mélange, ainsi que le nombre total d'isothermes ou d'isobares et le détail des intervalles de température ou de pression considérés.

On constate ainsi que pour tous les systèmes binaires étudiés, les mesures d'enthalpie de mélange et d'équilibre liquide–vapeur sont réalisées sous des pressions inférieures ou égales à une atmosphère. Néanmoins, pour quelques systèmes, nous avons également considéré un ou deux équilibres liquide–vapeur correspondant à des pressions comprises entre un et quatre bars.

6.2. Représentation des données thermodynamiques

La représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange impose que l'on choisisse une expression appropriée des paramètres des modèles en fonction de la température.

L'étude de nombreux systèmes binaires a confirmé que, dans la majeure partie des cas, il était impossible de considérer des fonctions d'excès $E(T, \mathbf{x})$ indépendantes de la température. Il nous est aussi apparu que des variations linéaires de ces fonctions d'excès en fonction de la température étaient mal adaptées à la représentation simultanée des enthalpies de mélange et des équilibres liquide–vapeur.

Il nous est ainsi apparu qu'il était préférable de choisir pour les fonctions d'excès considérées des variations inversement proportionnelles à la température. Nous avons finalement adopté pour les paramètres des équations d'Adachi et Sugie, Schwartzentruber et Renon, NRTL et de la Molécule Entourée, la forme générale

$$E_{ij}^{(k)} = A_{ij}^{(k)} + B_{ij}^{(k)} \left[\frac{T_0}{T} - 1 \right], \quad k = 0, 1 \quad (33)$$

$$e_{ij}^{(2)} = A_{ij}^{(2)} + B_{ij}^{(2)} \left[\frac{T_0}{T} - 1 \right] \quad (34)$$

où T_0 est une température de référence. Dans la suite du travail nous avons considéré $T_0=298.15$ K.

6.3. Fonction objectif

Pour tous les modèles considérés, les paramètres $A_{ij}^{(k)}$ et $B_{ij}^{(k)}$ ont été estimés, pour chaque binaire, sur l'ensemble des données thermodynamiques disponibles (équilibres liquide–vapeur et enthalpies de mélange) en minimisant la fonction objectif suivante

$$F_0 = \frac{\delta P}{P} + 100\delta y + \frac{1}{5} \frac{\delta H}{H} \quad (35)$$

où

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{100}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{cal}}}{P_i^{\text{exp}}} \right| \quad (36)$$

$$\delta y = \frac{1}{N_y} \sum_{i=1}^{N_y} \left| y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{cal}} \right| \quad (37)$$

et

$$\frac{\delta H}{H} = \frac{100}{N_H} \sum_{i=1}^{N_H} \left| \frac{H_i^{\text{exp}} - H_i^{\text{cal}}}{H_i^{\text{exp}}} \right| \quad (38)$$

Le coefficient (1/5) du terme $\delta H/H$ dans l'expression (35) a été introduit, comme Renon et al. [21] l'ont proposé, afin de tenir compte du fait que les enthalpies de mélange sont généralement représentées à l'aide d'un modèle thermodynamique avec une précision moindre que celle des pressions de vapeur P et des fractions molaires y .

La recherche du minimum de la fonction objectif F_0 par rapport aux paramètres des modèles a été réalisée par la méthode du Simplex de Nelder et Mead [22]. Dans cette procédure, seul le calcul de la fonction objectif est nécessaire, ce qui évite le calcul dérivées partielles des fonctions d'ajustement P , y et H par rapport aux paramètres du modèle comme l'exigerait l'utilisation de la méthode itérative de Newton-Raphson. Il faut remarquer cependant qu'en contrepartie, la méthode du Simplex est d'une convergence très lente lorsque le nombre de paramètres ajustés augmente.

7. Résultats obtenus

Les résultats globaux obtenus sur la restitution des enthalpies de mélange et des équilibres liquide–vapeur sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 2

Base expérimentale considérée. Pour chacun des systèmes binaires on indique le nombre d'isothermes ou isobares étudiés pour les équilibres liquide–vapeur et les enthalpies de mélange

Binaire	Liquide–vapeur		Liquide–vapeur		Enthalpies	
	Isothermes		Isobares		Isothermes	
	No.	Domaine (K)	No.	Domaine (kPa)	No.	Domaine (K)
<i>Classe I</i>						
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ – <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	1	298.15	1	100.00	1	293.15
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ – <i>n</i> -C ₇ H ₁₆ ^a			5	1013.5–3061.0	1	293.15
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	4	303.15–340.65	6	12.31–101.32	2	293.15–298.15
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₈ H ₁₈	1	328.15			2	298.15
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1	308.15	1	101.32	4	293.15–308.15
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	1	308.15			2	298.15–308.15
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	5	293.15–333.15			11	293.15–324.15
Benzène– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ^a	13	293.15–403.15	7	26.66–101.32	3	298.15–323.15
Toluène– <i>c</i> -C ₈ H ₁₆	3	298.15–328.15			1	298.15
Toluène– <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	2	373.50–383.60			3	298.15–308.15
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ – <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	5	298.15–312.48			8	298.15–313.15
CCl ₄ – <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	2	298.15–328.15			3	293.15–313.15
<i>Classe II</i>						
Acétone– <i>n</i> -C ₅ H ₁₂	3	238.15–298.15	1	101.32	7	243.20–293.20
Acétone– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	7	253.15–328.15	1	101.32	5	273.15–298.15
Acétone–Benzène	5	298.15–323.15	6	98.39–101.32	4	298.15–318.15
Acétone– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	3	323.15–338.15	1	101.32	1	298.15
Acétone– <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	2	313.15–333.15			1	298.15
Acétone– <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	2	313.15–333.15				
Acétone– <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	2	313.15–333.15				
<i>Classe III</i>						
Méthanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ^a	9	298.15–348.15			7	298.15–323.15
Méthanol–Benzène ^a	16	288.15–373.15			8	298.15–318.15
Méthanol– <i>c</i> -C ₆ H ₁₂	10	298.15–328.15			5	298.15–323.65
Méthanol– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆			3	54.13–101.32	3	303.15–333.15
Éthanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄ ^a	12	298.15–353.15			4	298.15–318.15
Éthanol–Benzène	17	293.15–339.15	1	101.32	8	293.15–318.15
Éthanol– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	8	303.15–343.17			6	303.15–348.15
Éthanol– <i>n</i> -C ₈ H ₁₈	5	313.15–348.15			3	293.15–303.15
1-Propanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	3	298.15–323.15			3	298.15–318.15
1-Propanol–Benzène	2	298.15	1	101.32	4	298.15–318.15
1-Propanol– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	13	283.17–338.15	1	101.32	2	303.15–318.15
1-Butanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	3	298.15–333.15	1	101.32	4	298.15–318.15
<i>Classe IV</i>						
Acétone–Eau ^a	9	288.15–373.15	1	101.32	11	288.15–323.15
Acétone–Méthanol	8	288.15–328.15	4	101.32	5	298.15–323.15
Acétone–Éthanol	8	288.15–328.15	3	101.32	4	298.15–323.15
<i>Classe V</i>						
Eau–Méthanol ^a	14	298.15–413.15	2	101.32	11	289.15–326.65
Eau–Éthanol	15	293.15–363.15			5	298.15–348.15
Eau–1-Propanol	13	298.15–363.15	1	101.32	11	273.15–348.15
Eau–2-Propanol ^a	7	303.15–423.15			5	293.15–348.15
Eau–1-Butanol ^a	1	308.15	5	91.33–491.96	5	303.15–348.15
Eau–1-Pentanol			1	101.33		
Eau–1-Hexanol			1	101.33		

^a Systèmes binaires ayant des équilibres liquide–vapeur supérieurs à 1 bar.

Nous indiquons, pour chaque binaire, successivement les écarts relatifs moyens sur les pressions de vapeur, $\delta P/P$, les écarts moyens sur les compositions de la phase vapeur, δy , ainsi que les écarts relatifs moyens sur les enthalpies de mélange $\delta H/H$.

Les résultats présentés dans les Tableaux 3 et 4 permettent de donner quelques conclusions sur le choix des modèles de fonctions d'excès les mieux adaptés à la représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange des différentes classes de systèmes binaires.

Tableau 3

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. On indique les écarts relatifs moyens sur les pressions de vapeur, les écarts moyens sur les compositions de la phase vapeur et les écarts relatifs moyens sur les enthalpies de mélange

Binaire	Adachi–Sugie			Molécule Entourée			NRTL			Schwartzentruber		
	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)
<i>Classe I</i>												
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ – <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0.80	0.010	0.78	0.66	0.004	6.11	0.74	0.007	0.84	0.80	0.010	0.78
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂ – <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	1.79	0.012	2.86	0.71	0.010	1.07	0.55	0.010	0.45	1.79	0.012	2.86
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	1.33	0.008	20.1	1.56	0.008	14.9	1.55	0.008	13.7	1.33	0.008	20.1
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₈ H ₁₈	1.73	0.007	17.8	0.39	0.003	18.0	0.45	0.003	19.1	1.73	0.007	17.8
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1.67		2.73	1.57		3.81	1.60		3.55	1.67		2.73
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₁₁ H ₂₄	0.13		2.45	0.17		3.13	0.23		4.97	0.13		2.45
<i>n</i> -C ₆ H ₁₄ – <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	0.09		11.9	1.30		9.71	1.09		4.17	0.13		8.00
Benzène– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0.59	0.004	1.46	0.56	0.004	1.49	0.58	0.004	1.46	0.59	0.004	1.46
Toluène– <i>c</i> -C ₈ H ₁₆	0.91		1.23	0.91		1.20	0.98		1.31	0.91		1.23
Toluène– <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	2.54	0.008	3.10	2.54	0.008	3.32	2.57	0.008	3.61	2.55	0.008	3.09
<i>c</i> -C ₆ H ₁₂ – <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	0.43		2.90	0.43		2.55	0.69		2.29	0.40		2.56
CCl ₄ – <i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	0.81		10.3	0.67		29.5	0.98		23.5	0.97		4.32
<i>Classe II</i>												
Acétone– <i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1.85	0.011	8.20	1.93	0.012	8.42	1.31	0.006	2.34	1.36	0.006	1.69
Acétone– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	0.93	0.008	7.02	0.97	0.009	7.73	0.90	0.006	2.16	0.86	0.006	1.21
Acétone–Benzène	1.21	0.006	7.23	1.24	0.006	7.66	1.21	0.006	5.27	1.19	0.006	2.53
Acétone– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	2.21	0.011	5.26	2.18	0.011	6.91	2.32	0.012	1.16	2.25	0.011	0.57
Acétone– <i>n</i> -C ₁₀ H ₂₂	1.07	0.001	5.36	0.95	0.001	6.95	1.00	0.001	5.51	1.01	0.001	5.21
Acétone– <i>n</i> -C ₁₂ H ₂₆	0.51			0.64			0.48			0.51		
Acétone– <i>n</i> -C ₁₄ H ₃₀	0.72			0.76			0.67			0.72		
<i>Classe III</i>												
Méthanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	6.49	0.052	26.9	9.33	0.075	29.5	3.89	0.030	14.6	1.49	0.011	9.05
Méthanol–Benzène	2.19	0.021	15.2	3.27	0.032	20.9	1.23	0.010	6.53	1.05	0.009	5.20
Méthanol– <i>c</i> -C ₆ H ₁₂	4.18	0.027	19.7	5.96	0.042	2.22	2.14	0.016	17.2	0.89	0.010	13.1
Méthanol– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	3.65	0.021	30.2	5.30	0.040	33.9	3.88	0.017	19.2	3.68	0.010	10.1
Éthanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	3.23	0.019	16.0	4.46	0.028	18.2	1.38	0.012	8.05	0.92	0.011	5.21
Éthanol–Benzène	1.57	0.019	14.7	2.09	0.024	17.2	0.82	0.012	6.87	0.70	0.012	5.92
Éthanol– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	2.76	0.020	32.6	3.92	0.032	35.3	1.69	0.011	23.0	0.93	0.006	16.1
Éthanol– <i>n</i> -C ₈ H ₁₈	3.97	0.021	18.8	6.02	0.037	21.2	2.21	0.012	11.3	1.03	0.006	6.45
1-Propanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	2.49	0.009	10.3	3.01	0.011	10.8	0.97	0.004	8.30	0.91	0.004	4.49
1-Propanol–Benzène	1.68	0.18	9.03	2.05	0.016	13.1	0.97	0.018	4.12	1.43	0.017	3.82
1-Propanol– <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	2.83	0.043	30.6	3.29	0.045	32.8	1.36	0.051	18.2	1.43	0.052	11.9
1-Butanol– <i>n</i> -C ₆ H ₁₄	3.55	0.008	13.2	3.63	0.008	13.4	2.46	0.007	8.38	2.17	0.006	5.56
<i>Classe IV</i>												
Acétone–Eau	1.69	0.008	27.7	3.51	0.009	37.7	1.77	0.008	14.4	1.68	0.006	19.4
Acétone–Méthanol	1.58	0.011	6.13	1.55	0.011	6.75	1.58	0.011	3.63	1.57	0.011	4.92
Acétone–Éthanol	1.94	0.009	6.09	1.94	0.009	6.33	1.57	0.012	1.57	1.51	0.014	5.34
<i>Classe V</i>												
Eau–Méthanol	1.40	0.008	8.61	1.30	0.007	9.20	1.57	0.009	5.78	1.33	0.007	4.60
Eau–Éthanol	0.97	0.009	36.2	0.59	0.006	31.8	1.05	0.009	21.0	0.73	0.007	12.3
Eau–1-Propanol	1.56	0.013	79.3	1.93	0.020	52.6	6.71	0.058	24.6	1.58	0.013	34.9
Eau–2-Propanol	1.32	0.017	40.0	1.77	0.020	24.1	1.32	0.017	27.5	1.20	0.016	22.6
Eau–1-Butanol	3.43	0.026	26.2	4.29	0.028	24.1	2.90	0.021	22.7	3.44	0.025	23.9
Eau–1-Pentanol	0.74	0.021		2.60	0.017		1.20	0.015		0.74	0.021	
Eau–1-Hexanol	0.48	0.007		0.90	0.005		0.79	0.004		0.48	0.007	

7.1. Mélanges binaires contenant des composés non polaires (Classe I)

On obtient des représentations identiques des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange avec les modèles d’Adachi et Sugie et de la Molécule Entourée qui dépendent uniquement de deux paramètres binaires $E_{12}^{(0)}$ et $E_{12}^{(1)}$.

L’introduction d’un troisième paramètre $e_{12}^{(2)}$ dans la méthode de Schwartzentruber et Renon ou de α_{12} dans le modèle NRTL n n’apporte aucune amélioration notable.

Il faut rappeler que, conformément à des études préalablement réalisées par Abdoul [4], la nécessité d’utiliser un modèle de fonctions d’excès dépendant de deux paramètres binaires $E_{12}^{(0)}$ et $E_{12}^{(1)}$ est surtout fondamentale pour la

Tableau 4

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. On indique pour chaque classe de système les écarts relatifs moyens sur les pressions de vapeur, les écarts moyens sur les compositions de la phase vapeur et les écarts relatifs moyens sur les enthalpies de mélange

	Adachi–Sugie			Molécule Entourée			NRTL			Schwartzentruber		
	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)	$\delta P/P$ (%)	δy	$\delta H/H$ (%)
Classe I	0.86	0.006	5.23	0.86	0.005	6.29	0.89	0.005	5.14	0.86	0.006	4.18
Classe II	1.22	0.007	7.43	1.25	0.008	7.96	1.15	0.006	2.77	1.13	0.006	1.79
Classe III	3.14	0.025	21.1	4.29	0.035	24.1	1.75	0.016	12.6	1.19	0.010	8.63
Classe IV	1.71	0.010	18.0	2.32	0.010	23.8	1.64	0.010	9.19	1.59	0.009	13.0
Classe V	1.46	0.013	38.4	1.56	0.014	28.6	2.71	0.024	19.1	1.36	0.012	18.4
Global	2.08	0.015	19.8	2.65	0.018	19.4	1.72	0.015	11.1	1.20	0.009	9.73

représentation des enthalpies des mélange de systèmes contenant des composés de tailles très différentes.

7.2. Mélanges binaires contenant un composé peu polaire et un composé polaire (Classe II)

Notre étude s’est limitée à l’étude de mélanges d’acétone et de *n*-alcane. Elle permet toutefois de mettre en évidence que tous les modèles, à deux ou trois paramètres, sont équivalents pour la représentation des équilibres liquide–vapeur et que la qualité des résultats, comme pour les systèmes de la classe I, n’est pas dégradée lorsque la taille de l’hydrocarbure augmente.

Remarquons que ce résultat est dû à l’utilisation d’un modèle de fonction d’excès dépendant d’au moins deux paramètres $E_{12}^{(0)}$ et $E_{12}^{(1)}$. En effet, si on essaie de représenter le système acétone–*n*-C₁₄H₃₀ à l’aide du modèle de van Laar à une seul paramètre $E_{12}^{(0)}$, alors les équilibres liquide–vapeur sont calculés avec des écarts $\delta P/P=4.86\%$ au lieu d’environ 0.7% (voir Tableau 3).

En ce qui concerne la représentation des enthalpies de mélange, on note une très nette amélioration lorsque l’on passe d’un modèle dépendant de deux paramètres (Adachi–Sugie et Molécule Entourée) à un modèle dépendant de trois paramètres (NRTL et Schwartzentruber–Renon), tout particulièrement pour les mélanges contenant des hydrocarbures légers. Le modèle de Schwartzentruber et Renon semble ainsi mieux approprié à la représentation simultanée des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange de ce type de binaires. Ceci confirme le fait, bien connu, que lorsque la différence de polarité entre les composés d’un mélange augmente, on obtient une amélioration sensible de la représentation des propriétés thermodynamiques en utilisant des modèles plus complexes.

7.3. Mélanges binaires contenant des composés associés et des composés non polaires (Classe III)

Ces systèmes sont réputés difficiles à représenter et leur étude nécessiterait que le phénomène de l’auto-association de l’alcool soit pris en compte dans les modèles. Nous avons ici simplement essayé de vérifier si des modèles simples, tels

que ceux proposés par Schwartzentruber et Renon ou Huron et Vidal (NRTL), pouvaient être utilisés, dans des programmes généraux de traitement de fluides, pour représenter les propriétés thermodynamiques de tels mélanges. Dans ce cas, il serait possible d’éviter d’avoir à particulariser dans un fluide complexe les interactions alcool–alcane à l’aide d’une équation d’état spécifique dépendant des paramètres d’association de l’alcool.

Comme l’indiquent les résultats des Tableaux 3 et 4, il est évident que des modèles à deux paramètres (Adachi–Sugie et Molécule Entourée) ne sont adaptés ni à la représentation des équilibres liquide–vapeur, ni à celle des enthalpies de mélange. Seul le modèle de Schwartzentruber et Renon conduit à une représentation très correcte des équilibres liquide–vapeur. La représentation des enthalpies de mélange est beaucoup moins satisfaisante, bien que les résultats obtenus puissent être considérés comme ‘acceptables’. Nous reviendrons au paragraphe suivant sur les problèmes spécifiques liés à la représentation de l’enthalpie de mélange de tels systèmes à l’aide d’une équation d’état.

Il faut enfin remarquer que nous ne nous sommes pas intéressés ici au problème particulier des démixtions liquide–liquide que peuvent présenter des systèmes alcool–alcane à basse température.

Les conclusions de notre étude portent, rappelons le, sur la recherche d’un modèle de fonctions d’excès capable de représenter simultanément des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange. La représentation conjointe des équilibres liquide–liquide exigerait vraisemblablement que l’on prenne en compte les capacités calorifiques de ces mélanges.

7.4. Mélanges binaires contenant des composés peu polaires et associés (Classe IV)

Notre base d’étude est assez restreinte puisqu’elle comporte uniquement trois mélanges d’acétone avec respectivement l’eau, le méthanol et l’éthanol.

On retrouve ici des conclusions qui se rapprochent de celles des mélanges de la classe II (composé peu polaire–non polaire), à savoir que l’utilisation d’un modèle à trois paramètres (NRTL ou Schwartzentruber–Renon)

n'améliore pas sensiblement la représentation des équilibres liquide–vapeur, mais permet d'obtenir une meilleure restitution des enthalpies de mélange.

On notera toutefois que l'amélioration due à l'introduction d'un troisième paramètre sur ces dernières grandeurs est beaucoup moins sensible que dans le cas des mélanges acétone–hydrocarbures. Dans le cas des mélanges acétone–alcool, la représentation des enthalpies de mélange est tout à fait décevante (environ 13%, avec le modèle le plus complexe de Schwartzentuber–Renon).

7.5. Mélanges binaires contenant des composés associés (Classe V)

Nous avons étudié ici des systèmes binaires constitués d'eau et d'alcool. Là encore, les conclusions sont assez voisines de celles obtenues pour les binaires des classes II et IV (polaires–hydrocarbures ou polaires–associés, respectivement). L'intérêt de l'utilisation des fonctions d'excès dépendant de trois paramètres (NRTL ou Schwartzentuber) n'est sensible que sur la représentation des enthalpies de mélange.

Il faut remarquer ici, comme pour les binaires de la classe IV, que la représentation des enthalpies de mélange reste très médiocre et, d'une manière surprenante, cette représentation est encore moins satisfaisante que pour les systèmes des classes précédentes.

8. Problèmes liés à la représentation des enthalpies de mélange

Nous avons déjà signalé que la représentation des enthalpies de mélange pose de nombreux problèmes, pour certaines classes de composés, lorsqu'on décide de les représenter à l'aide de modèles de fonctions d'excès associés à des équations d'état.

A titre d'exemple, nous avons présenté sur la Fig. 2 l'influence des différents termes constitutifs de l'enthalpie de mélange H^M . On distingue ainsi, la contribution due à l'équation d'état,

$$H^{\text{eq}} = H^M - H^{\text{res}} = \sum_{i=0}^p \frac{x_i}{b_i} \left[\frac{\partial(a_i/T)}{\partial(1/T)} \right] [Q(\eta_i) - Q(\eta)] + RT[z(\eta) - z(\eta_i)] \quad (39)$$

et celle due au terme résiduel et découlant du modèle des fonctions d'excès,

$$H^{\text{res}} = \left[\frac{\partial(E(T, \mathbf{x})/T)}{\partial(1/T)} \right]_{n_j} Q(\eta) \quad (40)$$

L'exemple présenté sur la Fig. 2 correspond au système binaire méthanol– $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ à la température de 323.15 K. On constate ainsi que le terme H^{eq} dû à l'équation d'état a une influence trop importante. On espère pouvoir retrouver la dissymétrie de la courbe expérimentale grâce à la

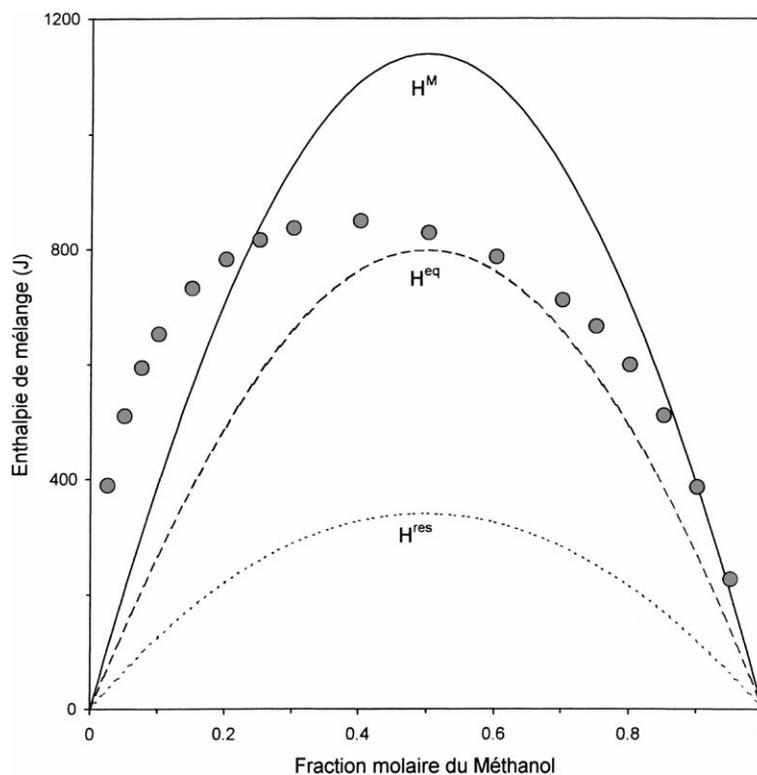


Fig. 2. Enthalpie de mélange du système binaire méthanol– $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ à la température de 323.15 K. Cercles: données expérimentales de Savini et al. [23]; (—) enthalpie de mélange calculée avec l'équation d'état de Peng et Robinson corrigée à l'aide du modèle de fonction d'excès d'Adachi–Sugie; (---) contribution à l'enthalpie de mélange due à l'équation d'état; (···) contribution à l'enthalpie de mélange due au terme résiduel.

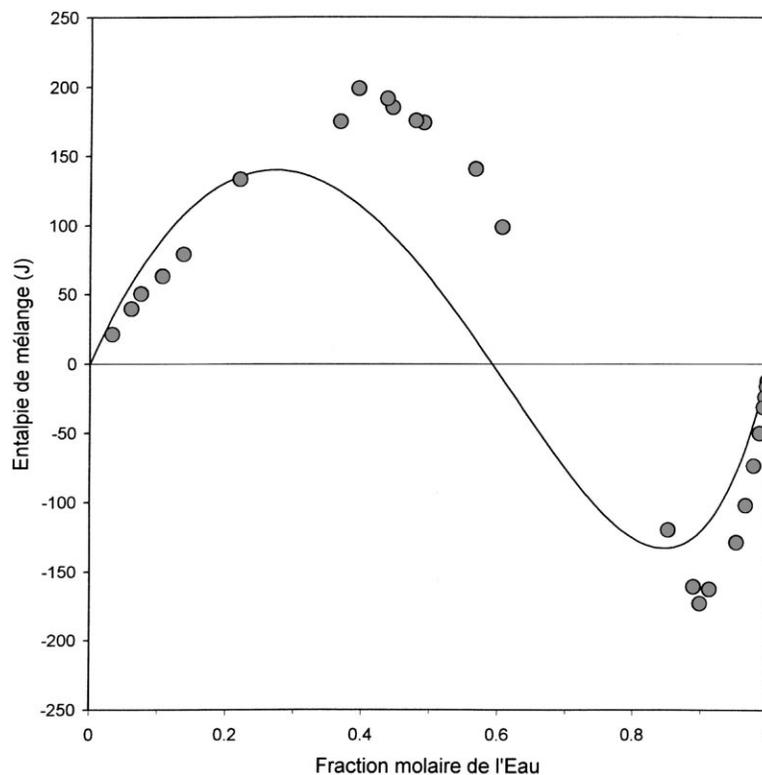


Fig. 3. Enthalpie de mélange du système binaire eau–éthanol à la température de 348.15 K. Cercles: données expérimentales de Belousov et al. [24]; (—) enthalpie de mélange calculée avec l'équation d'état de Peng et Robinson corrigée à l'aide du modèle de fonction d'excès d'Adachi–Sugie.

contribution du terme résiduel H^{res} . Néanmoins, l'ordre de grandeur du terme H^{eq} interdit, entre autre, d'associer à l'équation d'état un modèle chimique d'association, tels que ceux couramment utilisés sous basses pressions pour la représentation des enthalpies de mélange.

Seul des modèles thermodynamiques non cohérents, qui élimineraient arbitrairement le terme d'équation d'état H^{eq} pour la représentation des enthalpies de mélange, conduirait à de meilleurs résultats. Nous n'avons pas voulu adopter ce type de démarche et nous pensons qu'une étude devrait être entreprise pour résoudre ce genre de problème.

Comme le montre la Fig. 3, les enthalpies de mélange des systèmes binaires tels que l'éthanol–benzène ou eau–alcool présentent des valeurs positives et négatives. Les modèles dépendant de trois paramètres, tels que NRTL ou Schwartztruber–Renon permettent bien de retrouver cet effet observé sous basse pression. Malheureusement, les déviations positives et négatives peuvent être mal localisées, ce qui conduit dans certains cas (eau–éthanol à 348.15 K, par exemple) à des écarts relatifs $\delta H/H$ particulièrement excessifs.

9. Conclusion

Il a été présenté une étude des modèles thermodynamiques susceptibles de représenter les mélanges contenant essentiellement des hydrocarbures, de l'eau et des alcools.

Nous avons comparé quatre règles de mélange pour leur capacité à représenter simultanément des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange. L'intérêt principal de cette étude est d'avoir inclus les enthalpies de mélange dans les données expérimentales et de s'en servir pour asseoir l'extrapolation en fonction de la température.

Les résultats obtenus de cette étude montrent qu'il paraît que si on désire obtenir une représentation thermodynamique cohérente des équilibres liquide–vapeur et des enthalpies de mélange en fonction de la température, il est nécessaire de considérer des modèles de fonctions d'excès dépendant d'au moins deux paramètres d'interactions binaires $E_{12}^{(0)}$ et $E_{12}^{(1)}$. Une variation de ces paramètres en fonction de l'inverse de la température améliore très sensiblement la représentation des fonctions thermodynamiques dans le domaine des basses pressions.

Pour les systèmes ne contenant que des composés non polaires, le choix d'un modèle dépendant uniquement de deux paramètres binaires est parfaitement justifié, tant pour la représentation des équilibres liquide–vapeur que pour celle des enthalpies de mélange.

Pour les autres systèmes contenant des composés polaires–non polaires, polaires–associés ou associés–associés, la représentation des équilibres liquide–vapeur est peu sensible au choix du modèle (deux ou trois paramètres); seules les enthalpies de mélange sont améliorées par l'utilisation d'un modèle plus complexe dépendant de trois paramètres.

Pour les binaires alcool-composé non polaire, la représentation de toutes les propriétés thermodynamiques exige des modèles dépendant au moins de trois paramètres. Ceci afin de compenser le défaut de ces modèles qui ne tiennent pas compte de l'auto-association de l'alcool.

Enfin, il faut remarquer que dans l'état actuel des modèles 'simples' étudiés, la représentation des enthalpies de mélange n'est guère satisfaisante que pour les binaires de la classe II (peu polaire–non polaire). Pour tous les autres systèmes, les écarts obtenus par rapport aux données de la littérature se situent entre 5% (non polaire–non polaire), 8% à 10% (alcool–hydrocarbure et acétone–alcool) et 18% (eau–alcool).

Appendix A. Fonction $a(T)$ de l'équation d'état de Peng–Robinson corrigée

La fonction $a(T)$ de l'équation de Peng–Robinson corrigée est calculée en utilisant la méthode de Carrier et al. [7]. Elle est définie à partir de la température critique, T_c , la pression critique, P_c , la température normale d'ébullition, T_b , et du paramètre m_0 , ajusté sur des données de pression de vapeur du composé,

$$a = Xa_s + (1 - X)a_m \quad (\text{A.1})$$

avec

$$a_m = a_0 \left[1 + m_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_b}} \right) - m_2 \left(1 - \frac{T}{T_b} \right) \right] \quad (\text{A.2})$$

et

$$a_s = a_c \left[1 + m_s \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{A.3})$$

où

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{A.4})$$

$$m_s = \frac{\sqrt{a_0/a_c} - 1}{1 - \sqrt{T_b/T_c}} \quad (\text{A.5})$$

$$m_1 = c_1 + c_2 m_2 \quad (\text{A.6})$$

et

$$m_2 = \frac{2m_0 - c_1}{c_2 - 2}, \quad c_1 = 0.76913; \quad c_2 = 2.7759 \quad (\text{A.7})$$

a_0 est la valeur du paramètre $a(T)$ ajusté de manière à restituer la pression de vapeur du composé considéré à la température normale d'ébullition, et m_1 et m_2 son deux paramètres ajustés sur les données de pressions de vapeur.

Ainsi, pour les composés peu ou non polaires,

$$X = \begin{cases} 0 & \text{if } T \leq T_b \\ 1 & T \geq 1.25T_b \\ \frac{(T-T_b)^2}{(T-T_b)^2 + (1.25T_b-T)^2} & T_b \leq T \leq 1.25T_b \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

tandis que pour les composés polaires ou associés, $X=0$.

Références

- [1] G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197.
- [2] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59.
- [3] E. Rauzy, Thèse de Doctorat, Université d'Aix-Marseille II, 1982.
- [4] W. Abdoul, Thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille III, 1987.
- [5] B. Carrier, Thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille III, 1989.
- [6] R. Solimando, Thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille III, 1991.
- [7] B. Carrier, M. Rogalski, A. Pénéloux, Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) 1714.
- [8] A. Pénéloux, W. Abdoul, E. Rauzy, Fluid Phase Equilibria 47 (1989) 115.
- [9] Y. Adachi, A. Sugie, Fluid Phase Equilibria 28 (1986) 103.
- [10] J. Schwartzenhuber, H. Renon, Ind. Eng. Chem. Res. 28 (1989) 1049.
- [11] J.C. Mathieu, F. Durand, E. Bonnier, J. Chim. Phys. 62 (1965) 1289.
- [12] J.C. Mathieu, F. Durand, E. Bonnier, J. Chim. Phys. 62 (1965) 1297.
- [13] E.A. Guggenheim, Mixtures. The Theory of Equilibrium Properties for Some Simple Classes of Mixtures, Solutions and Alloys, Clarendon Press, Oxford, 1952.
- [14] A.Z. Panagiotopoulos, R.C. Reid, Am. Chem. Soc. 300 (1986) 571.
- [15] R. Stryjek, J.H. Vera, Can. J. Chem. Eng. 64 (1986) 323.
- [16] M.L. Michelsen, H. Kistenmacher, Fluid Phase Equilibria 58 (1990) 229.
- [17] O. Hernández-Garduza, F. García-Sánchez, E. Neau, Chem. Eng. J. (1999), soumis.
- [18] H. Renon, J.M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135.
- [19] J.M. Huron, J. Vidal, Fluid Phase Equilibria 3 (1979) 255.
- [20] O. Hernández-Garduza, Thèse de Doctorat, Université d'Aix Marseille I, 1993.
- [21] H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen, C. Raimbault, Calcul sur Ordinateur des Équilibres Liquide–Vapeur et Liquide–Liquide, Éditions TECHNIP, Paris, 1971.
- [22] J.A. Nelder, R. Mead, The Comput. J. 7 (1965) 308.
- [23] C.G. Savini, D.R. Winterhalter, H.C. Van Ness, J. Chem. Eng. Data 10 (1965) 168.
- [24] V.P. Belousov, I.L. Makarova, Vestn. Leningr. Univ., Fiz., Khim. 4 (1970) 101.