



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

École Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement
Laboratoire Réaction et Génie des Procédés

THÈSE

Présentée par

Vincent PLÉE

Pour l'obtention du grade de

Docteur en Science de l'Université de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

**Prédiction du comportement de phases et des enthalpies
de mélange de gaz naturels atypiques contenant de
l'argon, du monoxyde de carbone et de l'hélium**

Soutenue le 17 décembre 2014 devant la commission d'examen :

Rapporteurs :

Christelle GOUTAUDIER
Dan Vladimir NICHITA

Examineurs :

Jean-Noël JAUBERT (directeur de thèse)
Romain PRIVAT (co-directeur de thèse)

Remerciements

A monsieur le Professeur Jean-Noël Jaubert, pour m'avoir encadré tout au long de ces trois années, sa patience, sa pédagogie et sa présence m'ont apporté une force dont la valeur s'est avérée inestimable,

A Romain Privat, qui a co-encadré cette thèse et dont l'apport a été indispensable pour mener à bien ce travail,

A madame le Professeur Christelle Goutadier et à monsieur le Professeur Dan Vladimir Nichita, pour m'avoir fait l'honneur d'évaluer ce travail en tant que rapporteurs,

A monsieur le Professeur Christophe Coquelet, qui par le partage de son travail expérimental a contribué à cette étude,

A l'ensemble des membres de l'équipe THERME, pour m'avoir intégré et apporté leur soutien,

A mes collègues de thèses de tout le laboratoire que j'ai eu le plaisir de rencontrer et dont les conversations, scientifiques ou non, ont été d'un grand plaisir, en particulier Niramol, Mélina, Airy, Riccardo, Laetitia, Sylvia,

A l'ensemble du personnel de la bibliothèque de l'ENSIC, dont j'ai pu apprécier l'efficacité lors de mes recherches bibliographiques,

A tous ceux qui, pendant trois ans, m'ont apporté leur soutien par leur présence et leur amitié, en particulier Ronan, Laurent, Etienne, Laetitia, Sophie, Noémie, Michel, Adrien, Benjamin, Eric, Caroline,

A Clémence, pour m'avoir tant apporté malgré la distance,

A l'Escadron de Circulation et de Transport de Réserve du 516^{ème} Régiment du Train, que j'ai intégré tout en accomplissant mon doctorat et qui, en plus de m'avoir tant appris, m'a offert un appui moral qui m'a aidé à garder la tête droite,

Enfin, à ma famille et en particulier à mes parents qui m'ont toujours soutenu et donné les moyens d'en arriver jusque là aujourd'hui,

Merci

Table des matières

Liste des variables, unités et abréviations	6
Introduction	9
CHAPITRE I : Les diagrammes de phase et la classification de Van Konynenburg et Scott .	11
I. Les diagrammes de phases	12
1. La variance	12
2. Quelques caractéristiques des diagrammes d'équilibres de phases globaux.....	14
a) Le point critique	14
b) Azéotrope	16
c) Points de Bancroft	17
II. La classification de Van Konynenburg et Scott.....	18
1. Diagrammes de type I	18
2. Diagrammes de type II	20
3. Diagrammes de type III.....	23
4. Diagrammes de type IV.....	26
5. Diagramme de type V	28
6. Diagramme de type VI	28
CHAPITRE II : Les équations d'état et le modèle E-PPR78	31
I. Les équations d'état.....	32
II. Les règles de mélange	37
1. Les règles de mélanges de Van der Waals	37
2. Les règles de mélanges de Huron-Vidal	38
3. Equivalence des règles de mélange de Van der Waals et de Huron-Vidal	40
4. Détermination du paramètre d'interaction binaire à l'aide du paramètre E_{ij}	42
a) Méthode de contribution de groupe	42
b) Estimation du paramètre E_{ij}	42
III. Le modèle E-PPR78.....	43
1. Du modèle PPR78 au modèle E-PPR78.....	43
a) Les équations du modèle	43
b) Calcul des enthalpies molaires de mélange.....	45
c) Calcul des capacités calorifiques molaires de mélange à pression constante	48
2. Les groupes définis pour le modèle.....	51

CHAPITRE III : Ajout des groupes He, CO et Ar au modèle E-PPR78	62
I. Contexte et état des lieux	63
II. Procédures et résultats des ajustements.....	67
1. Base de données et procédure de réduction	67
2. Addition du groupe "He"	73
3. Addition du groupe "CO"	85
4. Addition du groupe "Ar"	97
5. Discussion des résultats.....	107
III. ANNEXE : Ensemble de tous les graphiques obtenus sur l'ensemble des systèmes étudiés avec le modèle E-PPR78, ainsi que les fonctions objectif et écarts absolus.....	108
CONCLUSION	187
Résumé	189

Liste des variables, unités et abréviations

Alphabet latin

3ϕ	Ligne triphasique liquide-liquide-vapeur
a	Paramètre d'attraction d'une équation d'état cubique ($\text{kg.m}^5.\text{s}^{-2}.\text{mol}^{-2}$)
a_i	Paramètre d'attraction d'une équation d'état cubique du corps pur i ($\text{kg.m}^5.\text{s}^{-2}.\text{mol}^{-2}$)
a	Energie de Helmholtz molaire totale (J.mol^{-1})
a	Energie de Helmholtz molaire totale pour un gaz parfait (J.mol^{-1})
$a^{\text{éc}}$	Energie de Helmholtz molaire d'écart (J.mol^{-1})
b	Covolume ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
A_{kl}, B_{kl}	Paramètres quantifiant les interactions entre les groupes l et k . On a : $A_{kl} = A_{lk}$ et $B_{kl} = B_{lk}$ ainsi que $A_{kk} = B_{kk} = 0$ (J.m^{-3})
c_p	Capacité calorifique molaire à pression constante ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
c_p^E	Capacité calorifique molaire d'excès à pression constante ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
$c_{p,i}^*$	Capacité calorifique molaire à pression constante du fluide i pur ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
DEPG	Diagrammes d'équilibres de phases globaux
E	Fonction d'excès des règles de mélange (J.mol^{-1})
E_{ij}	Paramètre intervenant dans la fonction d'excès de type Van Laar (J.mol^{-1})
g^E	Energie de Gibbs d'excès (J.mol^{-1})
h	Enthalpie molaire totale (J.mol^{-1})
$h^{\text{éc}}$	Enthalpie molaire d'écart (J.mol^{-1})
h^E	Enthalpie molaire d'excès (J.mol^{-1})
h^M	Enthalpie de mélange (J.mol^{-1})
k_{ij}, l_{ij}	Paramètres d'interaction binaires
LPC	Lieu des points critiques
m	Paramètre de l'équation d'état de SRK ou de PR.
n_c	Nombre de constituants d'un mélange.
N_g	Nombre de groupes défini dans le modèle E-PPR78
PR	Peng-Robinson
(P, T)	Plan pression-température
(P, v)	Plan pression-volume molaire
P_{xy}	Plan pression-composition

P	Pression (Pa)
P_c	pression critique (Pa)
PCLL	Point critique liquide-liquide
PSi	Pression de vapeur saturante du corps i
PCTI	Point critique terminal inférieur
PCTS	Point critique terminal supérieur
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
r	Nombre de relations auxquelles les variables caractérisant l'état intensif de chacune des phases sont susceptibles d'être soumises
r_1, r_2	Paramètres des équations d'état dont la valeur dépend de l'équation étudiée
$s^{éc}$	Entropie molaire d'écart ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
SRK	Soave-Redlich-Kwong
T	Température (K)
T_c	Température critique (K)
$u^{éc}$	Energie interne molaire (J.mol^{-1})
v	Volume molaire totale ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
v_c	volume molaire critique ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
v_i^*	Volume molaire du corps i pur ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)
$\mathbf{x}$	Vecteur des fractions molaires des constituants du mélange
x_i	Fraction molaire du corps i dans la phase liquide
y_i	Fraction molaire du corps i dans la phase gazeuse

Symboles grecs

α	Fonction de Soave
α_{ik}	Fraction de la molécule i occupée par le groupe k , c'est-à-dire l'occurrence du groupe k dans la molécule i divisée par le nombre de groupes présents dans la molécule.
β	Coefficient de compressibilité isochore (K^{-1})
δ_i	Paramètre de solubilité de l'équation d'état valant $\sqrt{a_i}/b_i$ ($\text{J}^{1/2}.\text{m}^{3/2}$)
κ_T	Coefficient de compressibilité isotherme (Pa^{-1})
π	Nombre de phase d'un système
v	Variance
Ω_a	Constante présente dans le paramètre a d'une équation d'état.

Ω_b	Constante présente dans le paramètre b d'une équation d'état.
ω	Facteur acentrique

Indices et exposants

m	Mélanges
i,j	Constituant i ou j du mélange.
$*$	Fluide pur
$\bullet$	Fluide parfait
$éc$	Grandeur d'écart
c	Grandeur correspondant à un état critique

Introduction

Les nécessités industrielles de notre époque poussent la recherche à trouver de nouvelles sources d'énergie et à savoir les traiter de la façon la plus optimale possible. Le contexte de concurrence entre les industries et les besoins de développer des énergies qui soient les plus propres possibles exigent des connaissances détaillées dans le domaine de la thermodynamique, par exemple en ce qui concerne les équilibres de phases ou les enthalpies. Pour parvenir à ces objectifs, il est indispensable d'être capable non seulement de connaître les propriétés physiques des systèmes que l'on étudie, mais surtout de les prédire. En effet, les expériences seules ne permettent pas toujours de répondre à cette question : comment le système va-t-il évoluer lorsque les conditions changeront ? Bien que vitale à toute démarche scientifique, l'expérimentation ne peut, pour des raisons techniques, financières ou parce que l'on veut explorer des domaines difficilement accessibles, être une solution suffisante.

Une possibilité offerte par la science est le développement de modèles théoriques dont les équations doivent répondre aux problèmes de la prédiction. L'avantage de tels modèles est de pouvoir étudier rapidement et à moindre coût des systèmes physiques pour lesquels les données expérimentales ne permettent pas de connaître avec une précision suffisante les comportements.

Dans le contexte actuel, le gaz naturel représente l'une des énergies amenées à connaître un développement grandissant à travers le monde. Présent dans de nombreux endroits du globe, considéré parmi les sources d'énergies les plus respectueuses de l'environnement, le gaz naturel est aujourd'hui particulièrement étudié par les industries qui ont donc besoin de modèles capables de prédire ses comportements dans différentes configurations de températures, de pressions, de compositions, pour optimiser au mieux les divers procédés auxquels il sera soumis.

Depuis 2004, le modèle PPR78 (Predictive Peng-Robinson equation of state 1978) a été développé par l'équipe ThermE du LRGP dans le but de prédire, par une méthode de contribution de groupe, la valeur du paramètre d'interaction binaire de l'équation de Peng-Robinson dans sa version de 1978. À l'origine conçu pour prédire les équilibres de phase des fluides pétroliers, son champ d'action a été étendu à d'autres mélanges par l'ajout de nouveaux

groupes. Jusqu'à aujourd'hui, 21 groupes ont été définis pour ce modèle, lui permettant de traiter des mélanges multiconstituants contenant des alcanes linéaires et ramifiés, des composés aromatiques, du CO_2 , N_2 , H_2S , des mercaptans, H_2O , C_2H_4 , des alcènes linéaires et cycliques, H_2 . Jusqu'à ces dernières années, les paramètres de ce modèle ont été ajustés sur des données d'équilibre de phase, cependant il a été récemment étendu aux enthalpies de mélange et aux capacités calorifiques d'excès. Depuis, ce modèle est appelé E-PPR78 (Enhanced - Predictive Peng-Robinson equation of state 1978).

Le travail qui suit a pour objectif le développement d'un modèle thermodynamique visant à prédire le paramètre d'interaction binaire pour les composés du gaz naturel. Pour cela, nous allons ajouter 3 groupes supplémentaires au modèle E-PPR78 : l'hélium, le monoxyde de carbone et l'argon.

Cette thèse est divisée en 3 chapitres. Dans la première partie, nous allons parler des diagrammes de phase et de la classification de Van Konynenburg et Scott dont la connaissance est indispensable pour interpréter les résultats qui suivront ensuite. Le second chapitre est consacré à la présentation des équations d'état ainsi que du modèle E-PPR78. Dans la troisième partie, il est question de l'étude menée pour inclure les trois nouveaux groupes au sein du modèle E-PPR78.

CHAPITRE I : Les diagrammes de phase et la classification de Van Konynenburg et Scott

I. Les diagrammes de phases

L'étude des systèmes binaires est un domaine fondamental pour la compréhension des équilibres entre phases. En effet, une parfaite compréhension de ces derniers permet de mettre au point des modèles conduisant à une bonne représentation des comportements de la majorité des systèmes multiconstituants dont les interactions entre les différentes molécules sont souvent supposées limitées à des interactions binaires. C'est pourquoi les recherches sur les systèmes à deux composants sont considérées comme essentielles pour comprendre et prédire les équilibres de phases de systèmes plus complexes.

L'intérêt des diagrammes de phase repose dans leur capacité à montrer un panorama étendu du comportement des mélanges à différentes températures, pressions et compositions. Pour comprendre leur mode de représentation, il est nécessaire d'expliquer d'abord la règle des phases de Gibbs et d'introduire le concept de la variance.

1. La variance

La variance (notée v), aussi appelée nombre de degrés de liberté, est le nombre de variables intensives propres à l'une des phases qu'il est nécessaire de fixer pour définir l'état intensif de chacune des phases, c'est-à-dire pour que toutes les autres variables intensives de chacune des phases en équilibre prennent une valeur définie (généralement unique, mais pas toujours). Cette définition exclut les variables intensives globales.

La variance est une grandeur positive ou nulle.

Cette grandeur se calcule en suivant la règle des phases de Gibbs :

$$v = 2 + n_c - \pi - r \quad (\text{I.1})$$

Dans cette équation, n_c représente le nombre de constituants présents dans le mélange, π le nombre de phases du système, r le nombre de relations auxquelles les variables caractérisant l'état intensif de chacune des phases sont susceptibles d'être soumises (relation liée à la présence éventuelle d'un azéotrope, d'un point critique, etc.).

Dans le cas d'un système binaire ($n_c = 2$) et où le système étudié ne présente pas de cas tel que l'on ait $r \neq 0$, on aura $\nu = 4 - \pi$. En conséquence :

- Pour un système monophasique ($\pi = 1$), $\nu = 3$: il faut fixer 3 variables intensives des phases pour que le système soit déterminé.
- Pour un système diphasique ($\pi = 2$), $\nu = 2$: 2 variables intensives des phases doivent être fixées.
- Pour un système triphasique ($\pi = 3$), $\nu = 1$: il suffit qu'une seule variable intensive des phases soit fixée pour que l'ensemble du système soit déterminé.

Du point de vue des diagrammes de phase, la variance correspond au nombre de paramètres qu'il est nécessaire d'utiliser pour représenter l'ensemble des caractéristiques du système étudié. Ainsi, dans le cas d'un système binaire, la règle des phases de Gibbs montre que des diagrammes de dimension 3 sont requis. Cependant, il a été démontré par Van Konynenburg[1] en 1968 que des représentations en deux dimensions sont optimales pour rendre compte du comportement des systèmes binaires. Ces diagrammes portent le nom de *diagrammes d'équilibres de phases globaux* (appelés DEPG par la suite).

Ces DEPG peuvent être représentés dans plusieurs plans différents, par exemple :

- Pression-température
- Pression-composition
- Température-composition

Comme expliqué par la suite, il peut être nécessaire d'utiliser deux diagrammes pour rendre compte de toutes les caractéristiques des équilibres des phases d'un mélange binaire, par exemple en utilisant un diagramme dans le plan pression-température (noté (P, T)) et un autre dans le plan pression-composition (noté P_{xy}). On retrouve ainsi les trois variables nécessaires selon la règle des phases de Gibbs.

Voyons à présent quelles sont les différentes caractéristiques d'un mélange que l'on peut retrouver dans un diagramme de phase.

2. Quelques caractéristiques des diagrammes d'équilibres de phases globaux

a) Le point critique

D'un point de vue expérimental, un point critique se manifeste par la disparition de l'interface entre les phases liquide et vapeur, qui deviennent alors indiscernables. On assiste à la formation d'une seule et unique phase, la phase critique. Pour un corps pur, ce point se distingue mathématiquement par les égalités suivantes :

$$\begin{cases} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]_{T=T_c, v=v_c} = 0 \\ \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T \right]_{T=T_c, v=v_c} = 0 \end{cases} \quad (I.2)$$

dans lesquelles P représente la pression et v le volume molaire. Dans le plan (P, v) , il s'agit donc d'un point d'inflexion à tangente horizontale sur l'isotherme critique.

Dans un mélange binaire, la présence de la phase critique se manifeste dans le plan (P, T) par la présence d'un ou plusieurs lieux des points critiques (LPC). Cette caractéristique peut apparaître dans différentes configurations qui seront explicitées par la suite. Dans sa forme la plus simple, ce LPC peut prendre la forme que l'on voit sur la figure I-1.

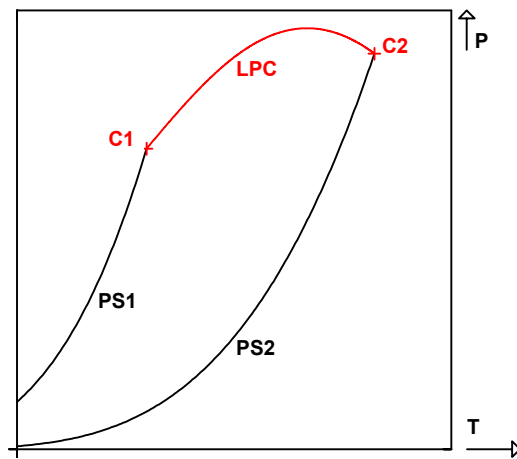


Figure I-1 : Illustration du lieu des points critiques reliant les points critiques des corps purs 1 et 2 dans un mélange binaire. PS1 et PS2 : courbes de pression de vapeur saturante des corps purs 1 et 2.

Sur ce diagramme, et dans la suite par convention, le constituant (1) correspond au corps pur le plus volatil.

Dans le plan Pxy , un point critique apparaît sous la forme d'un point à tangente horizontale tel que l'on peut le voir sur la figure I-2.

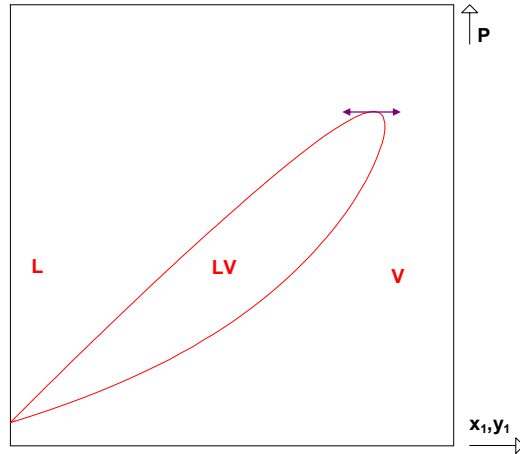


Figure I-2 : Exemple de point critique sur un diagramme de phase dans le plan Pxy . Le point critique est marqué par la double flèche. L : domaine liquide, V : domaine vapeur, LV : domaine liquide-vapeur.

Ce point est solution de l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_1} \right)_T = 0 \quad (I.3)$$

Il est cependant important de noter que cette équation n'est pas une condition suffisante pour caractériser un point critique. Il existe en effet d'autres points pouvant être solutions de (I.3), par exemples les azéotropes comme expliqué par la suite.

Note : Sur les diagrammes tracés dans le plan Pxy , l'axe des abscisses représentant les compositions sont des fractions, comprises entre 0 et 1. Sur tous ces diagrammes, et sauf indication contraire, les lignes verticales droites et gauches correspondent respectivement aux compositions $x_1, y_1=0$ et $x_1, y_1=1$.

b) Azéotrope

Lorsqu'une phase vapeur et une phase liquide en équilibre ont toutes deux la même composition à une température et une pression fixées mais des densités différentes, on a la formation d'un azéotrope (figure I-3). Lorsque le point de rencontre de la courbe de bulle et de la courbe de rosée donne lieu à un maximum en pression dans le plan Pxy (figure I.3.a), on parle d'azéotrope positif. Ce cas se présente lorsque l'énergie de Gibbs du système binaire est supérieure à celle du mélange dans le cas idéal ($g^E > 0$). Dans la situation contraire, si les deux courbes forment un minimum en pression dans le plan Pxy (figure I.3.b), il s'agit d'un azéotrope négatif. Cette fois, la déviation à l'idéalité est négative ($g^E < 0$). Certains systèmes peuvent donner lieu à une double azéotropie par une combinaison de deux azéotropes, l'un positif et l'autre négatif. Ces cas restent très rares et seuls une douzaine de systèmes binaires ont montré cette caractéristique.

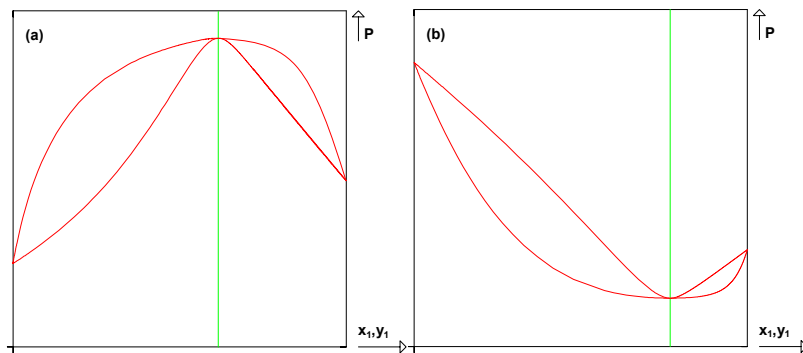


Figure I-3 : Exemples de diagrammes de phase isothermes présentant un azéotrope dans le plan Pxy . La composition azéotrope est marquée par la ligne verte. (a) : azéotrope positif, (b) : azéotrope négatif.

Dans le plan (P, T) , les lignes azéotropiques peuvent présenter plusieurs caractéristiques possibles selon leur point de départ et de fin :

- Elles peuvent partir d'une courbe de pression de vapeur saturante et se terminer sur un lieu des points critiques (figure I-4.a).
- Elles peuvent également ne pas être bornées par valeur inférieure (on parle d'azéotropie absolue, figure I-4.b).
- La ligne azéotropique peut démarrer et s'arrêter sur une courbe de pression de vapeur saturante (figure I-4.c).

- D'autres cas peuvent également se présenter, par exemple une ligne azéotrope commençant sur une ligne triphasique (biazéotrope).

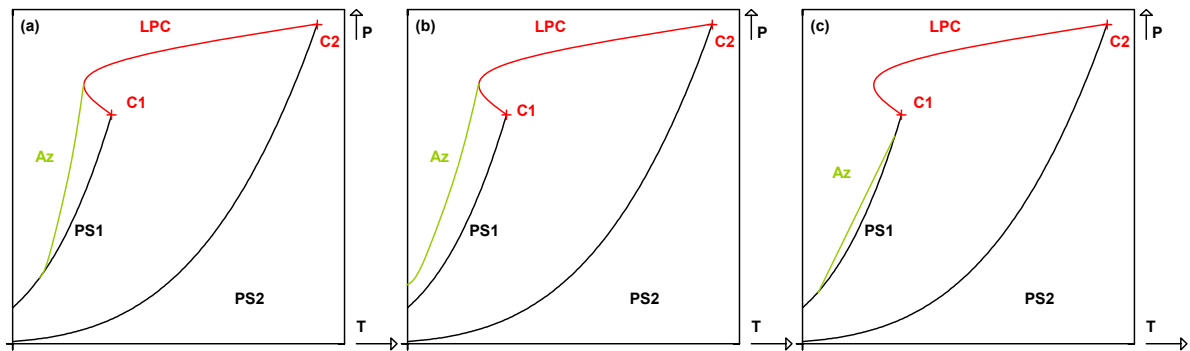


Figure I-4 : Exemples de comportements azéotropiques dans un diagramme (P, T) . Az : ligne azéotrope.

Les comportements de phase de systèmes binaires présentant des azéotropes ne seront pas décrits plus en détails par la suite, la raison étant que les mélanges étudiés dans les chapitres suivants n'ont pas ces particularités.

c) Points de Bancroft

Les points de Bancroft représentent l'intersection de deux courbes de pression de vapeur saturante dans le plan (P, T) , comme indiqué sur la figure I-5. Cette particularité apparaît surtout à basse pression et basse température.

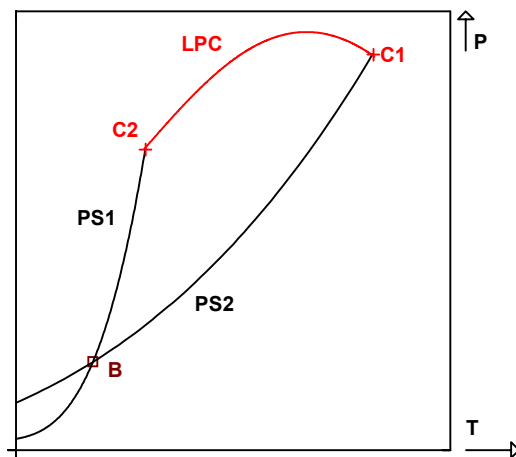


Figure I-5 : Diagramme (P, T) montrant un point de Bancroft (B).

Il existe d'autres catégories de ces points de Bancroft :

- Les points de Bancroft de second type correspondent à l'intersection d'une courbe de pression de vapeur saturante avec une ligne triphasique.
- Plus récemment, un autre type de point de Bancroft a été expérimentalement mis en évidence : il s'agit de l'intersection d'une courbe de pression de vapeur saturante avec un lieu des points critiques. Il a été appelé point de Bancroft de seconde espèce[2].

II. La classification de Van Konynenburg et Scott

En 1968, P.H. Van Konynenburg et R. Scott étudièrent les équilibres de phases pour des mélanges binaires. Pour cela, ils ont utilisé l'équation de Van der Waals. Leurs résultats leur permirent de classer les diagrammes dans le plan pression-température représentant ces mélanges en 5 types[1]. Un 6^{ème} type sera par la suite introduit. Cette partie décrit quelques caractéristiques que l'on retrouve dans les DEPG de cette classification. Des descriptions exhaustives de ces diagrammes d'équilibres de phases pour des systèmes binaires peuvent être retrouvées dans [3], [4].

1. Diagrammes de type I

Les diagrammes de type I possèdent les caractéristiques suivantes :

- Un unique lieu des points critiques continu rattaché à chaque extrémité aux points critiques des deux corps purs.
- La présence éventuelle d'un azéotrope.

Dans le plan (P,T) , le lieu des points critiques peut avoir différentes formes : croissante, décroissante, il peut présenter un maximum ou un minimum.

On retrouve 3 catégories de diagrammes, se caractérisant par les emplacements relatifs des points critiques l'un par rapport à l'autre comme illustré sur la figure I-6.

Sur le type A, le point critique du corps pur (1) a une pression et une température supérieure au point critique du corps (2). Cette configuration représente 6% des diagrammes (P,T) observés.

Le type B montre un point critique du corps (1) ayant une pression supérieure à celle du corps (2). En revanche, sa température critique est inférieure. Ce cas est le plus fréquemment observé, avec 67% des diagrammes de phase.

Dans les diagrammes de type C, le point critique du corps pur (1) a une pression et une température inférieure au corps pur (2). Ce cas représente 27% des diagrammes de phase.

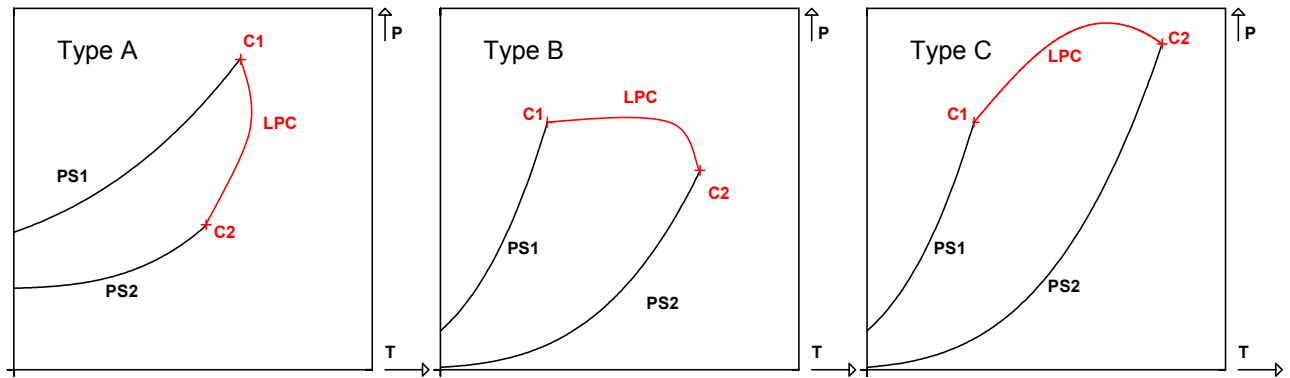


Figure I-6 : Les 3 types de configurations possibles pour un diagramme de type I.

Regardons à présent comment se présente un diagramme de phase dans le plan Pxy . La figure I-7 montre un diagramme (P,T) sur lequel l'on peut voir le LPC ainsi que les deux points critiques des deux corps purs (C1 et C2). Ce diagramme est à comparer avec celui de la figure I-8 dans le plan Pxy .

A une température inférieure à la température critique du corps (1), les courbes de bulle et de rosée sont rattachées aux points de composition $x_I, y_I=0$ et $x_I, y_I=1$. Les pressions correspondantes à ces points d'attache valent respectivement $PS2(T)$ et $PS1(T)$.

Lorsque la température s'approche de la température critique du corps pur (1), l'extrémité des courbes de bulle et de rosée au niveau du point de composition $x_I, y_I=1$ tendent vers une tangente commune, formant un « bec d'oiseau » (courbe bleue foncée sur la figure I-8).

Lorsque T dépasse cette température critique, les courbes se détachent de la droite verticale $x_I, y_I=1$. Le point critique se caractérise par la présence d'une tangente horizontale marquant la limite entre la courbe de bulle et la courbe de rosée.

Le lieu des points critiques continu (ligne pointillée sur la figure I-8) est la courbe reliant les divers points critiques.

Il se termine sur le point critique correspondant au corps pur (2) ou le diagramme ne forme plus qu'un point. Au-delà de cette température critique, l'équilibre diphasique disparaît au profit d'un équilibre monophasique supercritique.

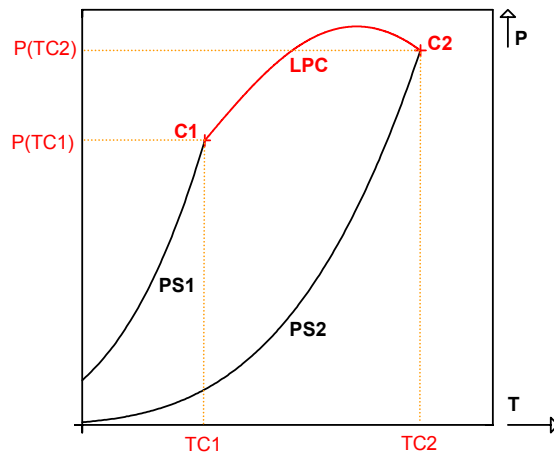


Figure I-7 : Diagramme (P, T) . En rouge, LPC.

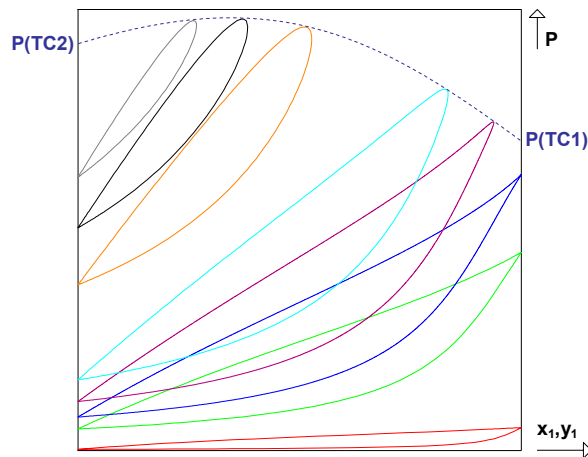


Figure I-8 : Diagramme de type I dans le plan Pxy . La courbe en pointillée représente le LPC.

2. Diagrammes de type II

La figure I-9 présente les caractéristiques des diagrammes de type II. Ils possèdent, à l'instar de ceux de type I, un LPC (LPC1) continu dans le plan (P, T) reliant les deux points critiques des corps purs. La différence est la présence d'une ligne triphasique (3ϕ) représentant un équilibre liquide-liquide-vapeur, se terminant sur un point critique terminal supérieur (PCTS). De ce point débute un second lieu des points critiques liquide-liquide (LPC2) qui se prolonge vers l'infini en pression. Ce LPC peut-être croissant ou décroissant.

Ces diagrammes peuvent également présenter des azéotropes.

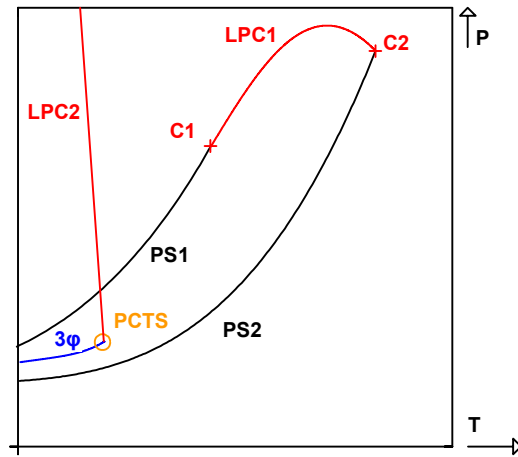


Figure I-9 : Diagramme de type II

Les figures suivantes montrent comment se présentent ces diagrammes dans le plan Pxy .

La figure I-10 présente un diagramme de type II dans le plan Pxy à basse température. La ligne d'équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur (3ϕ) sépare le diagramme en 3 parties :

- Une partie liquide-vapeur $L_\alpha V$
- Une cheminée liquide-liquide $L_\alpha L_\beta$
- Une seconde partie liquide-vapeur $L_\beta V$ attachée à la droite verticale correspondant à une composition $x_I, y_I = 1$.

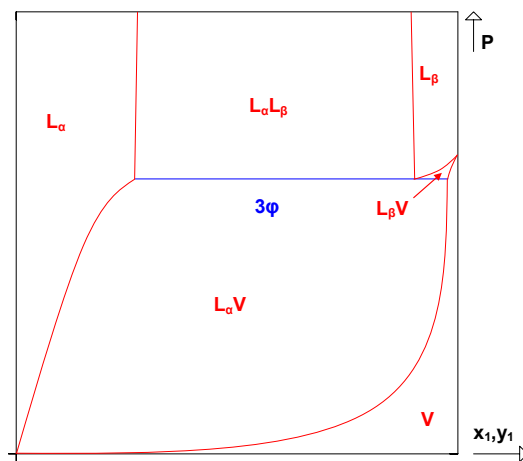


Figure I-10 : Diagramme de type II dans le plan pression-composition.

En augmentant la température (figure I-11), on peut voir l'apparition d'un point critique à tangente horizontale fermant le domaine d'équilibre liquide-liquide $L_\alpha L_\beta$ (PCLL).

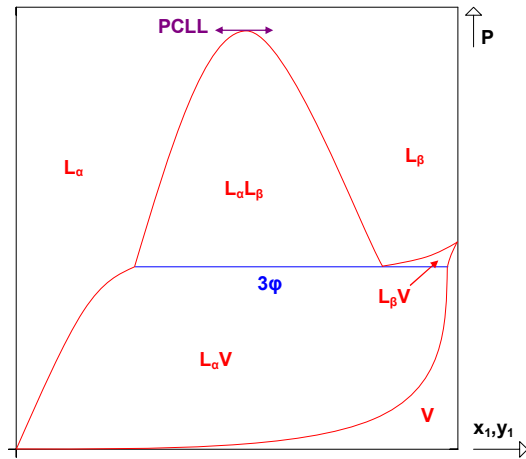


Figure I-11 : Diagramme de type II dans la plan Pxy . A cette température, le point critique apparaît (PCLL)

Lorsque la température augmente jusqu'à atteindre le PCTS, le domaine $L_\alpha L_\beta$ disparaît (figure I-12). Le point critique marque alors un point d'inflexion à tangente horizontale.

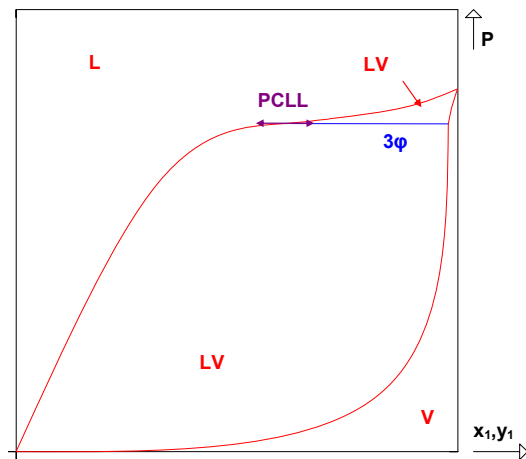


Figure I-12 : Diagramme de type II dans le plan Pxy à $T=T(\text{PCTS})$.

Au-delà du PCTS, le diagramme se comporte comme un diagramme de type I. Seule la forme de la courbe de bulle, qui reste «marquée » par le point d'inflexion, indique qu'il peut exister un domaine liquide-liquide à plus basse température.

Dans le cas où le lieu des points critiques liquide-liquide (LPC2, figure I-9) est croissant en température, le domaine liquide-liquide au-delà de la température du point critique terminal supérieur (PCTS) se détache de la courbe de bulle au niveau d'un point critique à tangente horizontale (figure I-13). La zone liquide-liquide $L_\alpha L_\beta$ forme alors une « cloche ».

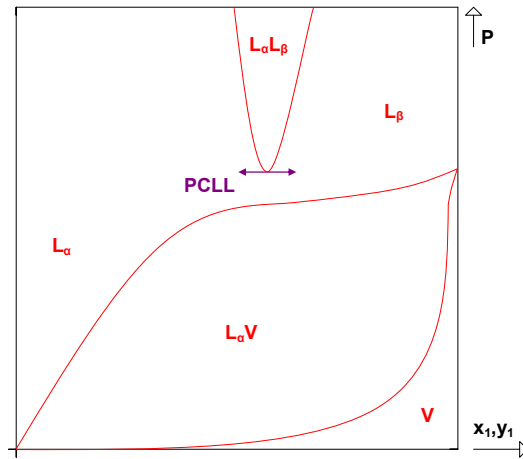


Figure I-13 : Diagramme de type II dans le plan Pxy . La température est supérieure à celle du PCTS.

3. Diagrammes de type III

Un diagramme de type III possède trois caractéristiques que l'on retrouve dans le plan (P, T) sur la figure I-14 :

- Un LPC (LPC2) part du point critique du corps pur le plus lourd jusqu'à des pressions infinies. Ses formes peuvent être variées, il peut présenter un maximum ou un minimum local en pression ainsi qu'un extremum en température, ou bien être croissant ou décroissant en température (figure I-15).
- Une ligne triphasique (3ϕ) partant des basses pressions jusqu'à un PCTS.
- Un second LPC liquide-vapeur (LPC1) qui part du point critique du corps (1) pour se terminer sur le PCTS. Il peut être croissant ou décroissant.

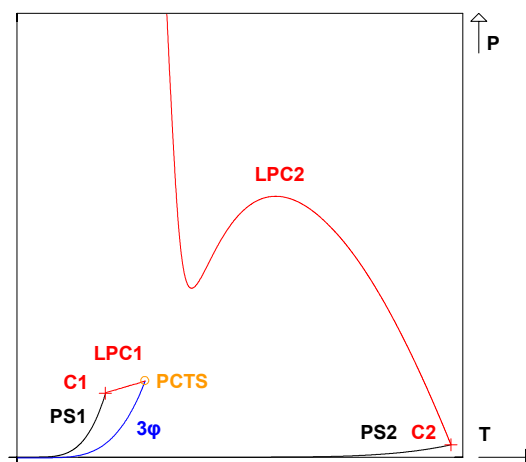


Figure I-14 : Exemple de diagramme de type III.

3ϕ : Ligne d'équilibre triphasique LLV.

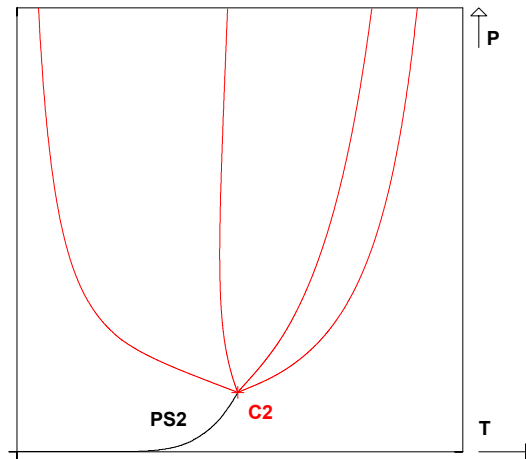


Figure I-15 : Exemples de différents LPC2 possibles pour un diagramme (P, T) .

Dans le cas d'un diagramme (P, T) tel que présenté sur la figure I-14, un diagramme P_{xy} à basse température (inférieure à la température critique du corps pur (1)) aura les mêmes caractéristiques qu'un diagramme de type II représenté sur la figure I-10.

Entre cette température et celle correspondant au PCTS, le diagramme de phase dans le plan P_{xy} a les caractéristiques du diagramme présenté sur la figure I-11.

Au-delà de la température du point critique terminal supérieur, on retrouve plusieurs configurations possibles en fonction de la forme du lieu des points critiques rattaché au corps (2) (LPC2).

Cas 1 : Le diagramme P_{xy} est tracé à une température supérieure à $T(\text{PCTS})$ à laquelle le LPC2 n'existe pas. Dans cette situation, le diagramme n'est pas rattaché à la verticale correspond à une composition de 1 (figure I-16).

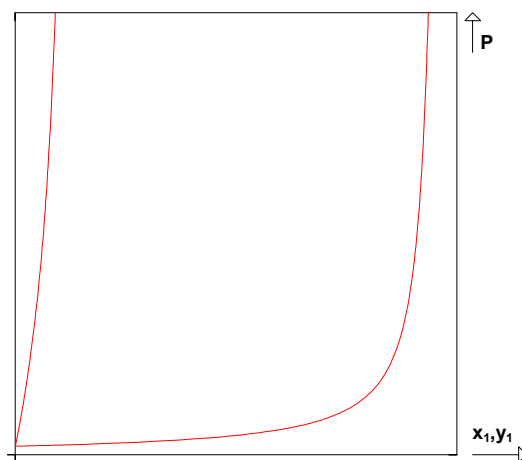


Figure I-16 : Diagramme de type III. A cette température, il n'y a pas de point critique.

Cas 2 : Le diagramme Pxy est tracé à une température à laquelle le LPC2 et la courbe de pression de vapeur saturante du corps (2) (PS2) existent. Les courbes de bulle et de rosée sont alors attachées à la droite d'abscisse $x_I, y_I=0$ tandis qu'un point critique (à tangente horizontale) apparaît sur le graphique.

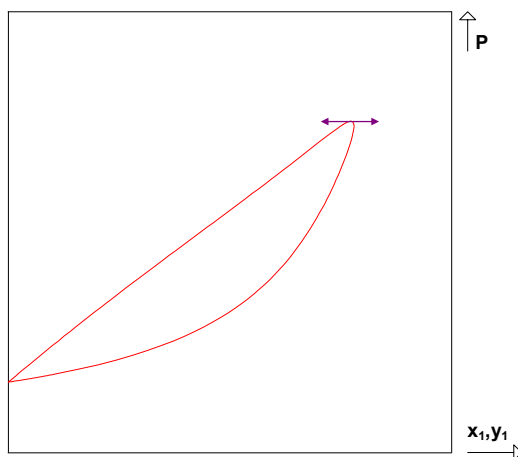


Figure I-17 : Diagramme de type III. Les caractéristiques dans cette configuration sont similaires aux diagrammes de type I

Cas 3 : Le diagramme Pxy est tracé à une température supérieure à la température critique du corps pur (2) telle qu'il existe un point critique. Dans ce cas, le diagramme se sépare de la droite d'abscisse $x_I, y_I=0$ en présentant un point critique (figure I-18).

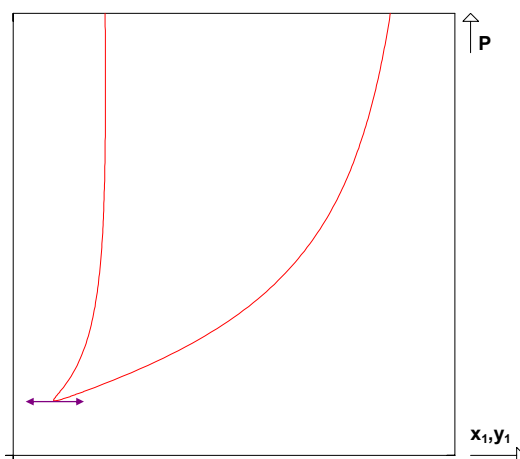


Figure I-18 : Diagramme de type III présentant un point critique à une température légèrement supérieure à celle du point critique du corps pur (2). La forme des courbes et la position du point critique sont des traces du détachement des courbes de bulle et de rosée de la droite d'abscisse $x_I, y_I=0$.

Cas 4 : Si, à la température à laquelle le diagramme Pxy est tracé, il existe deux points critiques et la courbe PS2, le diagramme se présente comme une combinaison des cas 2 et 3 (figure I-19).

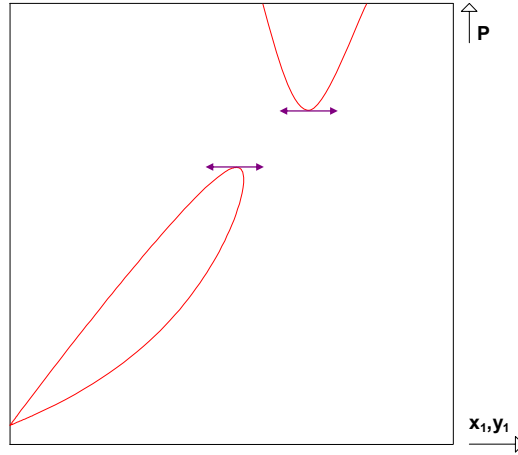


Figure I-19 : Exemple de diagramme de type III présentant deux points critiques représentés par les doubles flèches.

4. Diagrammes de type IV

Les différentes caractéristiques des diagrammes de type IV sont représentées sur la figure I-20. On trouve notamment :

- Deux LPC liquide-vapeur (LPC1 et LPC2) partant des points critiques des corps purs et se terminant chacun à une extrémité d'une même ligne triphasique ($3\phi 1$) sur un point critique terminal inférieur (PCTI) et sur un PCTS (PCTS1).
- Une ligne triphasique ($3\phi 2$) démarrant à basse pression et se terminant sur un PCTS (PCTS2).
- Un troisième LPC liquide-liquide (LPC3) débutant sur ce PCTS et partant jusqu'à des pressions infinies.

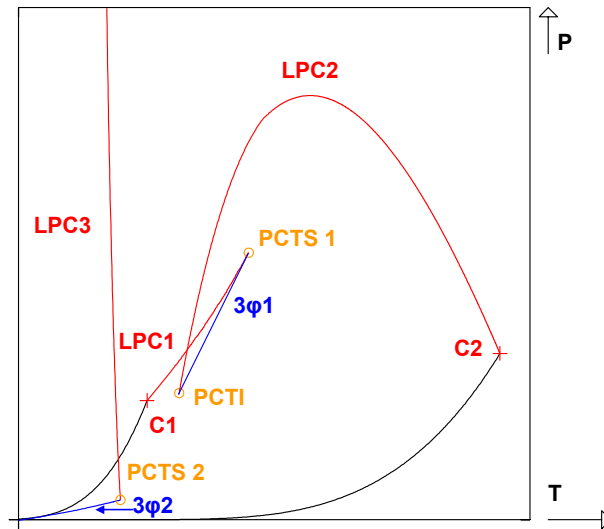


Figure I-20 : Diagramme de type IV.

Il existe différentes configurations possibles pour ce type de diagramme selon l'emplacement du PCTI qui peut se trouver à une pression inférieure à la pression critique du corps pur (1).

A basse température, le diagramme (P,T) possède les deux courbes de pression de vapeur saturante, une ligne d'équilibre triphasique ainsi qu'un lieu des points critiques liquide-liquide. Les diagrammes de phase Pxy auront donc des caractéristiques semblables à celles des diagrammes de type II vus précédemment (figures I-10 et I-11).

Lorsque la température étudiée se situe dans l'intervalle compris entre celle correspondant au PCTI et celle du PCTS 1 (figure I-20), on observe la formation de deux points critiques ainsi que d'une ligne d'équilibre triphasique liquide-liquide-vapeur (figure I-21).

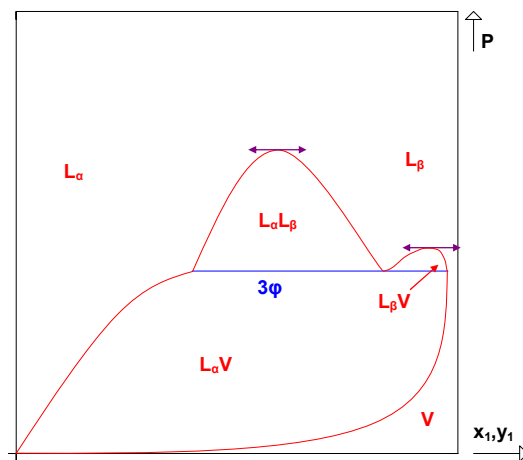


Figure I-21 : Exemple de diagramme Pxy de type IV. Les doubles-flèches marquent les points critiques liquide-liquide et liquide-vapeur.

Au-delà de la température correspondant au PCTS1, le diagramme se comporte comme un diagramme de type I.

5. Diagramme de type V

La différence entre les diagrammes précédents et ceux de type V est l'absence de la ligne triphasique liquide-liquide-vapeur et du LPC liquide-liquide. Par conséquent, le PCTS reliant ces deux courbes n'existe pas.

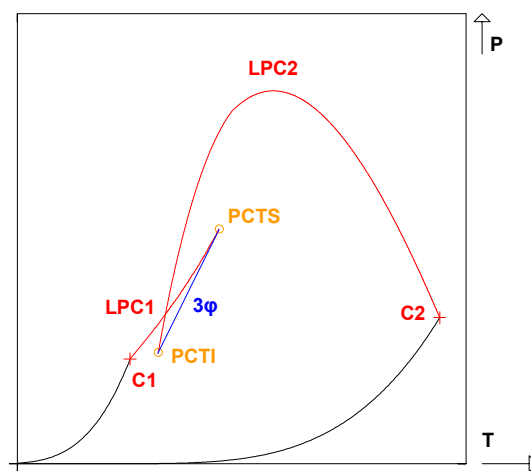


Figure I-22 : Diagramme de type V

Etant donné la grande similitude entre les diagrammes de type IV et V qui divergent uniquement par l'absence de la ligne d'équilibre triphasique à basse température ainsi que du lieu des points critiques associé, il apparaît que les courbes tracées dans le plan Pxy présenteront les aspects déjà évoqués pour la précédente catégorie de diagrammes.

6. Diagramme de type VI

La figure I-23 montre les caractéristiques du type VI. Comme sur les diagrammes de type I, on retrouve un LPC liquide-vapeur (LPC1) reliant les points critiques des corps purs du mélange. Cependant, on a également la présence d'un LPC liquide-liquide (LPC2), relié à chacune de ses extrémités à une même ligne triphasique (3ϕ) en deux points critiques terminaux : PCTS et PCTI.

Bien que déjà connus auparavant, ces diagrammes n'appartenaient pas à la classification de Van Konynenbourg et Scott dans la version initiale. La raison est que l'équation de Van der Waals ne rend pas compte de ce type de comportement[5].

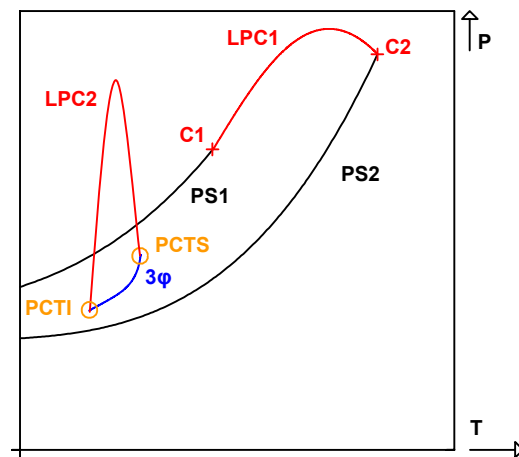


Figure I-23 : Diagramme de type VI

La singularité de ce type de diagramme est dans la ligne triphasique reliée à ses extrémités à un même lieu des points critiques.

A basses températures (inférieures à celle du PCTI), le diagramme de phase dans le plan Pxy présente un aspect simple, semblable aux diagrammes de type I, à ceci près que la courbe de bulle s'aplatit légèrement en s'approchant de la température du point critique terminal inférieur, laissant présager l'apparition de ce point critique.

Lorsque la température se situe entre celle du PCTI et celle du PCTS (figure I-24), une zone liquide-liquide $L_\alpha L_\beta$ apparaît, séparée d'une zone liquide-vapeur par la ligne triphasique (3ϕ). Un second domaine liquide-vapeur $L_\beta V$ existe également sur la droite. Le domaine $L_\alpha L_\beta$, qui démarre sur le PCTI, grandit progressivement jusqu'à une taille maximale, puis rapetisse et disparaît enfin sur le PCTS.

Au-delà du PCTS, le DEPG reprend l'apparence d'un diagramme de type I. Aux températures légèrement supérieures à $T(\text{PCTS})$, la courbe de bulle garde une marque de l'existence du point critique en restant quasiment horizontal à l'endroit où celui-ci a disparu. Par la suite, le DEPG aura la forme d'un diagramme de type I.

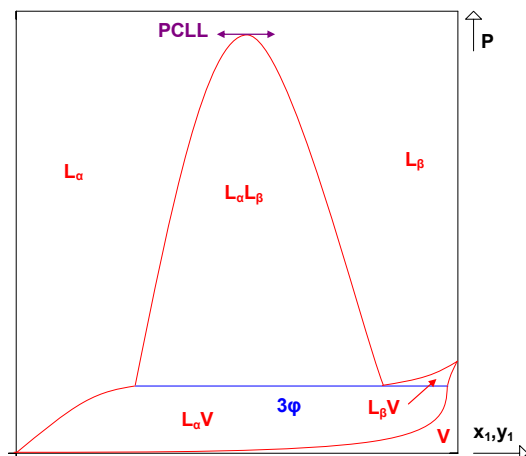


Figure I-24 : Diagramme de type VI dans le plan Pxy . On se place ici à une température entre $T(\text{PCTI})$ et $T(\text{PCTS})$. PCLL : Point critique liquide-liquide. Ce point apparaît lorsque la température atteint celle du point critique terminal inférieur, puis disparaît lorsqu'elle atteint celle du point critique terminal supérieur.

REFERENCES

- [1] P. H. Van Konynenburg, "Critical lines and phase equilibria in binary mixtures,," Ph. D. Thesis, University of California, 1968.
- [2] J.-N. Jaubert, R. Privat, and N. Juntarachat, "General reflection on critical negative azeotropy and upgrade of the Bancroft's rule with application to the acetone+chloroform binary system,," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 94, pp. 17–29, Oct. 2014.
- [3] R. Privat, "Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers,," INPL, Nancy, 2008.
- [4] R. Privat and J.-N. Jaubert, "Classification of global fluid-phase equilibrium behaviors in binary systems,," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 10, pp. 1807–1839, Oct. 2013.
- [5] P. H. V. Konynenburg and R. L. Scott, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures,," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 298, no. 1442, pp. 495–540, Dec. 1980.

CHAPITRE II : Les équations d'état et le modèle E-PPR78

I. Les équations d'état

Le développement des équations d'état occupe une part importante dans l'étude de la thermodynamique des fluides. La première qui ait été développée fut celle de Boyle-Mariotte, appelée *équation d'état des gaz parfaits*. Cependant, les limites de cette équation obligèrent les scientifiques à améliorer les théories pour concevoir des modèles capables de rendre compte le plus précisément possible des phénomènes observés. En effet, elle s'avéra capable de rendre compte uniquement des systèmes gazeux à basse pression.

L'équation d'état de Van der Waals fut publiée en 1873[1]. Elle se présente comme une équation cubique de la forme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

- P la pression du fluide ;

- $R = 8.314472 \text{ J.mol.K}^{-1}$: constante des gaz parfaits ;

- T : température en K ;

- v : volume molaire ;

- b : covolume. C'est une constante strictement positive, représentant le volume molaire du fluide soumis à une pression infinie.

- a est un paramètre strictement positif quantifiant l'attraction entre les molécules. S'il est constant dans l'équation de Van der Waals, son expression en fonction d'autres paramètres fait l'objet d'études donnant lieu à des évolutions des équations d'état, comme cela sera expliqué par la suite.

Cette équation est découpée en deux termes : le premier représente une partie répulsive tandis que le second est une partie attractive.

Pour l'utiliser, il est nécessaire de connaître les valeurs des termes a et b . Ils peuvent être estimés expérimentalement, ou bien calculés à l'aide des spécifications critiques dont il a déjà été question dans le premier chapitre :

$$\left\{ \begin{array}{l} P_c - P(T_c, v_c) = 0 \\ \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]_{v=v_c, T=T_c} = 0 \\ \left[\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right)_T \right]_{v=v_c, T=T_c} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{II.2})$$

Avec :

- P_c : pression critique ;
- T_c : température critique ;
- v_c : volume molaire critique.

A partir de ces équations, on obtient les expressions suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \\ b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} \end{array} \right. \quad (\text{II.3})$$

Cette équation a été écrite initialement pour des corps purs. Pour l'adapter à des mélanges, il est nécessaire de modifier les expressions des paramètres a et b . Les équations qui en découlent sont appelées les règles de mélanges de Van der Waals :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j a_{ij} \\ b_m = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j b_{ij} \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \end{array} \right. \quad (\text{II.4})$$

Avec :

- a_m et b_m : paramètres a et b pour des mélanges ;
- a_i et b_i : paramètres a et b pour le corps pur i ;
- x_i : fraction molaire du constituant i .

Par la suite, des évolutions de cette équation d'état ont été proposées :

- En 1880, R. Clausius proposa une dépendance en température du paramètre a :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2} \quad (\text{II.5})$$

Avec :

$$\begin{cases} a(T) = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^3}{P_c T} \\ b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{P_c} \end{cases}$$

Bien que plus précise que celle de Van der Waals, la précision de cette équation reste assez médiocre.

- En 1949, O.Redlich et J.N.S. Kwong proposent une nouvelle évolution en modifiant davantage la partie attractive de l'équation :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$$\begin{cases} a(T) = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \sqrt{\frac{T_c}{T}} \\ b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} \frac{RT_c}{P_c} \end{cases}$$

Cette équation offre de meilleures précisions et fut considérée comme une des meilleures équations d'état jusqu'au début des années 70.

- En 1972, Soave proposa une modification de l'expression du paramètre a en introduisant un paramètre m :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = \frac{1}{9(\sqrt[3]{2}-1)} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \\ b = \frac{\sqrt[3]{2}-1}{3} \frac{RT_c}{P_c} \end{array} \right.$$

Où ω représente le facteur acentrique dont la valeur dépend de la forme et de la taille de la molécule. La fonction $\alpha(T)$ porte le nom de fonction de Soave et l'équation est connue sous l'appellation d'équation de Soave-Redlich-Kwong.

- En 1976, D.Y. Peng et D.B. Robinson proposent une modification de la forme de l'équation ainsi que des paramètres a et b :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{II.8})$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \\ b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \\ X = \frac{-1 + (6\sqrt{2} + 8)^{\frac{1}{3}} - (6\sqrt{2} - 8)^{\frac{1}{3}}}{3} \\ \Omega_a = \frac{8(5X+1)}{49-37X} \\ \Omega_b = \frac{X}{X+3} \end{array} \right.$$

Les deux dernières équations font partie des équations d'état cubiques les plus populaires.

En 1978, les auteurs de cette équation ont proposé de nouvelles expressions pour le paramètre m :

$$\begin{cases} \text{Si } \omega \leq 0.491 \dots m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \\ \text{Si } \omega > 0.491 \dots m = 0.379642 + 1.48503\omega \\ \quad \quad \quad - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 \end{cases}$$

Cette dernière version permet une plus grande précision dans les prédictions, en particulier pour les hydrocarbures lourds.

D'une façon plus générale, il est possible d'écrire les différentes équations d'état sous un même formalisme :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v-br_1)(v-br_2)} \quad (\text{II.9})$$

Les paramètres r_1 et r_2 sont des paramètres réels dont les valeurs dépendent de l'équation d'état cubique choisie. b étant le plus petit volume molaire possible pour le système étudié, on a $v > b$. Le domaine de définition de cette équation est donc $v \in]b ; +\infty[$, sur lequel P est continue. Pour assurer cette continuité, il est nécessaire que l'on ait r_1 et r_2 inférieurs ou égaux à 1.

Le tableau II-1 suivant donne les valeurs de r_1 et r_2 pour quelques équations d'état cubiques.

Equations	r_1	r_2
Van der Waals	0	0
Clausius	0	0
(Soave-) Redlich-Kwong	-1	0
Peng-Robinson	$-1 - \sqrt{2}$	$-1 + \sqrt{2}$

Tableau II-1 : Valeurs des paramètres r_1 et r_2 pour les différentes équations d'état

II. Les règles de mélange

Comme il a été expliqué dans la partie précédente, l'utilisation des équations d'état cubiques pour des systèmes avec plusieurs constituants nécessite l'application de règles de mélanges. Ces règles sont les expressions des paramètres a et b que l'on retrouve dans les équations de la forme (II.9).

1. Les règles de mélanges de Van der Waals

Van der Waals a été le premier à proposer des règles de mélanges en 1890 (voir équation (II.4)).

Dans leur forme la plus générale, ces dernières peuvent se réécrire :

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j b_{ij} (1 - l_{ij}) \end{cases} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

- a_m et b_m : paramètres a et b pour les mélanges.

- k_{ij} et l_{ij} sont appelés coefficients d'interaction binaire.

Fréquemment, le paramètre l_{ij} est choisi nul et a_{ij} et b_{ij} sont choisis tels que l'on ait :

$$\begin{cases} a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \\ b_{ij} = \frac{1}{2}(b_i + b_j) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

Ces règles de mélanges classiques peuvent rendre compte avec succès du comportement de mélanges uniquement apolaires ou faiblement polaires.

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} est souvent déterminé à partir de données expérimentales. Il est nécessaire de développer une méthode qui permette de calculer une valeur de k_{ij} qui convienne. C'est le but des parties suivantes.

2. Les règles de mélanges de Huron-Vidal

L'idée de base de ces règles de mélange est d'égaliser l'énergie de Gibbs d'excès calculée à partir de l'équation d'état avec celle provenant d'un modèle de coefficient d'activité (NRTL, UNIQUAC, Van Laar...). De tels modèles ne dépendent cependant pas de la pression alors que l'énergie de Gibbs d'excès calculée à partir de l'équation d'état en dépend. Il est donc nécessaire de choisir une pression de référence avant d'égaliser les deux quantités. Huron et Vidal ont choisi une pression infinie et leur équation de départ est donc :

$$\left(g_{EoS}^E \right)_{p \rightarrow \infty} = g_{Modèle\ de\ coefficient\ d'activité}^E$$

L'expression de l'énergie de Gibbs molaire d'excès calculée à partir d'une équation d'état s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{g^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{g_1^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} + \frac{g_2^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} + \frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{RT}$$

avec: (II.12)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{g_1^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln(v_i^* - b_i) - \ln(v - b_m) \\ \frac{g_2^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{1}{r_1 - r_2} \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i RT} \ln \left(\frac{v_i^* - b_i r_2}{v_i^* - b_i r_1} \right) - \frac{a_m}{b_m RT} \ln \left(\frac{v - b_m r_2}{v - b_m r_1} \right) \right] \\ \frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{RT} \left(v - \sum_{i=1}^{n_c} x_i v_i^* \right) \end{array} \right.$$

Où :

- g^E désigne l'énergie de Gibbs d'excès;
- $\mathbf{x}$ désigne le vecteur des fractions molaires des constituants du mélange;
- l'exposant * désigne le fluide pur.

Lorsque la pression P tend vers $+\infty$, on a alors :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{g_1^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = 0 \quad (\text{II.13})$$

Le second terme de (II.12) s'écrit simplement en sachant que lorsque $P \rightarrow \infty$, $v \rightarrow b_m$ et $v_i \rightarrow b_i$:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{g_2^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{1}{r_1 - r_2} \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i RT} \ln \left(\frac{b_i(1-r_2)}{b_i(1-r_1)} \right) - \frac{a_m}{b_m RT} \ln \left(\frac{b_m(1-r_2)}{b_m(1-r_1)} \right) \right]$$

D'où :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{g_2^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1-r_2}{1-r_1} \right) \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i RT} - \frac{a_m}{b_m RT} \right] \quad (\text{II.14})$$

Pour le calcul du troisième terme, on note que l'équation (II.9) peut s'écrire :

$$\frac{P}{RT} (v - b_m) = 1 - \frac{a_m (v - b_m)}{RT (v - b_m r_1) (v - b_m r_2)} \quad (\text{II.15})$$

Et que l'on a :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{P}{RT} (v - b_m) = 1 \quad (\text{II.16})$$

D'où :

$$\frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{RT} \left[v - b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (v_i^* - b_i) v_i^* + b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i \right] \quad (\text{II.17})$$

En utilisant une règle de mélange linéaire sur b_m , on a $b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i$

D'où :

$$\frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = \frac{P(T, v, \mathbf{x})}{RT} \left[v - b_m - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (v_i^* - b_i) \right] \quad (\text{II.18})$$

Ce qui permet de déduire :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} \frac{g_3^E(T, v, \mathbf{x})}{RT} = 0 \quad (\text{II.19})$$

On a donc pour une pression infinie, l'expression suivante pour l'énergie de Gibbs molaire d'excès :

$$\lim_{P \rightarrow \infty} g^E(T, v, \mathbf{x}) = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right) \left[\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{a_m}{b_m} \right] \quad (\text{II.20})$$

En notant cette limite g_∞^E et $C = \frac{1}{r_1 - r_2} \ln \left(\frac{1 - r_2}{1 - r_1} \right)$, on peut réécrire l'équation (II.20) sous la forme :

$$\frac{a_m}{b_m} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{g_\infty^E}{C} \quad (\text{II.21})$$

Cette équation constitue la règle de mélange d'Huron-Vidal.

Par la suite, on note

$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{g_\infty^E}{C} = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{a_m}{b_m} \quad (\text{II.22})$$

3. Equivalence des règles de mélange de Van der Waals et de Huron-Vidal

Deux règles de mélange ont été établies jusqu'à présent. On peut montrer que les règles de mélange de type Van der Waals où les k_{ij} dépendent de T sont en fait strictement équivalentes à celles de Huron-Vidal si on choisit comme modèle de coefficient d'activité un modèle de type Van Laar. Il est donc possible de relier le coefficient d'interaction binaire k_{ij} au paramètre énergétique du modèle de Van Laar.

En utilisant les paramètres des règles de mélanges de Van der Waals écrites dans (II.10) et (II.11) :

$$\frac{a_m}{b_m} = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})}{\sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i} \quad (\text{II.23})$$

D'après (II.22) :

$$\begin{aligned} E(T, \mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i} - \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j b_j} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \frac{x_i a_i}{b_i} \times \sum_{j=1}^{n_c} x_j b_j - \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j b_j} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j b_i b_j \left[\frac{1}{2} \frac{a_i}{b_i^2} + \frac{1}{2} \frac{a_j}{b_j^2} - \frac{\sqrt{a_i}}{b_i} \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} (1 - k_{ij}) \right]}{\sum_{j=1}^{n_c} x_j b_j} \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

On note :

$$\delta_i = \frac{\sqrt{a_i}}{b_i} \quad (\text{II.25})$$

On définit le paramètre E_{ij} :

$$E_{ij} = \delta_i^2 + \delta_j^2 - 2\delta_i \delta_j (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.26})$$

L'équation (II.24) s'écrit avec le paramètre E_{ij} :

$$E(T, \mathbf{x}) = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j b_i b_j E_{ij}}{2 \sum_{j=1}^{n_c} x_j b_j} \quad (\text{II.27})$$

La forme de l'équation (II.27) est celle d'une équation d'excès de type Van Laar.

On obtient à présent une expression pour le paramètre d'interaction binaire k_{ij} :

$$k_{ij} = \frac{E_{ij} - (\delta_i - \delta_j)^2}{2\delta_i\delta_j} \quad (\text{II.28})$$

4. Détermination du paramètre d'interaction binaire à l'aide du paramètre E_{ij}

a) *Méthode de contribution de groupe*

Une méthode de contributions de groupes consiste à découper les molécules composant le système étudié en plusieurs groupes élémentaires. Les propriétés du système se calculent alors à partir des propriétés des groupes.

b) *Estimation du paramètre E_{ij}*

Le calcul du paramètre E_{ij} par contribution de groupe est issu de la méthode proposée par Redlich, Derr et Pierotti[3] et Abdoul et al.[4] :

$$E_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) (\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298.15}{T / K} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \quad (\text{II.29})$$

Avec :

- N_g : Nombre de groupes définis par la méthode ;

- α_{ik} : Fraction de la molécule i occupée par le groupe k , c'est-à-dire l'occurrence du groupe k dans la molécule i divisée par le nombre de groupes présents dans la molécule.

- A_{kl} et B_{kl} : Paramètres quantifiant les interactions entre les groupes l et k . On a : $A_{kl} = A_{lk}$ et $B_{kl} = B_{lk}$ ainsi que $A_{kk} = B_{kk} = 0$.

III. Le modèle E-PPR78

1. Du modèle PPR78 au modèle E-PPR78

Le modèle PPR78 (Predictive Peng-Robinson 1978) a été développé à partir de 2004 dans le but de prédire le comportement des équilibres de phases liquide et/ou vapeur pour des systèmes multiconstituants. Ses premières applications concernaient les fluides pétroliers contenant des hydrocarbures (alcane [6], alcènes [7], composés aromatiques [8], composés naphthéniques [9]), des gaz permanents (CO₂ [10], N₂ [11], [12], H₂ [13]) et composés soufrés (H₂S [14], mercaptans [15]). Il a été récemment étendu aux systèmes aqueux [16].

Le modèle repose sur l'estimation des paramètres A_{kl} et B_{kl} (voir l'équation (II.29) et le paragraphe suivant). Ces paramètres étaient à l'origine ajustés sur des données expérimentales d'équilibres de phases. Par la suite, les ajustements ont été repris en incluant des mesures d'enthalpie d'excès et de capacité calorifique d'excès dans le but d'améliorer la prédiction de ces grandeurs. Le modèle a été rebaptisé E-PPR78 (Enhanced-PPR78).

a) Les équations du modèle

Le modèle PPR78 (Predictive Peng-Robinson 1978) est basé sur l'équation d'état proposée par Peng et Robinson avec des règles de mélange classiques de Van der Waals où les k_{ij} dépendent de T . Ces règles de mélanges sont équivalentes à celles de Huron et Vidal si le coefficient d'activité est celui de Van Laar. L'utilisation d'une méthode de contribution de groupe pour estimer les k_{ij} le rend prédictif.

On utilise donc l'équation de Peng-Robinson dans sa version de 1978 :

$$P = \frac{RT}{v - b_m} - \frac{a_m(T)}{v(v + b_m) + b_m(v - b_m)} \quad (\text{II.30})$$

Avec :

- P : Pression du fluide étudié ;
- v : volume molaire ;
- R : constante des gaz parfaits ;
- T : Température.

Les règles de mélanges de Van der Waals donnant les paramètres a_m et b_m s'écrivent :

$$\begin{cases} a_m = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} [1 - k_{ij}(T)] \\ b_m = \sum_{i=1}^{n_c} x_i b_i \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Où x_i représente la fraction molaire du composé i , les paramètres a_i et b_i sont donnés par les équations suivantes :

$$\begin{cases} a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \\ \alpha(T) = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \\ \text{Si } \omega \leq 0.491 \dots m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \\ \text{Si } \omega > 0.491 \dots m = 0.379642 + 1.48503\omega \\ \quad \quad \quad - 0.164423\omega^2 + 0.016666\omega^3 \\ b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \\ X = \frac{-1 + (6\sqrt{2} + 8)^{\frac{1}{3}} - (6\sqrt{2} - 8)^{\frac{1}{3}}}{3} \\ \Omega_a = \frac{8(5X + 1)}{49 - 37X} \quad \Omega_b = \frac{X}{X + 3} \end{cases} \quad (\text{II.32})$$

Le paramètre d'interaction binaire k_{ij} se calcule à l'aide des formules (II.28) et (II.29) :

$$k_{ij} = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298.15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{kl}-1}{A_{kl}} \right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i a_j}}{b_i b_j}} \quad (\text{II.33})$$

Si l'on dispose de la pression critique P_c , de la température critique T_c et du facteur acentrique ω pour chacun des corps purs présents dans le mélange, il ne reste plus qu'à connaître les paramètres A_{kl} et B_{kl} .

Le modèle PPR78 repose sur une estimation de ces paramètres A_{kl} et B_{kl} . Les valeurs qui ont été déterminées jusqu'à présent pour chaque groupe seront présentées dans la suite.

b) *Calcul des enthalpies molaires de mélange*

Cette partie présente le calcul des enthalpies molaires de mélange par le modèle E-PPR78.

L'enthalpie molaire de mélange est définie par :

$$h^M(T, P, \mathbf{x}) = h(T, P, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} z_i h_i^*(T, P) \quad (\text{II.34})$$

Où :

- $h(T, P, \mathbf{x})$ est l'enthalpie molaire totale de la phase étudiée de température T , de pression P , de volume molaire total v et de composition $\mathbf{x}$.

- $h_i^*(T, P)$ est l'enthalpie molaire du constituant i pur dans son état stable à la même température et à la même pression que la phase étudiée. Son volume molaire est $v_i^*(T, P)$.

L'enthalpie molaire totale h et l'enthalpie molaire du constituant i pur peuvent s'écrire en fonction des grandeurs d'écart :

$$\begin{cases} h(T, P, \mathbf{x}) = h(T, v, \mathbf{x}) = h^\bullet(T, \mathbf{x}) + h^{éc}(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i h_i^\bullet(T) + h^{éc}(T, v, \mathbf{x}) \\ h_i^*(T, P) = h_i^*(T, v_i^*(T, P)) = h_i^\bullet(T) + h_i^{éc}(T, v_i^*(T, P)) \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

On obtient alors comme expression pour l'enthalpie molaire de mélange :

$$h^M(T, P, \mathbf{x}) = h^{éc}(T, v, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i h_i^{éc}(T, v_i^*(T, P)) \quad (\text{II.36})$$

Il faut à présent écrire l'expression de l'enthalpie molaire d'écart.

On a $h^{éc} = u^{éc} + (Pv)^{éc}$ et $u^{éc} = a^{éc} + TS^{éc}$

Avec :

- $u^{éc}$: énergie interne molaire d'écart ;
- $a^{éc}$: énergie de Helmholtz molaire d'écart ;
- $s^{éc}$: entropie molaire d'écart qui s'obtient par la formule :

$$s^{éc} = - \left(\frac{\partial a^{éc}}{\partial T} \right)_{v,x}$$

On peut donc écrire l'enthalpie molaire d'écart sous la forme :

$$h^{éc} = a^{éc} - T \left(\frac{\partial a^{éc}}{\partial T} \right)_{v,x} + P(T, v, x) v - RT \quad (\text{II.37})$$

L'énergie de Helmholtz molaire d'écart s'écrit :

$$a^{éc}(T, v, x) = - \int_{+\infty}^v \left[P(T, v, x) - \frac{RT}{v} \right] dv \quad (\text{II.38})$$

Etablissement de l'expression de l'énergie de Helmholtz molaire d'écart :

L'énergie de Helmholtz molaire totale d'écart est définie comme la différence entre l'énergie de Helmholtz molaire totale de la solution réelle et celle d'un mélange de gaz parfait ayant impérativement même température, même volume molaire et même composition que la solution réelle :

$$a^{éc}(T, v, x) = a(T, v, x) - a^*(T, v, x)$$

Avec :

- $a^{éc}$: énergie de Helmholtz molaire totale d'écart ;

- a : Energie de Helmholtz molaire totale de la solution réelle ;

- a^* : énergie de Helmholtz molaire totale d'un mélange de gaz parfait ayant même température, volume molaire et composition que la solution réelle.

Le mélange réel se comporte comme un mélange de gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro, c'est-à-dire lorsque le volume molaire tend vers l'infini :

$$a(T, v \rightarrow \infty, x) = a^*(T, v \rightarrow \infty, x)$$

$a^{éc}$ peut donc se réécrire :

$$a^{éc}(T, v, x) = [a(T, v, x) - a(T, v \rightarrow \infty, x)] - [a^*(T, v, x) - a^*(T, v \rightarrow \infty, x)]$$

Sachant qu'à température et composition fixées, $da = -Pdv$:

$$\begin{cases} a(T, v, \mathbf{x}) - a(T, v \rightarrow \infty, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v P(T, v, \mathbf{x}) dv \\ a^\bullet(T, v, \mathbf{x}) - a^\bullet(T, v \rightarrow \infty, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v P^\bullet(T, v, \mathbf{x}) dv = - \int_{+\infty}^v \frac{RT}{v} dv \end{cases}$$

On obtient alors une expression pour $a^{éc}$:

$$a^{éc}(T, v, \mathbf{x}) = - \int_{+\infty}^v \left[P(T, v, \mathbf{x}) - \frac{RT}{v} \right] dv$$

Avec l'aide de l'équation (II.9), on peut réécrire cette expression :

$$a^{éc}(T, v) = RT \ln \left(\frac{v}{v-b} \right) + \frac{a(T)}{b(r_1 - r_2)} \ln \left(\frac{v - br_1}{v - br_2} \right) \quad (\text{II.39})$$

Et on déduit :

$$h^{éc}(T, v) = \frac{RTb}{v-b} - \frac{a(T)}{(v-br_1)(v-br_2)} + \frac{1}{b(r_1 - r_2)} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \ln \left(\frac{v - br_1}{v - br_2} \right) \quad (\text{II.40})$$

Sachant que $r_1 = -1 - \sqrt{2}$ et $r_2 = -1 + \sqrt{2}$ (cas de l'équation de Peng-Robinson), et en utilisant les notations a_m et b_m pour les mélanges et $h^{éc}(T, v_i^*) = h^{éc}(T, v, x_i = 1)$, on a :

$$\begin{aligned} h^M(T, v, \mathbf{x}) = & \frac{RTb_m(\mathbf{x})}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{a_m(T, \mathbf{x})v}{v[v + b_m(\mathbf{x})] + b_m(\mathbf{x})[v - b_m(\mathbf{x})]} \\ & - \frac{1}{2\sqrt{2}b_m(\mathbf{x})} \left(a_m(T, \mathbf{x}) - T \frac{da_m(T, \mathbf{x})}{dT} \right) \ln \left[\frac{v + (1 + \sqrt{2})b_m(\mathbf{x})}{v + (1 - \sqrt{2})b_m(\mathbf{x})} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.41})$$

Il reste à présent à calculer le paramètre $\frac{da_m(T, \mathbf{x})}{dT}$ en utilisant les règles de mélanges de Van der Waals (équations (II.11)) :

$$\left(\frac{da_m(T, \mathbf{x})}{dT} \right)_x = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \left[(1 - k_{ij}(T)) \frac{a_j \frac{da_i}{dT} + a_i \frac{da_j}{dT}}{2\sqrt{a_i a_j}} - \sqrt{a_i a_j} \frac{dk_{ij}(T)}{dT} \right] \quad (\text{II.42})$$

La dérivée de k_{ij} se calcule à l'aide de la formule établie précédemment, pour des raisons de clarté, la formule est divisée en trois parties :

$$k_{ij}(T) = \frac{f(T) - g(T)}{h(T)} \text{ avec } \begin{cases} f(T) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left(\frac{298.15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \\ g(T) = \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2 = (\delta_i - \delta_j)^2 \\ h(T) = 2 \frac{\sqrt{a_i(T) a_j(T)}}{b_i b_j} = 2\delta_i \delta_j \end{cases} \quad (\text{II.43})$$

On a donc :

$$\frac{dk_{ij}(T)}{dT} = \frac{h(T) [f'(T) - g'(T)] - h'(T) [f(T) - g(T)]}{[h(T)]^2} \quad (\text{II.44})$$

Avec :

$$\begin{cases} f'(T) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk})(\alpha_{il} - \alpha_{jl}) \frac{A_{kl}}{T} \left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right) \left(\frac{298.15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \\ g'(T) = 2(\delta_i - \delta_j)(\delta_i' - \delta_j') \quad \text{avec} \quad \delta_i' = \frac{da_i/dT}{2b_i a_i^{1/2}} \\ h'(T) = 2(\delta_i' \delta_j + \delta_i \delta_j') \end{cases} \quad (\text{II.45})$$

Il est désormais possible de calculer l'enthalpie molaire de mélange à partir de paramètres connus (les paramètres critiques, le facteur acentrique et les paramètres A_{kl} et B_{kl}).

c) Calcul des capacités calorifiques molaires de mélange à pression constante

Par définition, la capacité calorifique molaire de mélange à pression constante s'écrit :

$$c_p^M(T, P, \mathbf{x}) = c_p(T, P, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i c_{p,i}^*(T, P) \quad (\text{II.46})$$

Avec :

- c_p : Capacité calorifique molaire à pression constante
- $c_{P,i}^*$ Capacité calorifique molaire à pression constante du fluide i pur.

On fait apparaître les grandeurs d'écart au gaz parfait :

$$\begin{cases} c_p(T, P, \mathbf{x}) = c_p(T, v, \mathbf{x}) = c_p^\bullet(T, \mathbf{x}) + c_p^{éc}(T, v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_c} x_i c_{P,i}^\bullet(T) + c_p^{éc}(T, v, \mathbf{x}) \\ c_{P,i}^*(T, P) = c_{P,i}^*(T, v_i^*(T, P)) = c_{P,i}^\bullet(T) + c_{P,i}^{éc}(T, v_i^*(T, P)) \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Ce qui permet de réécrire l'expression précédente :

$$c_p^M(T, P, \mathbf{x}) = c_p^{éc}(T, P, \mathbf{x}) - \sum_{i=1}^{n_c} x_i c_{P,i}^{éc}(T, P) \quad (\text{II.48})$$

La capacité $c_p^{éc}(T, v)$ s'exprime en fonction de la capacité calorifique molaire d'écart à volume constant :

$$c_p^{éc} = c_v^{éc}(T, v, \mathbf{x}) - R + T(\kappa_T v)(\beta P)^2 \quad (\text{II.49})$$

Or
$$c_v^{éc}(T, v, \mathbf{x}) = \left(\frac{\partial u^{éc}}{\partial T} \right)_v = \frac{-T}{b(r_1 - r_2)} \frac{d^2 a}{dT^2} \ln \left(\frac{v - br_1}{v - br_2} \right)$$

Et sachant que

$$\begin{cases} \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \right]^{-1} \\ \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \end{cases} \quad (\text{II.50})$$

$$\begin{cases} \kappa_T v = \left[\frac{RT}{[v - b_m(\mathbf{x})]^2} - \frac{2a_m(T, \mathbf{x})[v + b_m(\mathbf{x})]}{[v(v + b_m(\mathbf{x})) + b_m(\mathbf{x})(v - b_m(\mathbf{x}))]^2} \right]^{-1} \\ \beta P = \frac{R}{v - b_m(\mathbf{x})} - \frac{da_m(T, \mathbf{x})}{dT} \frac{1}{v[v + b_m(\mathbf{x})] + b_m(\mathbf{x})[v - b_m(\mathbf{x})]} \\ c_v^{éc} = \frac{T}{2\sqrt{2}b_m(\mathbf{x})} \frac{d^2 a_m(T, \mathbf{x})}{dT^2} \ln \left[\frac{v + (1 + \sqrt{2})b_m(\mathbf{x})}{v + (1 - \sqrt{2})b_m(\mathbf{x})} \right] \end{cases} \quad (\text{II.51})$$

La dérivée seconde $\frac{d^2 a_m(T, \mathbf{x})}{dT^2}$ se déduit des règles de mélange de Van der Waals :

$$\left(\frac{d^2 a_m(T, \mathbf{x})}{dT^2} \right)_x = \sum_{i=1}^{n_c} \sum_{j=1}^{n_c} x_i x_j \left[(1 - k_{ij}(T)) \frac{\left(a_j \frac{d^2 a_i}{dT^2} + 2 \frac{da_i}{dT} \frac{da_j}{dT} + a_i \frac{d^2 a_j}{dT^2} \right)}{2\sqrt{a_i a_j}} - \frac{dk_{ij}(T)}{dT} \frac{a_j \frac{da_i}{dT} + a_i \frac{da_j}{dT}}{\sqrt{a_i a_j}} - \sqrt{a_i a_j} \frac{d^2 k_{ij}(T)}{dT^2} \right] \quad (\text{II.52})$$

Il reste à présent à écrire la dérivée seconde de $k_{ij}(T)$:

$$\frac{d^2 k_{ij}(T)}{dT^2} = \left\{ h(T) \left[h(T) \left[f''(T) - g''(T) \right] - h''(T) \left[f(T) - g(T) \right] \right] - 2h'(T) \left[h(T) \left[f'(T) - g'(T) \right] - h'(T) \left[f(T) - g(T) \right] \right] \right\} / [h(T)]^3 \quad (\text{II.53})$$

Avec :

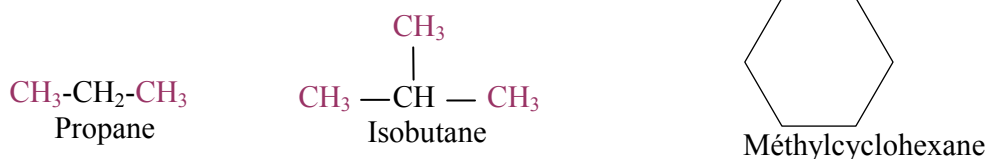
$$\begin{cases} f''(T) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) (\alpha_{il} - \alpha_{jl}) \frac{B_{kl}}{A_{kl}} \left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right) \left(\frac{298.15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \frac{1}{T} \\ g''(T) = 2 \left[(\delta'_1 - \delta'_2)^2 + (\delta_1 - \delta_2)(\delta''_1 - \delta''_2) \right] \quad \text{avec} \quad \delta'_i = \frac{da_i/dT}{2b_i a_i^{1/2}} \\ h''(T) = 2 \left(\delta''_1 \delta_2 + 2\delta'_1 \delta'_2 + \delta''_2 \delta_1 \right) \quad \text{avec} \quad \delta''_i = \frac{1}{2b_i} \left[\frac{d^2 a_i/dT^2}{a_i^{1/2}} - \frac{1}{2} \frac{(da_i/dT)^2}{a_i^{3/2}} \right] \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

2. Les groupes définis pour le modèle

Voici une liste des groupes qui ont été définis pour le modèle depuis sa création.

▪ **Groupe 1 : CH₃**

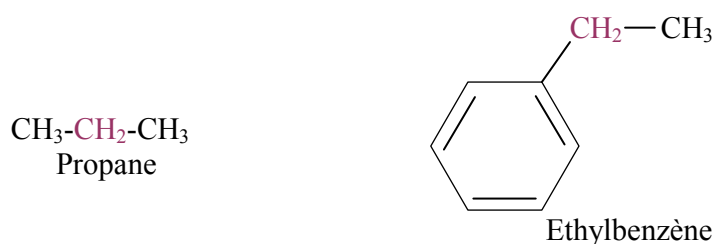
Le groupement méthyle est le premier défini pour le modèle, on le trouve dans tous les alcanes linéaires, ramifiés ainsi que dans d'autres molécules. Les figures suivantes illustrent des exemples de ce groupe :



▪ **Groupe 2 : CH₂**

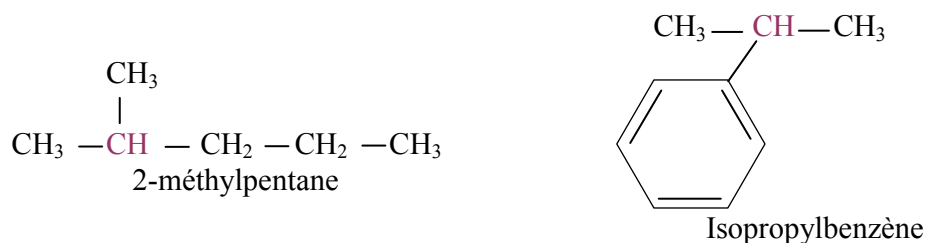
Il s'agit du groupe méthylène. On le retrouve dans les alcanes linéaires et ramifiés. Il n'est présent dans d'autres types de molécules que dans une branche linéaire et n'apparaît pas dans les insaturations.

Dans les exemples ci-dessous, il est présent une fois dans la molécule de propane et une fois dans celle d'éthylbenzène.



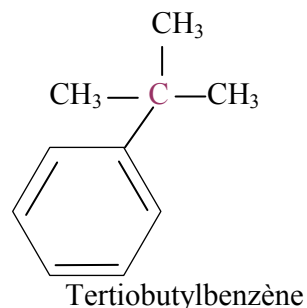
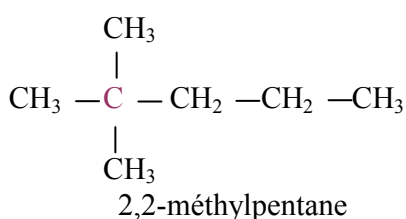
▪ **Groupe 3 : CH**

Ce groupe est présent dans les alcanes ramifiés ou dans les groupements alkyles des molécules, il n'apparaît pas dans les insaturations.



- **Groupe 4 : C**

Ce groupe est présent uniquement dans les alcanes ramifiés et dans les groupements alkyles.



- **Groupe 5 : CH₄**

Ce groupe est constitué par la molécule de méthane. Son cas est particulier car souvent les premières molécules des séries homologues présentent un comportement particulier. Elle est donc un groupe à elle seule.

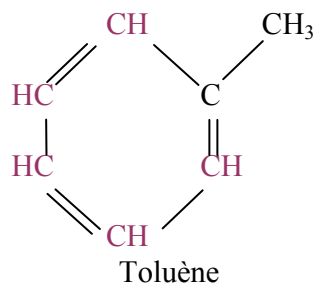
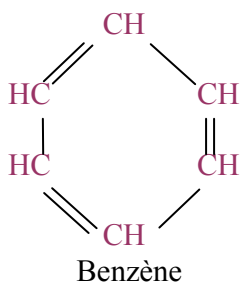
- **Groupe 6 : C₂H₆**

Comme le méthane, la molécule d'éthane possède un comportement particulier, en conséquence, plutôt que d'être représentée par deux groupes 1, elle constitue un groupe entier.

- **Groupe 7 : CH_{aro}**

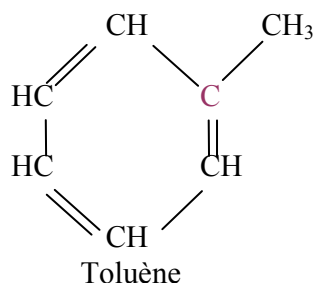
Ce groupe implique les groupes CH que l'on retrouve dans les cycles aromatiques. Ils sont donc à distinguer clairement du groupe 3 puisque CH_{aro} n'apparaît pas dans les groupements alkyles.

Il est présent 6 fois dans le benzène et 5 fois dans le toluène.



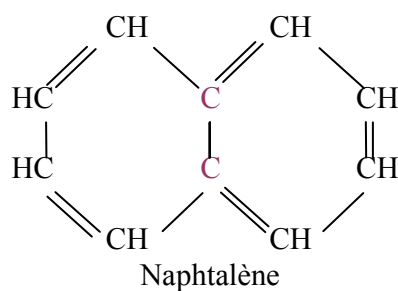
- **Groupe 8 : C_{aro}**

Ce groupe concerne les groupes C incluent dans les cycles aromatiques. On le retrouve par exemple une fois dans la molécule de toluène décrite précédemment.



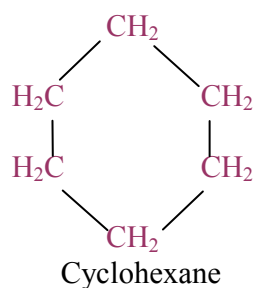
- **Groupe 9 : C_{poly,aro}**

Le groupe 9 implique les C incluent dans deux cycles aromatiques. On le retrouve deux fois dans la molécule de naphthalène décrite ci-dessous.



- **Groupe 10 : CH_{2,cycl}**

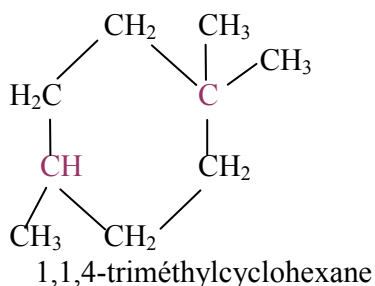
Le groupe 10 concerne les CH₂ présents dans les cycles des cycloalcanes. On le retrouve six fois dans la molécule de cyclohexane.



- **Groupe 11 : CH_{cycl}, C_{cycl}**

Le groupe 11 concerne les groupes CH et C incluent dans des cycloalcanes. Le modèle ne fait pas de distinction entre CH et C.

A titre d'exemple, la molécule de 1,1,4-triméthylcyclohexane présentée ci-dessous contient deux groupes 11 : un CH et un C incluent dans un cycloalcane.



- **Groupe 12 : CO₂**

Le groupe 12 est constitué par la molécule de dioxyde de carbone.

- **Groupe 13 : N₂**

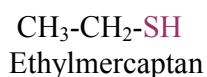
Le groupe 13 est constitué par la molécule de diazote.

- **Groupe 14 : H₂S**

Le groupe 14 est constitué par la molécule de sulfure d'hydrogène.

- **Groupe 15 : SH**

Le groupe 15 est formé par le groupe sulfhydryle, qui caractérise la fonction chimique thiol. On le retrouve dans les mercaptans, comme par exemple dans la molécule d'éthylmercaptan ci-dessous.



- **Groupe 16 : H₂O**

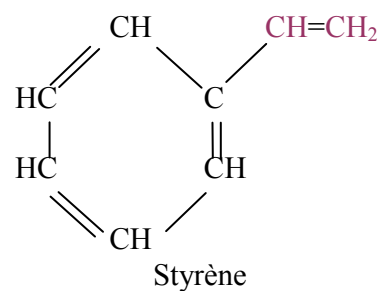
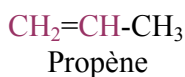
Le groupe 16 est formé par la molécule d'eau.

- **Groupe 17 : C₂H₄**

Tout comme les groupes 5 et 6, la molécule d'éthylène n'est pas divisée. Elle forme donc un groupe à elle seule.

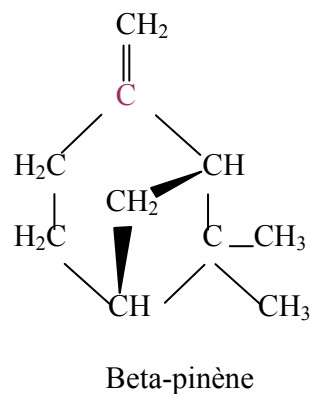
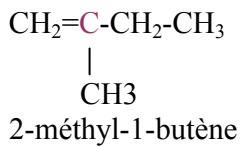
- **Groupe 18 : CH_{2,alcène}, CH_{alcène}**

Ce groupe concerne les CH₂ et CH impliqués dans des alcènes linéaires, il ne doit pas être confondu avec les groupes 2, 3, 7, 10 et 11.



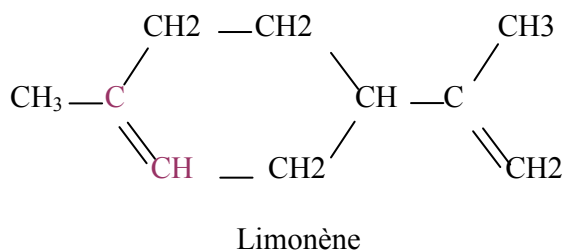
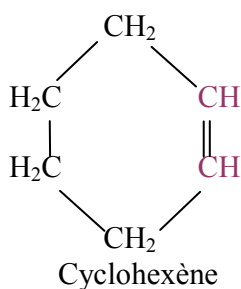
- **Groupe 19 : C_{alcène}**

Ce groupe est présent dans les alcènes ramifiés et dans les groupements alkyles des molécules.



- **Groupe 20 : $\text{CH}_{\text{cycl,alcène}}$, $\text{C}_{\text{cycl,alcène}}$**

Le groupe 20 concerne les groupes CH et C incluent dans des cycloalcènes. On ne le retrouve pas dans les noyaux aromatiques ou dans les naphènes.



- **Groupe 21 : H_2**

Le groupe 21 est constitué par la molécule de dihydrogène.

Le tableau II-2 donne l'ensemble des paramètres qui ont été déterminés pour le modèle E-PPR78. La liste contient tous les paramètres depuis que le modèle a été conçu, y compris les valeurs d' A_{kl} et B_{kl} concernant les groupes formés par les molécules d'hélium, de monoxyde de carbone et d'argon dont la détermination est l'objet de la prochaine partie.

	CH ₃	CH ₂	CH	C	CH ₄	C ₂ H ₆	CH _{aro}	C _{aro}	C _{poly aro}	CH _{2,cycl}	CH _{cycl} /C _{cycl}	CO ₂
	(G 1)	(G 2)	(G 3)	(G 4)	(G 5)	(G 6)	(G 7)	(G 8)	(G 9)	(G 10)	(G 11)	(G 12)
CH ₃												
(G 1)		0 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₂	A _{1,2} =65.54											
(G 2)	B _{1,2} =105.7		0 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH	A _{1,3} =214.9	A _{2,3} =39.05										
(G 3)	B _{1,3} =294.9	B _{2,3} =41.59		0 -	-	-	-	-	-	-	-	-
C	A _{1,4} =431.6	A _{2,4} =134.5	A _{3,4} =-86.13									
(G 4)	B _{1,4} =575.0	B _{2,4} =183.9	B _{3,4} =85.10		0 -	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄	A _{1,5} =28.48	A _{2,5} =37.75	A _{3,5} =131.4	A _{4,5} =309.5								
(G 5)	B _{1,5} =20.25	B _{2,5} =74.81	B _{3,5} =157.5	B _{4,5} =35.69		0 -	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₆	A _{1,6} =3.775	A _{2,6} =29.85	A _{3,6} =156.1	A _{4,6} =388.1	A _{5,6} =9.951							
(G 6)	B _{1,6} =8.922	B _{2,6} =65.88	B _{3,6} =96.77	B _{4,6} =-224.8	B _{5,6} =13.73		0 -	-	-	-	-	-
CH _{aro}	A _{1,7} =98.83	A _{2,7} =25.05	A _{3,7} =56.62	A _{4,7} =170.5	A _{5,7} =67.26	A _{6,7} =41.18						
(G 7)	B _{1,7} =136.2	B _{2,7} =64.51	B _{3,7} =129.7	B _{4,7} =284.1	B _{5,7} =167.5	B _{6,7} =50.79		0 -	-	-	-	-
C _{aro}	A _{1,8} =103.60	A _{2,8} =5.147	A _{3,8} =48.73	A _{4,8} =128.3	A _{5,8} =106.7	A _{6,8} =67.94	A _{7,8} =-16.47					
(G 8)	B _{1,8} =103.60	B _{2,8} =-7.549	B _{3,8} =-89.22	B _{4,8} =189.1	B _{5,8} =190.8	B _{6,8} =210.7	B _{7,8} =16.47		0 -	-	-	-
C _{poly aro}	A _{1,9} =624.9	A _{2,9} =-17.84			A _{5,9} =249.1		A _{7,9} =52.50	A _{8,9} =-328.0				
(G 9)	B _{1,9} =774.10	B _{2,9} =-4.118	NA	NA	B _{5,9} =408.3	NA	B _{7,9} =251.2	B _{8,9} =-569.3		0 -	-	-
CH _{2,cycl}	A _{1,10} =43.58	A _{2,10} =8.579	A _{3,10} =73.09	A _{4,10} =208.6	A _{5,10} =33.97	A _{6,10} =12.70	A _{7,10} =28.82	A _{8,10} =37.40	A _{9,10} =140.7			
(G 10)	B _{1,10} =60.05	B _{2,10} =27.79	B _{3,10} =71.37	B _{4,10} =294.4	B _{5,10} =5.490	B _{6,10} =73.43	B _{7,10} =65.54	B _{8,10} =53.53	B _{9,10} =277.6		0 -	-
CH _{cycl} /C _{cycl}	A _{1,11} =293.4	A _{2,11} =63.48	A _{3,11} =-120.8	A _{4,11} =25.05	A _{5,11} =188.0	A _{6,11} =118.0	A _{7,11} =129.0	A _{8,11} =-99.17	A _{9,11} =-99.17	A _{10,11} =139.0		
(G 11)	B _{1,11} =170.9	B _{2,11} =-74.46	B _{3,11} =18.53	B _{4,11} =81.33	B _{5,11} =473.9	B _{6,11} =-212.8	B _{7,11} =36.72	B _{8,11} =-193.5	B _{9,11} =-193.5	B _{10,11} =35.69		0 -
CO ₂	A _{1,12} =144.8	A _{2,12} =141.4	A _{3,12} =191.8	A _{4,12} =377.5	A _{5,12} =134.9	A _{6,12} =136.2	A _{7,12} =98.48	A _{8,12} =154.4	A _{9,12} =331.1	A _{10,12} =144.1	A _{11,12} =216.2	
(G 12)	B _{1,12} =401.5	B _{2,12} =237.1	B _{3,12} =380.9	B _{4,12} =162.7	B _{5,12} =219.3	B _{6,12} =235.7	B _{7,12} =253.6	B _{8,12} =374.4	B _{9,12} =276.6	B _{10,12} =354.1	B _{11,12} =-132.8	0
N ₂	A _{1,13} =38.09	A _{2,13} =83.73	A _{3,13} =383.6	A _{4,13} =341.28	A _{5,13} =30.88	A _{6,13} =61.59	A _{7,13} =185.3	A _{8,13} =343.8	A _{9,13} =702.4	A _{10,13} =179.5	A _{11,13} =331.5	A _{12,13} =95.05
(G 13)	B _{1,13} =88.19	B _{2,13} =188.7	B _{3,13} =375.4	B _{4,13} =635.2	B _{5,13} =37.06	B _{6,13} =84.92	B _{7,13} =490.7	B _{8,13} =1712	B _{9,13} =1889	B _{10,13} =546.6	B _{11,13} =389.8	B _{12,13} =255.6
H ₂ S	A _{1,14} =159.6	A _{2,14} =136.6	A _{3,14} =192.5	A _{4,14} =330.8	A _{5,14} =181.9	A _{6,14} =157.2	A _{7,14} =21.28	A _{8,14} =9.608	A _{9,14} =9.608	A _{10,14} =117.4	A _{11,14} =71.37	A _{12,14} =134.9
(G 14)	B _{1,14} =227.8	B _{2,14} =124.6	B _{3,14} =562.8	B _{4,14} =-297.2	B _{5,14} =304.0	B _{6,14} =217.1	B _{7,14} =6.177	B _{8,14} =-36.72	B _{9,14} =-36.72	B _{10,14} =166.4	B _{11,14} =-127.7	B _{12,14} =201.4
SH	A _{1,15} =789.6	A _{2,15} =439.9	A _{3,15} =374.0	A _{4,15} =685.9	A _{5,15} =701.7		A _{7,15} =277.6	A _{8,15} =1002	A _{9,15} =1002	A _{10,15} =493.1	A _{11,15} =463.2	
(G 15)	B _{1,15} =1829	B _{2,15} =504.8	B _{3,15} =520.9	B _{4,15} =1547	B _{5,15} =1318	NA	B _{7,15} =449.5	B _{8,15} =-736.4	B _{9,15} =-736.4	B _{10,15} =832.1	B _{11,15} =-337.7	NA

Tableau II-2 : Ensemble des paramètres déterminés pour le modèle E-PPR78 (en MPa)

	CH ₃	CH ₂	CH	C	CH ₄	C ₂ H ₆	CH _{aro}	C _{aro}	C _{poly aro}	CH _{2,cycl}	CH _{cycl} /C _{cycl}	CO ₂
	(G 1)	(G 2)	(G 3)	(G 4)	(G 5)	(G 6)	(G 7)	(G 8)	(G 9)	(G 10)	(G 11)	(G 12)
H ₂ O	A ₁₋₁₆ =3557	A ₂₋₁₆ =4324	A ₃₋₁₆ =971.4		A ₅₋₁₆ =2265	A ₆₋₁₆ =2333	A ₇₋₁₆ =2268	A-16=543.5	A ₉₋₁₆ =1340	A ₁₀₋₁₆ =4211	A ₁₁₋₁₆ =244.0	A ₁₂₋₁₆ =559.3
(G 16)	B ₁₋₁₆ =11195	B ₂₋₁₆ =12126	B ₃₋₁₆ =567.6	NA	B ₅₋₁₆ =4722	B ₆₋₁₆ =5147	B ₇₋₁₆ =6218	B ₈₋₁₆ =411.8	B ₉₋₁₆ =-65.88	B ₁₀₋₁₆ =13031	B ₁₁₋₁₆ =-60.39	B ₁₂₋₁₆ =277.9
C ₂ H ₄	A ₁₋₁₇ =7.892	A ₂₋₁₇ =59.71	A ₃₋₁₇ =147.9	A ₄₋₁₇ =366.8	A ₅₋₁₇ =19.22	A ₆₋₁₇ =7.549	A ₇₋₁₇ =25.74	A ₈₋₁₇ =97.80	A-17=209.7	A ₁₀₋₁₇ =35.34	A ₁₁₋₁₇ =297.2	A ₁₂₋₁₇ =73.09
(G 17)	B ₁₋₁₇ =35.00	B ₂₋₁₇ =82.35	B ₃₋₁₇ =-55.59	B ₄₋₁₇ =-219.3	B ₅₋₁₇ =33.29	B ₆₋₁₇ =20.93	B ₇₋₁₇ =78.92	B ₈₋₁₇ =67.94	B ₉₋₁₇ =3819	A ₁₀₋₁₇ =52.50	B ₁₁₋₁₇ =-647.2	B ₁₂₋₁₇ =106.7
CH _{2,alk} /CH _{alk}	A ₁₋₁₈ =48.73	A ₂₋₁₈ =9.608	A ₃₋₁₈ =84.76	A ₄₋₁₈ =181.2	A ₅₋₁₈ =48.73	A ₆₋₁₈ =26.77	A ₇₋₁₈ =9.951	A ₈₋₁₈ =-48.38	A ₉₋₁₈ =669.8	A ₁₀₋₁₈ =-15.44	A ₁₁₋₁₈ =260.1	A ₁₂₋₁₈ =60.74
(G 18)	B ₁₋₁₈ =44.27	B ₂₋₁₈ =50.79	B ₃₋₁₈ =193.2	B ₄₋₁₈ =419.0	B ₅₋₁₈ =68.29	B ₆₋₁₈ =-5.147	B ₇₋₁₈ =19.90	B ₈₋₁₈ =27.79	B ₉₋₁₈ =589.5	B ₁₀₋₁₈ =24.36	B ₁₁₋₁₈ =134.9	B ₁₂₋₁₈ =183.9
C _{alk}	A ₁₋₁₉ =102.6	A ₂₋₁₉ =64.85	A ₃₋₁₉ =91.62				A ₇₋₁₉ =-16.47	A ₈₋₁₉ =343.1		A ₁₀₋₁₉ =159.6		A ₁₂₋₁₉ =74.81
(G 19)	B ₁₋₁₉ =260.1	B ₂₋₁₉ =51.82	B ₃₋₁₉ =54.90	NA	NA	NA	B ₇₋₁₉ =61.42	B ₈₋₁₉ =880.2	NA	B ₁₀₋₁₉ =140.7	NA	B ₁₂₋₁₉ =-266.6
CH _{cyclale} /C _{cyclale}	A ₁₋₂₀ =47.01	A ₂₋₂₀ =34.31					A ₇₋₂₀ =3.775	A ₈₋₂₀ =242.9		A ₁₀₋₂₀ =31.91	A ₁₁₋₂₀ =151.3	A ₁₂₋₂₀ =87.85
(G 20)	B ₁₋₂₀ =169.5	B ₂₋₂₀ =51.13	NA	NA	NA	NA	B ₇₋₂₀ =1.716	B ₈₋₂₀ =-7.206	NA	B ₁₀₋₂₀ =69.32	B ₁₁₋₂₀ =2.745	B ₁₂₋₂₀ =66.91
H ₂	A ₁₋₂₁ =174.0	A ₂₋₂₁ =155.4	A ₃₋₂₁ =326.0	A ₄₋₂₁ =548.3	A ₅₋₂₁ =156.1	A ₆₋₂₁ =137.6	A ₇₋₂₁ =288.9	A ₈₋₂₁ =400.1	A ₉₋₂₁ =602.9	A ₁₀₋₂₁ =236.1	A ₁₁₋₂₁ =-51.82	A ₁₂₋₂₁ =265.9
(G 21)	B ₁₋₂₁ =239.5	B ₂₋₂₁ =240.9	B ₃₋₂₁ =287.9	B ₄₋₂₁ =2343	B ₅₋₂₁ =92.99	B ₆₋₂₁ =150.0	B ₇₋₂₁ =189.1	B ₈₋₂₁ =1201	B ₉₋₂₁ =1463	B ₁₀₋₂₁ =192.5	B ₁₁₋₂₁ =34.31	B ₁₂₋₂₁ =268.3
CO	A ₁₋₂₂ =91.24	A ₂₋₂₂ =44.00			A ₅₋₂₂ =14.43	A ₆₋₂₂ =15.42	A ₇₋₂₂ =153.4	A ₈₋₂₂ =125.8	A ₉₋₂₂ =197.0	A ₁₀₋₂₂ =113.1		A ₁₂₋₂₂ =106.4
(G 22)	B ₁₋₂₂ =94.24	B ₂₋₂₂ =45.55	NA	NA	B ₅₋₂₂ =20.92	B ₆₋₂₂ =33.30	B ₇₋₂₂ =153.4	B ₈₋₂₂ =-231.1	B ₉₋₂₂ =-238.8	B ₁₀₋₂₂ =143.6	NA	B ₁₂₋₂₂ =158.9
He	A ₁₋₂₃ =416.3	A ₂₋₂₃ =520.52	A ₂₋₂₃ =728.1		A ₅₋₂₃ =394.5	A ₆₋₂₃ =581.3	A ₇₋₂₃ =753.6	A ₈₋₂₃ =753.6	A ₉₋₂₃ =753.6			A ₁₂₋₂₃ =685.9
(G 23)	B ₁₋₂₃ =513.4	B ₂₋₂₃ =673.22	B ₂₋₂₃ =750.9	NA	B ₅₋₂₃ =378.1	B ₆₋₂₃ =517.1	B ₇₋₂₃ =590.5	B ₈₋₂₃ =509.5	B ₉₋₂₃ =509.5	NA	NA	B ₁₂₋₂₃ =559.3
Ar	A ₁₋₂₄ =11.27	A ₂₋₂₄ =113.6	A ₃₋₂₄ =185.8	A ₄₋₂₄ =899.0	A ₅₋₂₄ =15.87	A ₆₋₂₄ =43.81	A ₇₋₂₄ =195.6			A ₁₀₋₂₄ =1269		A ₁₂₋₂₄ =179.5
(G 24)	B ₁₋₂₄ =55.48	B ₂₋₂₄ =231.6	B ₃₋₂₄ =634.2	B ₂₋₂₄ =4655	B ₅₋₂₄ =24.48	B ₆₋₂₄ =53.10	B ₇₋₂₄ =361.3	NA	NA	B ₁₀₋₂₄ =18666.0	NA	B ₁₂₋₂₄ =-1.612

Tableau II-2 (suite) : Ensemble des paramètres déterminés pour le modèle E-PPR78 (en MPa)

	N ₂ (G 13)	H ₂ S (G 14)	SH (G 15)	H ₂ O (G 16)	C ₂ H ₄ (G 17)	CH _{2,alc} /CH _{alc} (G18)	C _{alc} (G 19)	CH _{cyclalc} /C _{cyclalc} (G 20)	H ₂ (G 21)	CO (G 22)	He (G23)	Ar (G 24)
N ₂ (G 13)		0 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ S (G 14)	A ₁₃₋₁₄ =319.5 B ₁₃₋₁₄ =550.1		0 -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SH (G 15)	NA	A ₁₄₋₁₅ =-157.8 B ₁₄₋₁₅ =153.7		0 -	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O (G 16)	A ₁₃₋₁₆ =2574 B ₁₃₋₁₆ =5490	A ₁₄₋₁₆ =603.9 B ₁₄₋₁₆ =599.1	A ₁₅₋₁₆ =30.88 B ₁₅₋₁₆ =-113.6		0 -	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₄ (G 17)	A ₁₃₋₁₇ =45.30 B ₁₃₋₁₇ =92.65	NA	NA	A ₁₆₋₁₇ =1650 B ₁₆₋₁₇ =1661		0 -	-	-	-	-	-	-
CH _{2,alk} /CH _{alk} (G 18)	A ₁₃₋₁₈ =59.71 B ₁₃₋₁₈ =227.2	NA	NA	A ₁₆₋₁₈ =2243 B ₁₆₋₁₈ =5199	A ₁₇₋₁₈ =14.76 B ₁₇₋₁₈ =11.32		0 -	-	-	-	-	-
C _{alk} (G 19)	A ₁₃₋₁₉ =541.5 B ₁₃₋₁₉ =94.71	NA	NA	NA	A ₁₇₋₁₉ =-518.2 B ₁₇₋₁₉ =6815	A ₁₈₋₁₉ =24.71 B ₁₈₋₁₉ =121.8		0 -	-	-	-	-
CH _{cyclalc} /C _{cyclalc} (G 20)	NA	NA	NA	NA	A ₁₇₋₂₀ =-98.83 B ₁₇₋₂₀ =1809	A ₁₈₋₂₀ =14.07 B ₁₈₋₂₀ =-12.35	A ₁₉₋₂₀ =23.68 B ₁₉₋₂₀ =87.50		0 -	-	-	-
H ₂ (G 21)	A ₁₃₋₂₁ =65.20 B ₁₃₋₂₁ =70.10	A ₁₄₋₂₁ =145.8 B ₁₄₋₂₁ =823.5	NA	A ₁₆₋₂₁ =830.9 B ₁₆₋₂₁ =-137.9	A ₁₇₋₂₁ =151.3 B ₁₇₋₂₁ =165.1	A ₁₈₋₂₁ =175.7 B ₁₈₋₂₁ =373.0	A ₁₉₋₂₁ =621.4 B ₁₉₋₂₁ =873.6	A ₂₀₋₂₁ =460.8 B ₂₀₋₂₁ =2167		0 -	-	-
CO (G 22)	A ₁₃₋₂₂ =23.33 B ₁₃₋₂₂ =-25.40	NA	NA	NA	A ₁₇₋₂₂ =84.55 B ₁₇₋₂₂ =-7.515	NA	NA	NA	A ₂₁₋₂₂ =73.20 B ₂₁₋₂₂ =73.34		0 -	-
He (G 23)	A ₁₃₋₂₃ =204.7 B ₁₃₋₂₃ =222.8	NA	NA	NA	A ₁₇₋₂₃ =569.6 B ₁₇₋₂₃ =536.7	A ₁₈₋₂₃ =644.3 B ₁₈₋₂₃ =687.7	NA	NA	A ₂₁₋₂₃ =138.7 B ₂₁₋₂₃ =95.49	A ₂₂₋₂₃ =260.1 B ₂₂₋₂₃ =259.9		0 -
Ar (G 24)	A ₁₃₋₂₄ =6.488 B ₁₃₋₂₄ =8.774	NA	NA	NA	NA	A ₁₈₋₂₄ =203.0 B ₁₈₋₂₄ =-11.78	NA	NA	A ₂₁₋₂₄ =128.2 B ₂₁₋₂₄ =102.9	A ₂₂₋₂₄ =4.042 B ₂₂₋₂₄ =8.180	A ₂₃₋₂₄ =243.1 B ₂₃₋₂₄ =305.6	0

Tableau II-2 (suite) : Ensemble des paramètres déterminés pour le modèle E-PPR78 (en MPa)

REFERENCES

- [1] J. D. Van Der Waals, "On the Continuity of the Gaseous and Liquid States," Ph.D. thesis, 1873.
- [2] M.-J. Huron and J. Vidal, "New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 3, no. 4, pp. 255–271, Jan. 1979.
- [3] O. Redlich, E. L. Derr, and G. J. Pierotti, "Group Interactin. I. A Model for Interaction in Solutions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 81, no. 10, pp. 2283–2285, May 1959.
- [4] W. Abdoul, E. Rauzy, and A. Péneloux, "Group-contribution equation of state for correlating and predicting thermodynamic properties of weakly polar and non-associating mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 68, pp. 47–102, Nov. 1991.
- [5] A. Peneloux, W. Abdoul, and E. Rauzy, "Excess functions and equations of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 47, no. 2–3, pp. 115–132, Aug. 1989.
- [6] J.-N. Jaubert and F. Mutelet, "VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 224, no. 2, pp. 285–304, Oct. 2004.
- [7] J.-W. Qian, J.-N. Jaubert, and R. Privat, "Prediction of the phase behavior of alkene-containing binary systems with the PPR78 model," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 354, pp. 212–235, Sep. 2013.
- [8] J.-N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, and J.-P. Corriou, "Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 237, no. 1–2, pp. 193–211, Oct. 2005.
- [9] S. Vitu, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 243, no. 1–2, pp. 9–28, May 2006.
- [10] S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Predicting the phase equilibria of CO₂+hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method)," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 45, no. 1, pp. 1–26, May 2008.
- [11] R. Privat, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Addition of the Nitrogen Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with Temperature-Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 6, pp. 2033–2048, Mar. 2008.
- [12] R. Privat, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Use of the PPR78 Model To Predict New Equilibrium Data of Binary Systems Involving Hydrocarbons and Nitrogen. Comparison with Other GCEOS," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 19, pp. 7483–7489, Oct. 2008.
- [13] J.-W. Qian, J.-N. Jaubert, and R. Privat, "Phase equilibria in hydrogen-containing binary systems modeled with the Peng–Robinson equation of state and temperature-dependent binary interaction parameters calculated through a group-contribution method," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 75, pp. 58–71, Mar. 2013.
- [14] R. Privat, F. Mutelet, and J.-N. Jaubert, "Addition of the Hydrogen Sulfide Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng–Robinson Equation of State with Temperature Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 24, pp. 10041–10052, Dec. 2008.
- [15] R. Privat and J.-N. Jaubert, "Addition of the sulfhydryl group (SH) to the PPR78 model: Estimation of missing group-interaction parameters for systems containing mercaptans and carbon dioxide or nitrogen or methane, from newly published data," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 334, pp. 197–203, Nov. 2012.
- [16] J.-W. Qian, R. Privat, and J.-N. Jaubert, "Predicting the Phase Equilibria, Critical Phenomena, and Mixing Enthalpies of Binary Aqueous Systems Containing Alkanes,

Cycloalkanes, Aromatics, Alkenes, and Gases (N_2 , CO_2 , H_2S , H_2) with the PPR78 Equation of State,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 46, pp. 16457–16490, Nov. 2013.

CHAPITRE III : Ajout des groupes He, CO et Ar au modèle E-PPR78

I. Contexte et état des lieux

Le gaz naturel est une énergie fossile abondante qui est essentiellement utilisée comme matière première pour la production d'énergie (quantitativement parlant, c'est l'une des trois principales sources d'énergie au monde) et possède un potentiel de développement industriel important [1]. Son extraction provient soit de roches souterraines, soit d'autres réservoirs d'hydrocarbures tels que des clathrates de méthane. Le gaz naturel produit de plus faibles quantités de dioxyde de carbone que les huiles lourdes ou le charbon. C'est l'énergie fossile la plus favorable à l'environnement du point de vue des émissions de gaz à effet de serre. Cette source d'énergie gagnera encore en importance dans l'avenir, le traitement du gaz naturel est donc une tâche particulièrement intéressante [2]. Bien que les compositions des différents gaz naturels dépendent de leurs origines géographiques, ils présentent tous la particularité de contenir les mêmes constituants principaux (méthane, azote, dioxyde de carbone). Les proportions des composés secondaires (hydrogène, éthane, alcanes légers) et des impuretés (oxygène, hélium, argon, monoxyde de carbone, eau...) peuvent varier grandement d'une région à une autre. Quatre classes de gaz naturel ont été définies par l'Organisation Internationale pour la Standardisation (ISO) selon leur composition :

- La classe principale désigne le gaz naturel circulant à travers les pipelines et est composée généralement d'au moins 70% de méthane, avec environ 20% de dioxyde de carbone et d'azote. Le tableau III-1 (extrait de [3]) donne une vue d'ensemble des compositions standards rencontrées pour ce type de gaz.
- Les gaz riches ou pauvres qui contiennent de l'azote, du dioxyde de carbone, de l'éthane ou des hydrocarbures plus lourds dans des proportions qui dépassent les limites du tableau III-1 (les gaz ayant une fraction molaire d'azote de plus de 0.15 ou de 0.05 pour le dioxyde de carbone sont considérés "pauvres", tandis que ceux qui ont une fraction molaire d'éthane supérieure à 0.10 ou de propane de plus de 0.035 sont dénommés "riches").
- Les gaz humides ou acides qui sont assez similaires à ceux de la première catégorie, mais qui contiennent des composés indésirables tels que de la vapeur d'eau (gaz "humides"), de l'hydrogène sulfuré (gaz "acides") ou de l'oxygène en plus grandes quantités que celles reportées dans le tableau III-1.
- Les gaz manufacturés dont les compositions sont différentes des autres gaz naturels et peuvent contenir des quantités significatives d'éléments supplémentaires.

Les applications du gaz naturel sont variées : il est principalement utilisé comme source d'énergie (production de combustibles liquide par synthèse Fischer-Tropsch et processus

similaires), mais également comme réactif pour la production de divers produits chimiques comme l'ammoniac, le méthanol et le diméthyl ester. La plupart de l'ammoniac et du méthanol produit dans le monde est issue de gaz de synthèse basé sur le gaz naturel.

Composé	Formule	Fraction molaire
Méthane	CH ₄	≥0.70
Azote	N ₂	≤0.20
Dioxyde de carbone	CO ₂	≤0.20
Ethane	C ₂ H ₆	≤0.10
Propane	C ₃ H ₈	≤0.035
n-Butane	C ₄ H ₁₀	≤0.015
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	≤0.005
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	≤0.001
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	≤0.0005
n-Octane et supérieur	C ₈ H ₁₈ et supérieur	≤0.0005
Hydrogène	H ₂	≤0.10
Monoxyde de carbone	CO	≤0.03
Hélium	He	≤0.005
Water	H ₂ O	≤0.00015
Composés mineurs et traces		
Ethylène	C ₂ H ₄	≤0.001
Benzène	C ₆ H ₆	≤0.0005
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	≤0.0002
Argon	Ar	≤0.0002
Hydrogène sulfuré	H ₂ S	≤0.0002
Oxygène	O ₂	≤0.0002
Composés non spécifiés		≤0.0001

Tableau III-1 : Composés et fractions molaires pour la classe principale de gaz naturel.

Les gaz de synthèse peuvent être définis comme des mélanges contenant principalement de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone [4]. Parmi les applications possibles, on peut parler également de la conversion de l'électricité en gaz combustible [5] (power-to-gas) utilisée avec l'énergie éolienne. L'hydrogène produit par l'électrolyse de l'eau

avec l'excès d'énergie éolienne est mélangé dans le réseau de gaz naturel pour augmenter la production des systèmes d'énergie renouvelable tels que les grands parcs éoliens.

L'un des défis majeur de l'industrie est de développer un modèle capable de prédire précisément les équilibres de phase pour des mélanges contenant du gaz naturel. En effet, la connaissance des diagrammes de phase est très importante pour le traitement et le transport de ces gaz. Comme expliqué par Louli et al. [6], les modèles les plus communément utilisés dans ce but reposent sur les équations d'état cubiques, en particulier celles de type Redlich-Kwong et Peng-Robinson. Nasrifar et al. [7], [8] comparent plusieurs équations d'état cubiques, combinant les équations d'état de Redlich-Kwong (RK) ou Peng-Robinson (PR) avec différentes fonctions alpha (partie attractive de l'équation d'état cubique, voir la seconde partie sur les équations d'état). Leurs comparaisons ont porté sur les propriétés d'équilibre, tels que sur les points de rosée aussi bien que sur d'autres propriétés thermophysiques comme les fugacités des composés supercritiques, les facteurs de compressibilité et la vitesse du son. Ils concluent en examinant les prédictions des points de rosée qu'aucune équation d'état n'apparaît être meilleure que les autres : les équations d'état à trois paramètres, comme l'équation d'état de Patel-Teja, sont meilleures pour les gaz naturels riches, tandis que les équations d'état à deux paramètres de la famille RK sont préférables pour les gaz naturels pauvres. Les auteurs pointent également que l'introduction d'un paramètre d'interaction binaire dans l'équation d'état n'augmente pas forcément la qualité de la prédiction des points de rosée du gaz naturel synthétique. De façon similaire, Martinez et Hall [9] ont comparé les équations d'état de Redlich-Kwong/Peng-Robinson (RK-PR) [10] avec celle de Patel-Teja [11] et PC-SAFT [12] en terme de densité et de prédictions des points de bulle pour des mélanges de gaz naturel synthétique. Ils montrent que l'équation d'état RK-PR est le meilleur choix pour prédire les points de bulle, bien que parfois ces équations d'état sous-estiment la pression du cricondenbar. De plus, aussi bien les équations d'état RK-PR que PC-SAFT conduisent à des résultats similaires bien que les équations d'état reposant sur des bases moléculaires sont en général meilleures dans la prédiction des densités. Alfradique et Castier [13] ont étudié les performances des équations d'état de PR et PC-SAFT pour les prédictions des points de rosée pour les gaz naturels de synthèse. Ils ont démontré que ces deux types d'équation d'état offrent des prédictions similaires à basse pression jusqu'au cricondentherm, alors que le cricondenbar est sous-estimé par les deux équations d'état et que l'équation d'état PC-SAFT est davantage conforme aux données expérimentales que PR. Farshchi et al. [14] ont examiné la capacité prédictive du modèle PPR78 [15] et de l'équation d'état développée par Nasrifar et Bolland (NB). L'équation d'état de NB, qui a été appliquée en utilisant le paramètre d'interaction

binaire de PPR78, est en quelque sorte supérieure à la prédiction des points de bulle de PPR78 et comparable à l'équation d'état PSRK pour la prédiction des points critiques pour les mélanges de gaz naturel. Récemment, Haghtalab et al. [16] ont proposé de modifier l'équation d'état de PR par l'introduction d'une nouvelle fonction dépendante de la température dans le paramètre attractif et une dépendance en température linéaire pour le covolume. Leur équation d'état a produit de meilleures prédictions que l'équation d'état de PR sur une base de données limitée à cinq gaz naturels synthétiques. Dans leur étude, Louli et al. [6] ont comparé les prédictions obtenues à l'aide de trois modèles (PR, PPR78 et UMR-PRU) avec des points de rosée expérimentaux. Ils ont montré que l'utilisation d'un paramètre d'interaction binaire avec l'équation d'état de PR augmente significativement les prédictions des points de rosée uniquement pour des systèmes contenant de grandes quantités de dioxyde de carbone. Ils indiquent également que le modèle UMR-PRU est un modèle précis pour les prédictions des points de rosée et peut être utilisé spécialement pour des pressions proches du cricondenbar. Plus récemment, Saffari et Zahedi [17] ont proposé une nouvelle fonction α pour l'équation d'état de Peng-Robinson et l'ont appliquée aux composés purs présents dans le gaz naturel pour prédire les pressions de vapeur. Les auteurs ont comparé leurs résultats à ceux obtenus avec d'autres fonctions α prises dans la littérature, montrant une bonne précision. Wei et Sadus [18] ont utilisé les équations d'état de Guggenheim et de Heilig-Franck pour prédire les équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour des mélanges binaires contenant de l'hélium avec un composé non polaire. Les équations d'état de Guggenheim et de Heilig-Franck ont besoin respectivement de deux et trois paramètres ajustables par mélange. Les auteurs ont montré que ces équations d'état prédisent avec précisions les diagrammes de phase isobares pour ces systèmes binaires, alors que les diagrammes isothermes sont généralement cohérents avec les données expérimentales uniquement d'un point de vue qualitatif. Weingerl et al. [19] ont utilisé les équations d'état de type BACKONE pour prédire les équilibres de phase des systèmes binaires composés d'espèces présentes dans le gaz naturel : $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, $\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$, $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$, $\text{Ar} + \text{CH}_4$, $\text{Xe} + \text{C}_2\text{H}_6$. Trois ans plus tard, leur étude a été étendue aux mélanges binaires composés d'hydrocarbures et de monoxyde de carbone dans le but d'optimiser le traitement du gaz naturel [2]. Les auteurs ont appliqué des règles de mélanges spécifiques avec un paramètre d'interaction binaire constant ajusté sur les données expérimentales pour chaque mélange. Kunz et Wagner [20] ont développé GERG-2008, une équation d'état explicite en énergie libre de Helmholtz comme une fonction de la densité, de la température et de la composition. Cette équation traite les composants du gaz naturel : méthane, azote, dioxyde de carbone, éthane, propane, n-butane, isobutane, n-pentane, isopentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, n-décane, hydrogène, oxygène, monoxyde de carbone, l'eau,

l'hydrogène sulfuré, l'hélium, et l'argon. Ce modèle utilisant un très grand nombre de paramètres ajustables, des résultats de bonnes précisions ont été obtenus, ce qui explique qu'il ait été adopté comme un ISO standard [20].

L'objectif de ce travail est d'inclure trois composés nouveaux au sein du modèle E-PPR78 : l'hélium, le monoxyde carbone et l'argon. L'ajout de ces trois groupes parmi la liste déjà existante doit permettre de prédire le comportement des gaz naturels.

II. Procédures et résultats des ajustements

1. Base de données et procédure de réduction

Le tableau III-2 donne la liste des 32 composés utilisés dans cette étude. Les propriétés physiques des corps purs (T_c , P_c et ω) ont été obtenues à partir de deux sources. Poling et al.[21] a été utilisé pour les alcanes, les cycloalcanes, composés aromatiques, CO_2 , N_2 , H_2 , CO , He , Ar et pour la plupart des alcènes. Pour les composés qui ne figurent pas dans cet ouvrage (quelques alcanes et alcènes), la base de données DIPPR a fourni les informations manquantes. Le tableau III-3 détaille les sources des données expérimentales des mélanges binaires utilisés pour nos estimations avec les échelles de températures, pressions, compositions et enthalpies de mélanges ainsi que le nombre de points pour chaque système binaire. La plupart des données disponibles dans la littérature (6117 points de bulle + 5268 points de rosée + 75 points critiques + 775 points d'enthalpie de mélange) ont été collectées. Notre base de données inclut des points expérimentaux pour 51 systèmes binaires.

Les 80 paramètres ($40 A_{kl}$ et B_{kl}) déterminés dans ce travail (tableau II-2) ont été estimés en minimisant la fonction objectif suivante :

$$F_{obj} = \frac{F_{obj,bulle} + F_{obj,rosée} + F_{obj,com.crit} + F_{obj,press.crit} + F_{obj,enth.mélange}}{n_{bulle} + n_{rosée} + n_{crit} + n_{crit} + n_{enth.mélange}} \quad (III.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{obj,bulle} = 100 \sum_{i=1}^{n_{bulle}} 0.5 \left(\frac{|\Delta x|}{x_{1,exp}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,exp}} \right)_i \text{ avec } |\Delta x| = |x_{1,exp} - x_{1,cal}| = |x_{2,exp} - x_{2,cal}| \\ F_{obj,rosée} = 100 \sum_{i=1}^{n_{rosée}} 0.5 \left(\frac{|\Delta y|}{y_{1,exp}} + \frac{|\Delta y|}{y_{2,exp}} \right)_i \text{ avec } |\Delta y| = |y_{1,exp} - y_{1,cal}| = |y_{2,exp} - y_{2,cal}| \\ F_{obj,comp.crit} = 100 \sum_{i=1}^{n_{crit}} 0.5 \left(\frac{|\Delta x_c|}{x_{c1,exp}} + \frac{|\Delta x_c|}{x_{c2,exp}} \right)_i \text{ avec } |\Delta x_c| = |x_{c1,exp} - x_{c1,cal}| = |x_{c2,exp} - x_{c2,cal}| \\ F_{obj,press.crit} = 100 \sum_{i=1}^{n_{crit}} \left(\frac{|P_{cm,exp} - P_{cm,cal}|}{P_{cm,exp}} \right)_i \\ F_{obj,enth.mélange} = 100 \sum_{i=1}^{n_{enth.mélange}} \left(\frac{\Delta h^M}{|h_{exp}^M|} \right)_i \text{ avec } \Delta h^M = |h_{exp}^M - h_{cal}^M| \end{array} \right. \quad (III.2)$$

où n_{bulle} , $n_{rosée}$, n_{crit} and $n_{enth.mélange}$ sont respectivement les nombres de points de bulles, de points de rosée, de points critiques et de points d'enthalpie de mélange. La variable x_1 est la fraction molaire du composé le plus volatil dans la phase liquide, tandis que x_2 est la fraction molaire du composé le plus lourd ($x_2=1-x_1$) à une température et une pression données. De même, y_1 est la fraction molaire du composé le plus volatil dans la phase vapeur alors que y_2 est la fraction molaire du composé le plus lourd dans la même phase ($y_2=1-y_1$) à une température et une pression données. La variable x_{c1} est la fraction molaire critique du composé le plus léger, tandis que x_{c2} est la fraction molaire critique du corps le plus lourd à une température donnée. P_{cm} est la pression critique du mélange binaire à une température donnée, h_{exp}^M est l'enthalpie de mélange à température, pression et composition fixées.

Il est à noter que les fonctions objectif ne tiennent pas compte de certaines catégories de points qui sont rejetés lors de leurs calculs. Il s'agit des compositions en phase liquide et vapeur dont les valeurs trop proches de 0 ou 1 conduisent à des fonctions objectif démesurément grandes alors que les écarts absolus sont très faibles. L'exemple suivant explique ce phénomène.

Exemples de calcul de fonction objectif :

1^{ère} configuration :

On a expérimentalement : $x_{1,exp}=0.999$ et $x_{2,exp}=0.001$

Prédiction du modèle : $x_{1,calc}=0.990$ et $x_{2,calc}=0.010$

En appliquant la formule (III.2) :

$$|\Delta x| = |x_{1,exp} - x_{1,cal}| = |x_{2,exp} - x_{2,cal}| = 9.10^{-3}$$

$$\frac{|\Delta x|}{x_{1,exp}} = \frac{9.10^{-3}}{0.999} = 9.10^{-3} = 0.9 \%$$

$$\frac{|\Delta x|}{x_{2,exp}} = \frac{9.10^{-3}}{0.001} = 9 = 900 \%$$

$$F_{obj} = 100 * 0.5 \left(\frac{|\Delta x|}{x_{1,exp}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,exp}} \right) = 450 \%$$

→ Les points sont rejetés afin qu'ils n'aient pas une influence trop grande sur la minimisation de la fonction objectif.

2^{nde} configuration :

On a expérimentalement : $x_{1,exp}=0.599$ et $x_{2,exp}=0.401$

Prédiction du modèle : $x_{1,calc}=0.590$ et $x_{2,calc}=0.410$

En appliquant la formule (III.2) :

$$|\Delta x| = |x_{1,exp} - x_{1,cal}| = |x_{2,exp} - x_{2,cal}| = 9.10^{-3}$$

$$\frac{|\Delta x|}{x_{1,exp}} = \frac{9.10^{-3}}{0.599} = 15.10^{-3} = 1.5 \%$$

$$\frac{|\Delta x|}{x_{2,exp}} = \frac{9.10^{-3}}{0.401} = 22.10^{-3} = 2.2 \%$$

$$F_{obj} = 100 * 0.5 \left(\frac{|\Delta x|}{x_{1,exp}} + \frac{|\Delta x|}{x_{2,exp}} \right) = 1.9 \%$$

→ Les points sont conservés.

Dans les ajustements suivants, ont été rejetés les compositions de phase vapeur (y_1) supérieures à 0.99 et les compositions de phase liquide (x_1) inférieures à 0.01 et présentant pour les deux cas un écart supérieur à 45%.

Dans le but d'évaluer l'impact de Δh^M sur un bilan énergétique, il a été décidé d'adopter un critère de conversion de la différence $\Delta h^M = |h_{cal}^M - h_{exp}^M|$ en terme d'effet de température ΔT_h à travers l'équation :

$$\Delta T_h = \frac{\Delta h^M}{c_p} = \frac{\Delta h^M}{z_1 c_{p,pure1} + z_2 c_{p,pure2} + c_p^M} \quad (III.3)$$

où z_1, z_2 sont les fractions molaires des composés 1 et 2.

Comme expliqué dans [22], la quantité isobare et adiabatique ΔT_h indique l'erreur commise sur l'estimation de la température finale d'un système obtenu par mélange de deux composés purs.

Composé	Abréviation
Méthane	1
Ethane	2
Propane	3
Butane	4
Hexane	6
Octane	8
Décane	10
dodécane	12
hexadécane	16
Eicosane	20
octacosane	28
hexatriacontane	36
2,2,4-triméthylpentane (isooctane)	224m5
2,2-diméthylpropane (neopentane)	22m3
2-méthylpropane (isobutane)	2m3
Ethylène	a2
Propène	a3
Benzène	B
méthylbenzène (toluène)	mB
naphthalène	BB
1,3-diméthylbenzène (m-xylène)	13mB
1,4-diméthylbenzène (p-xylène)	14mB
1-méthyl-naphthalène	1mBB
Pyrène	pyr
cyclopentane	C5
cyclohexane	C6
Dioxyde de carbone	CO ₂
Azote	N ₂
Hydrogène	H ₂
Monoxyde de carbone	CO
Hélium	He
Argon	Ar

Tableau III-2 : Liste des 32 composés purs utilisés au cours de cette étude.

Systèmes binaires (1 ^{er} composé – 2 nd composé)	Echelle de température (K)	Echelle de pression (bar)	Echelle de x_1 (fraction molaire du 1 ^{er} composé liquide)	Echelle de y_1 (fraction molaire du 1 ^{er} composé en gaz)	Echelle d'enthalpie de mélange (J/mol)	Nombre de points de bulle (T, p, x)	Nombre de points de rosée (T, p, y)	Nombre de points critiques binaires (T_{cm}, p_{cm}, x_c)	Nombre de points d'enthalpies de mélange	Références
CO + 3	77,59-359,82	0,20-216,84	0,0051-0,9885	0,0992-0,9999	-	219	212	8	-	[23]–[28]
CO + 6	293,00-505,80	120,30-223,00	0,0207-0,5230	-	-	49	-	6	-	[29], [30]
CO + 8	463,15-533,15	6,69-68,95	0,0006-0,1667	0,0286-0,8543	-	83	83	-	-	[31], [32]
CO + 10	310,90-377,60	12,69-102,00	0,0222-0,1599	0,9530-0,9823	-	29	3	-	-	[23], [33]
CO + 12	344,30-410,90	6,90-87,50	0,0113-0,1493	-	-	26	-	-	-	[34]
CO + 16	301,00-511,70	31,37-54,34	0,0466-0,1090	0,9986-0,9999	-	44	24	-	-	[35]
CO + 20	323,20-573,15	10,02-83,80	0,0187-0,1614	-	-	35	-	-	-	[33], [36]
CO + 28	348,20-573,45	10,07-84,10	0,0227-0,1853	-	-	51	-	-	-	[33], [35], [36]
CO + 36	373,15-572,95	10,15-89,50	0,0257-0,2099	-	-	27	-	-	-	[33], [36]
CO + 1	90,67-185,93	0,15-49,64	0,0157-0,966	0,0305-0,9910	59,871-118,486	105	106	-	30	[25], [37]–[44]
CO + 2	100,00-273,15	2,29-117,21	0,0117-0,9536	0,3060-0,9999	-	55	52	-	-	[24], [26]
CO + B	323,20-533,15	10,05-104,56	0,0005-0,1190	0,0045-0,8377	-	139	118	-	-	[31], [32], [45]
CO + BB	373,20-423,20	47,90-227,90	0,0239-0,0984	-	-	17	-	-	-	[45]
CO + pyr	433,20	66,50-206,80	0,0247-0,0696	-	-	6	-	-	-	[45]
CO + C6	344,30-410,90	15,90-152,20	0,0166-0,1544	-	-	38	-	-	-	[46], [47]
CO + CO ₂	223,15-343,15	1,04-141,53	0,0028-0,4630	0,0730-0,8000	2,54-2,91	63	64	5	9	[48]–[52]
N ₂ + CO	68,09-348,16	0,19-33,52	0,0023-0,9320	0,0029-0,9500	-0,04-42,1	109	91	-	12	[41], [53]–[58]
CO + a2	233,73-343,16	1,00-90,28	0,0003-0,4180	0,0025-0,5995	2,9-3,9	83	83	-	4	[53], [59]
CO+ 14mB	313,15-473,15	50,70-304,00	0,0450-0,3250	0,9058-0,9999	-	30	29	-	-	[60]
CO + 13mB	353,00-433,00	3,71-23,54	0,0027-0,0180	0,4068-0,9713	-	40	25	-	-	[61], [62]
He + CO	77,35-128,15	6,90-138,00	0,0030-0,1673	0,2401-0,9885	-	56	42	-	-	[63], [64]
CO + Ar	83,80-137,10	0,79-37,77	0,0790-0,9380	0,1000-0,9470	49,3-98	27	16	-	9	[44], [56], [65]
H ₂ +CO	31,9-125	1,32-534	0,0084-0,663	9e-7 - 0,9901	-	241	251	8	-	[66]–[71]
He + 16	464,20-665,00	50,97-152,60	0,0450-0,2764	0,8152-0,9991	-	19	19	-	-	[72]
He + 4	153,15-273,15	4,91-39,24	0,00001-0,0112	0,7975-0,9983	-	50	35	-	-	[73]
He + 2m3	143,15-273,15	4,90-39,23	0,0001-0,0143	0,7330-0,9982	-	55	37	-	-	[73]
He + 1	90,30-290,00	0,12-10132,5	0,0001-0,7072	0,0331-0,9987	-	599	604	15	-	[74]–[80]
He + 2	113,15-300,00	1,01-201,84	0,00004-0,3894	0,0370-0,9999	14,9	125	116	-	1	[81]–[85]
He + B	323,15	15,40-65,15	-	0,9775-0,9948	-	-	8	-	-	[86]
He + 13mB	465,60-584,30	50,92-152,5	0,0225-0,1439	0,3932-0,9744	-	20	20	-	-	[87]
He + mB	423,50-545,60	50,63-152,3	0,0152-0,1022	0,4606-0,9756	-	20	20	-	-	[88]
He + 1mBB	464,30-704,70	50,63-152,8	0,0121-0,1257	0,5113-0,9983	-	20	20	-	-	[72]

Tableau III-3 : Liste des systèmes binaires étudiés, échelles des variables et références.

Systèmes binaires (1 ^{er} composé – 2 nd composé)	Echelle de température (K)	Echelle de pression (bar)	Echelle de x_1 (fraction molaire du 1 ^{er} composé liquide)	Echelle de y_1 (fraction molaire du 1 ^{er} composé en gaz)	Echelle d'enthalpie de mélange (J/mol)	Nombre de points de bulle (T, p, x)	Nombre de points de rosée (T, p, y)	Nombre de points critiques binaires (T_{cm}, p_{cm}, x_c)	Nombre de points d'enthalpies de mélange	Références
He + a3	175,00-254,98	23,11-121,51	0,0009-0,0226	0,8616-0,9977	-	44	30	-	-	[89]
He + CO ₂	181,04-304,23	9,93-202,24	0,0006-0,0604	0,0005-0,9971	-	71	177	-	-	[90]–[94]
He + N ₂	65,00-221,40	0,33-30300,00	0,0003-0,6938	0,0211-0,9931	-	903	893	6	-	[79], [95]–[101], [101]–[109]
He + a2	91,00-216,04	4,07-201,94	0,0004-0,0194	0,7711-0,9999	-	39	80	-	-	[83], [89]
He + H ₂	14,70-100,00	0,63-9170	0,0003-0,4455	0,0312-0,9865	-	578	561	10	-	[110]–[115], [115]–[117]
He + Ar	86,02-303,2	6,03-10481,06	0,0004-0,724	0,1070-0,9924	12,8-25	438	403	7	9	[64], [106], [108], [118]–[122]
Ar + 4	339,67-380,25	13,93-184,85	0,0210-0,5640	0,1960-0,8160	-	35	35	-	-	[123], [124]
Ar + 6	233,15-333,15	2,03-81,5	0,0003-0,1850	-	-	207	-	-	-	[125], [126]
Ar + 8	323,15-373,15	1,01-303,98	0,0024-0,4960	-	-	25	-	-	-	[127]
Ar + 224m5	323,15-373,15	1,01-253,31	0,0026-0,5100	-	-	28	-	-	-	[127]
Ar + 22m3	323,15-411,10	11,10-250,69	0,0249-0,6531	0,1260-0,9254	-	30	30	-	-	[123], [128]
Ar + 1	90,67-298,00	0,16-101,70	0,0105-0,9580	0,0170-0,9917	-2700-4729	196	139	-	309	[25], [37], [41], [44], [129]–[141]
Ar + 2	90,16-300,00	0,31-9,18	0,0620-0,9813	-	6,3-241,2	49	-	-	7	[81], [142]–[144]
Ar + B	283,15-333,15	15,20-77,40	0,0129-0,0678	0,9903-0,9990	-	79	15	-	-	[86], [126]
Ar + C5	366,50-410,40	22,38-309,67	0,0240-0,5480	0,5100-0,9230	-	24	24	-	-	[123]
N ₂ + Ar	77,61-298,00	0,79-128,68	0,0195-0,9970	0,0473-0,9983	-817-2234	507	474	-	210	[41], [57], [130], [135], [139], [142], [145]–[156]
Ar + CO ₂	233,32-299,21	15,20-140,34	0,0056-0,4117	0,0136-0,7458	-	66	70	-	-	[157], [158]
Ar + a3	74,30-150,00	0,03-47,07	0,0050-0,5	0,115-0,993	-	98*	36**	-	-	[159], [160]
H ₂ + Ar	83,09-293,00	5,07-514,30	0,0022-0,6246	0,1769-0,9836	20,6-1061	220	223	10	175	[122], [146], [152], [161]–[163]
TOTAL						6117	5268	75	775	

Tableau III-3 (suite) :Liste des systèmes binaires étudiés, échelles des variables et références.

*Phase riche en constituant 2

**Phase riche en constituant 1

2. Addition du groupe "He"

Pour tous les points expérimentaux de notre base de données et concernant l'hélium, la moyenne des écarts absolus sur la composition liquide est :

$$\overline{\Delta x_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{bulle}} (|x_{1,exp} - x_{1,cal}|)_i}{n_{bulle}} = 0.0333 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj, bulle}}{n_{bulle}} = 12.40\%$$

La moyenne des écarts absolus sur la composition en phase gazeuse est :

$$\overline{\Delta y_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{rosée}} (|y_{1,exp} - y_{1,cal}|)_i}{n_{rosée}} = 0.0259 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj, rosée}}{n_{rosée}} = 13.95\%$$

La moyenne des écarts absolus sur la composition critique est :

$$\overline{\Delta x_{c1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{crit}} (|x_{c1,exp} - x_{c1,cal}|)_i}{n_{crit}} = 0.0919 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj, comp. crit}}{n_{crit}} = 21.66\%$$

L'écart relatif moyen sur la pression critique est :

$$\overline{\Delta P_c} \% = \frac{F_{obj, press. crit}}{n_{crit}} = 42.30\%$$

L'écart relatif moyen sur les enthalpies de mélange est :

$$\overline{\Delta h^M} \% = \frac{F_{obj, enth. mélange}}{n_{enth. mélange}} = 11.61\%$$

La quantité ΔT_h calculée avec l'équation (III.3) est :

$$\Delta T_h = 0.096 \text{ K}$$

Tout les systèmes binaires étudiés contenant de l'hélium présentent des diagrammes de type III selon la classification de Van Konynenburg et Scott [164], [165]. Les diagrammes de phase prédits par le modèle E-PPR78 sont présentés sur les figures III-1 à III-9.

Les figures III-1 présentent les diagrammes de phase pour les systèmes He(1)+n-butane(2), He(1)+n-hexadécane(2) et He(1)+isobutane(2). Ces diagrammes sont prédits avec une bonne précision. Pour ces systèmes, la fonction objectif calculée est $F_{obj}=4.78\%$. Le paramètre d'interaction binaire s'étend de $k_{ij}=0.9319$ (figure III-1.a) à $k_{ij}=1.2474$ (figure III-1.b).

Les diagrammes de phase prédits pour le système He(1)+éthane(2) par le modèle E-PPR78 sont représentés sur la figure III-2.a. La fonction objectif totale pour ce système est $F_{obj}=8.04\%$, $F_{obj,rosée}=4.98\%$ pour les points de rosée et $F_{obj,bulle}=10.91\%$ pour les points de bulle. La valeur élevée de $F_{obj,bulle}$ s'explique par les très faibles valeurs des compositions x_i . En effet, lorsque les valeurs expérimentales et calculées sont très proches de 0 ou 1, une différence faible entre les deux conduit à une grande valeur de la fonction objectif en comparaison des fonctions objectif calculées sur d'autres parties du diagramme : l'écart absolu pour la composition en phase liquide vaut $\overline{\Delta x_i}=0.0028$ et l'écart absolu pour la composition en phase gazeuse est $\overline{\Delta y_i}=0.0113$. La figure III-2.b montre les prédictions pour les enthalpies de mélange à 300.00K et 1.01 bar. Un seul point expérimental a été trouvé dans la littérature, pour lequel la fonction objectif est $F_{obj}=7.97\%$. Pour la plupart des températures étudiées pour ce système, le paramètre d'interaction binaire a une valeur supérieure à 1. Cette valeur élevée n'est pas exceptionnelle pour des systèmes contenant de l'hélium, comme nous allons le voir pour d'autres systèmes binaires.

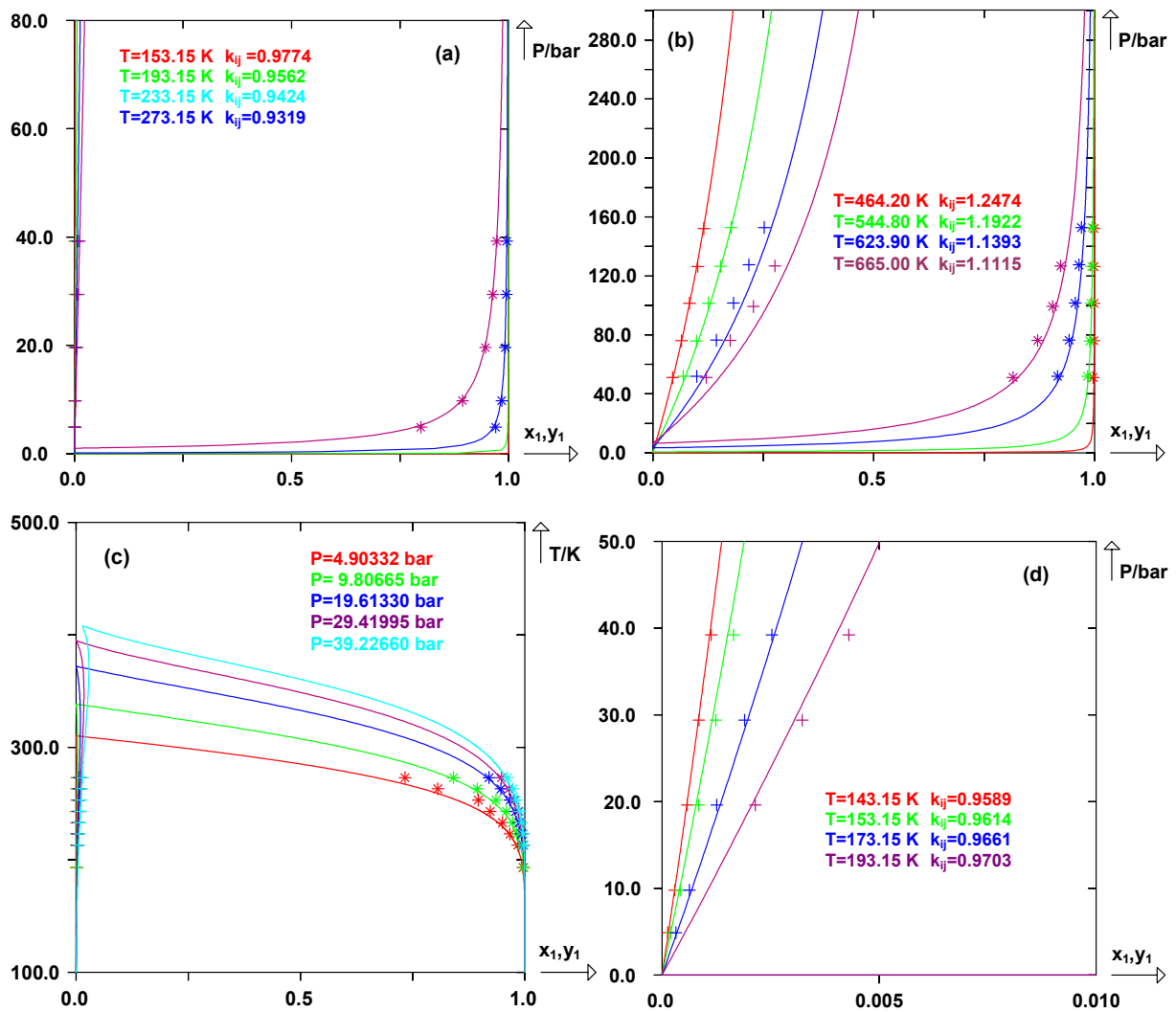


Figure III-1 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour les systèmes binaires contenant de l'He : (a) : He(1)+4(2), (b) : He(1)+16(2), (c) et (d) sont respectivement des diagrammes isobares et isothermes pour He(1)+isobutane(2). (+) : points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

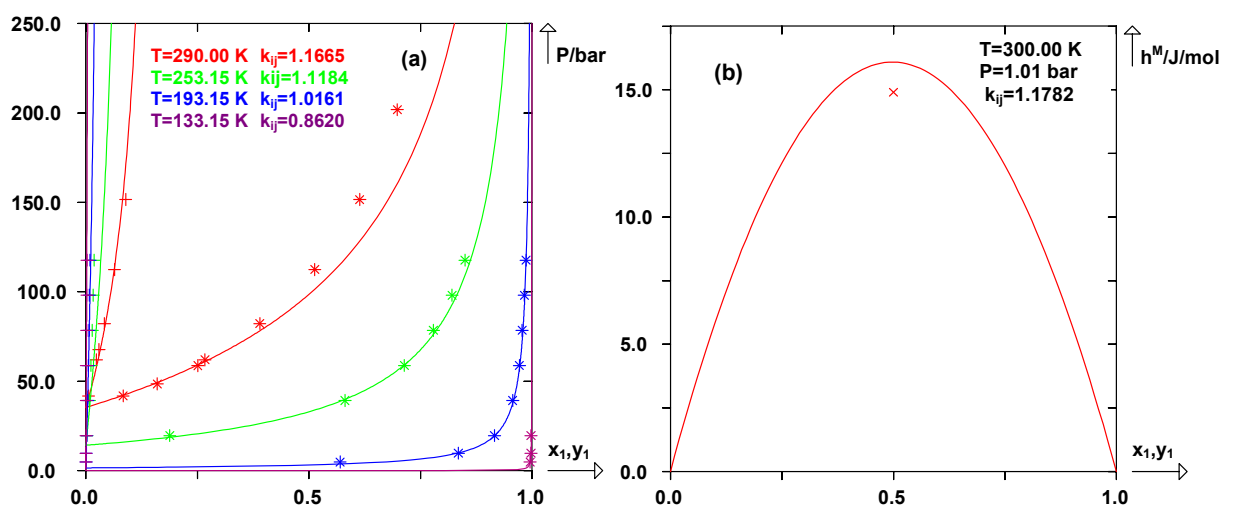


Figure III-2 : Diagrammes de phase et enthalpies de mélanges prédits avec le modèle E-PPR8 pour He(1)+2(2). (a) : Diagrammes de phase prédits à différentes températures. (+) : points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux. (b) : enthalpies de mélanges à $T=300.0\text{ K}$ et $P=1.01\text{ bar}$. (x) : point d'enthalpie de mélange expérimental.

Les figures III-3 montrent les diagrammes de phase obtenus pour 4 systèmes : He+1-méthyl-naphthalène (figure III-3.a), He(1)+1,3-diméthylbenzène(2) (figure III-3.b), He(1)+toluène(2) (figure III-3.c) et He(1)+propylène(2) (III-3.d). Ces diagrammes reproduisent les points expérimentaux avec une bonne précision : $F_{\text{obj}}=5.81\%$ pour He+1-méthyl-naphthalène, He(1)+1,3-diméthylbenzène(2) et He(1)+toluène(2), et pour He(1)+propylène(2) $F_{\text{obj}}=2.96\%$. Pour tous ces systèmes, la valeur du paramètre d'interaction binaire k_{ij} est supérieure à 1. On peut noter que la valeur la plus élevée pour k_{ij} obtenue dans l'ensemble de cette étude vaut $k_{ij}=1.5519$ pour le système He+1-méthyl-naphthalène à 704.7 K.

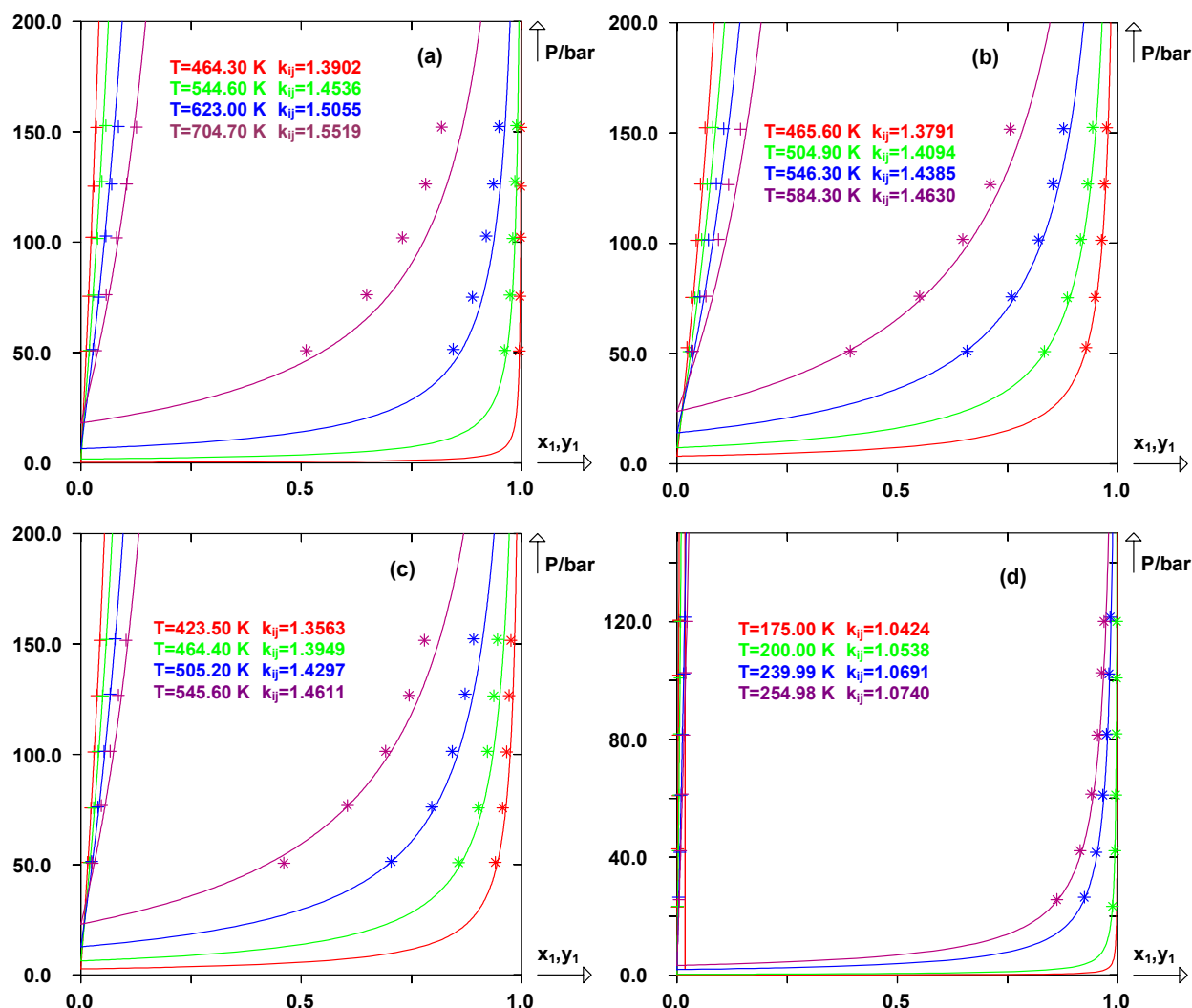


Figure III-3 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour différents systèmes contenant de l'hélium : (a) : He(1)+1mBB(2), (b) : He(1)+13mB(2), (c) : He(1)+mB(2), (d) : He(1)+a3(2). (+) : points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

La figure III-4 présente les diagrammes de phases pour deux systèmes : He(1)+CO₂(2) et He(1)+C₂H₄(2). Les fonctions objectif obtenues sont respectivement $F_{obj}=6.41\%$ et $F_{obj}=4.45\%$.

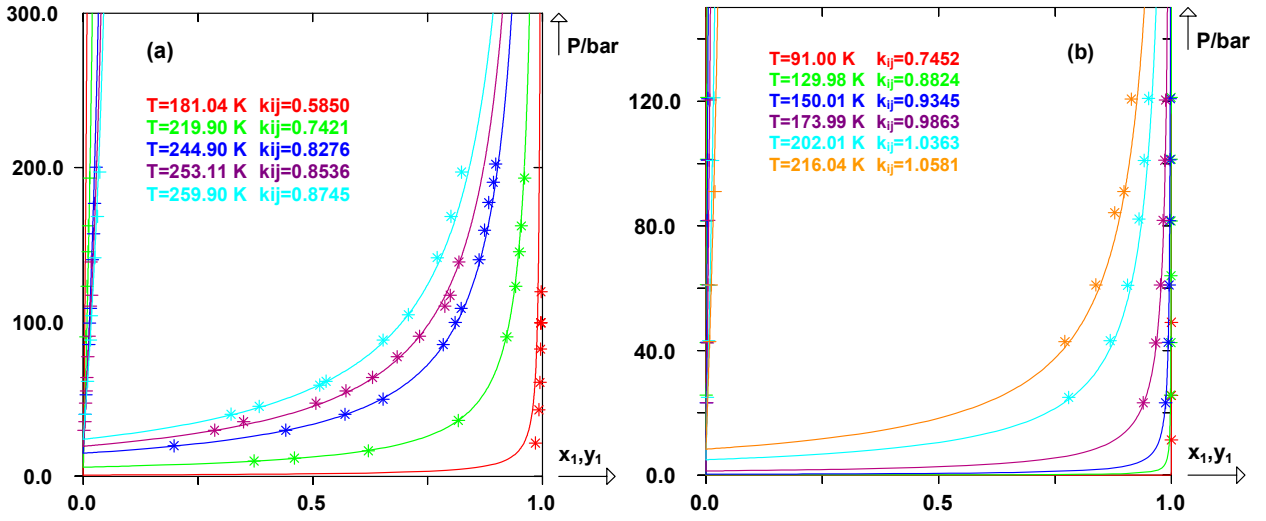


Figure III-4 : Diagrammes de phase prédits par le modèle E-PPR78 pour He(1)+CO₂(2) et He(1)+C₂H₄(2) à différentes températures. (a) : He(1)+CO₂(2) et (b) : He(1)+C₂H₄(2). (+) : points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

Les figures III-5 présentent les diagrammes de phase et les enthalpies de mélange prédites avec le modèle E-PPR78 pour le système He(1)+Ar(2). La fonction objectif globale est $F_{obj}=16.39\%$. La fonction objectif pour les points de bulle est $F_{obj,bulle}=14.68\%$ et pour les points de rosée $F_{obj,rosée}=18.36\%$. Les figures III-5.a, III-5.b et III-5.c montrent les diagrammes de phase à différentes températures. Comme il a été démontré dans des études précédentes [166], [167], la prédiction du lieu des points critique pour des diagrammes de type III en utilisant une équation d'état cubique est très difficile. En particulier, pour des systèmes binaires contenant un gaz léger permanent et un hydrocarbure, le diagramme expérimentalement déterminé au voisinage du point critique devient très plat (pour une large gamme de composition autour du point critique, la pente de la courbe de bulle et de la courbe de rosée est très faible). Un tel comportement est impossible à rendre compte en utilisant une équation d'état cubique, la pente des courbes de bulle et de rosée calculées au voisinage de la composition critique étant plus grande que celle déterminée par l'expérience. Cette caractéristique est visible sur la figure III-5.c. En dépit des différences entre les points critiques expérimentaux et les points calculés sur les diagrammes de phase, le lieu des points critiques représentés sur la figure III-5.d illustre que les points critiques sont qualitativement reproduits par le modèle E-PPR78. De plus, les diagrammes de phase à hautes pressions

montrent une faible précision dans la prédiction des courbes de bulle et de rosée. Différents tests avec plusieurs valeurs de k_{ij} n'ont pas permis d'avoir des résultats plus précis. La figure III-5.e représente les prédictions des enthalpies de mélange à 303.20 K et 10.1 bar. La fonction objectif est $F_{\text{obj,enth.mélange}}=12.02\%$ ($\Delta T_h=0.103\text{K}$).

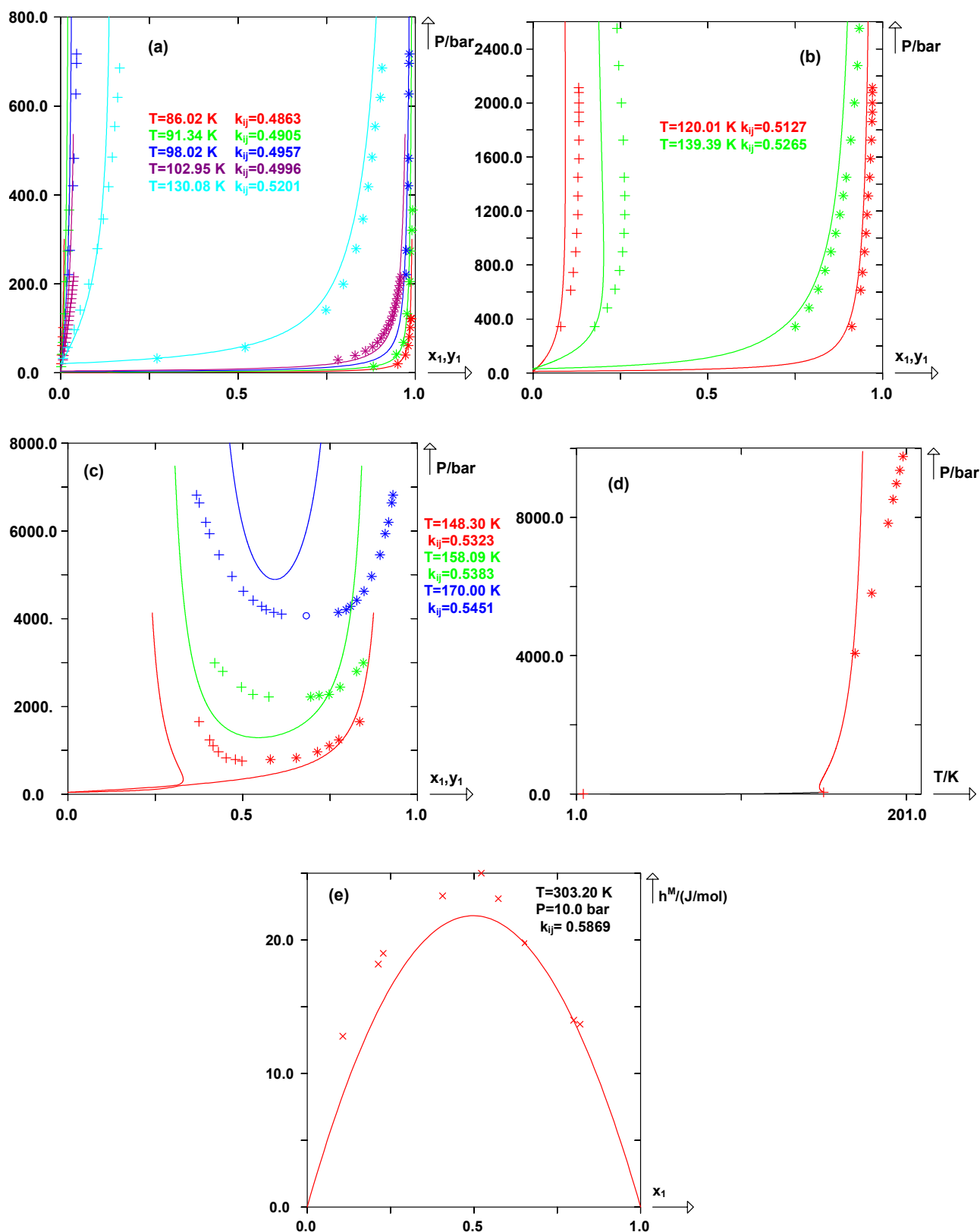


Figure III-5 : Diagrammes de phase et enthalpies de mélange prédits avec le modèle E-PPR78 pour He(1)+Ar(2). (a),(b) et (c) : diagrammes de phase obtenus à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.

(d) : Lieu des points critiques du système He(1)+Ar(2). (*) : Points critiques expérimentaux.

(e) : Enthalpies de mélange prédites avec le modèle E-PPR78. (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

Les figures III-6 montrent les diagrammes de phase prédits pour le système He(1)+N₂(2). La fonction objectif totale est $F_{\text{obj}}=14.77\%$. Pour les points de bulle, celle-ci vaut $F_{\text{obj,bulle}}=14.93\%$ ($\overline{\Delta x_1}=0.0489$), pour les points de rosée $F_{\text{obj,rosée}}=14.53\%$ ($\overline{\Delta y_1}=0.0286$), pour la composition critique $F_{\text{obj,comp.crit}}=28.13\%$ ($\overline{\Delta x_{c1}}=0.1068$) et pour la pression critique $F_{\text{obj,press.crit}}=50.91\%$ ($\overline{\Delta P_c}=2677.65$ bar). Les figures III-6.a à III-6.c montrent les diagrammes de phase calculés avec le modèle E-PPR78 pour différentes températures et pressions. La figure III-6.a montre une bonne concordance entre les points expérimentaux et les courbes calculées alors que la figure III-6.b illustre les difficultés pour le modèle E-PPR78 à prédire précisément la zone critique pour ce type de diagramme de phase. Cependant, la figure III-6.c montre des prédictions correctes des diagrammes de phase d'un point de vue qualitatif. La figure III-6.d présente des diagrammes de phase isobares. Le lieu des points critiques calculés pour ce système montre une bonne représentation qualitative avec les points expérimentaux (figure III-6.e).

Les figures III-7 montrent les diagrammes de phase obtenus pour le système He(1)+CH₄(2). Les points de bulle expérimentaux mesurés par Kharakhorin [74] ont été exclus des ajustements à cause de leur trop grande contradiction avec d'autres données de la littérature [77]. Pour ce système, la fonction objectif est $F_{\text{obj}}=17.86\%$. Pour les points de bulle, on a $F_{\text{obj,bulle}}=12.82\%$ ($\overline{\Delta x_1}=0.0435$), pour les points de rosée $F_{\text{obj,rosée}}=21.88\%$ ($\overline{\Delta y_1}=0.0347$), pour les compositions critiques $F_{\text{obj,comp.crit}}=25.70\%$ ($\overline{\Delta x_{c1}}=0.1144$) et pour les pressions critiques $F_{\text{obj,press.crit}}=53.56\%$ ($\overline{\Delta P_c}=1287.8$ bar). Les figures III-7.a à III-7.c montrent les diagrammes de phases obtenus à différentes températures. La figure III-7.d représente le lieu des points critiques dans le plan pression-température. Les points critiques sur l'ensemble des figures sont correctement prédits sur le plan qualitatif.

La figure III-8 montre les diagrammes de phase obtenus pour le système He(1)+CO(2). La fonction objectif est $F_{\text{obj}}=3.79\%$, montrant une bonne reproduction des données expérimentales par le modèle E-PPR78.

Les figures III-9 présentent les diagrammes de phase obtenus pour le système He(1)+H₂(2). La fonction objectif obtenue est $F_{\text{obj}}=10.82\%$. Les diagrammes de phase à 15.5 K et 23.52 K reproduisent bien les données expérimentales alors que le modèle E-PPR78 ne prédit pas de points critiques à 28.2 K et 29.0 K. Cependant, le point critique à 32.5 K est prédit avec une précision correcte (figure III-9.a). La figure III-9.b montre un diagramme à 38.88 K et à des pressions supérieures aux diagrammes précédents. Le modèle E-PPR78 ne reproduit pas avec

précision les points expérimentaux mais donne une bonne prédiction qualitative. Le lieu des points critiques représenté sur la figure III-9.c illustre le fait que le modèle prédit avec une bonne précision les points critiques proches du point critique de l'hydrogène pur et dévie ensuite des données expérimentales à des pressions supérieures.

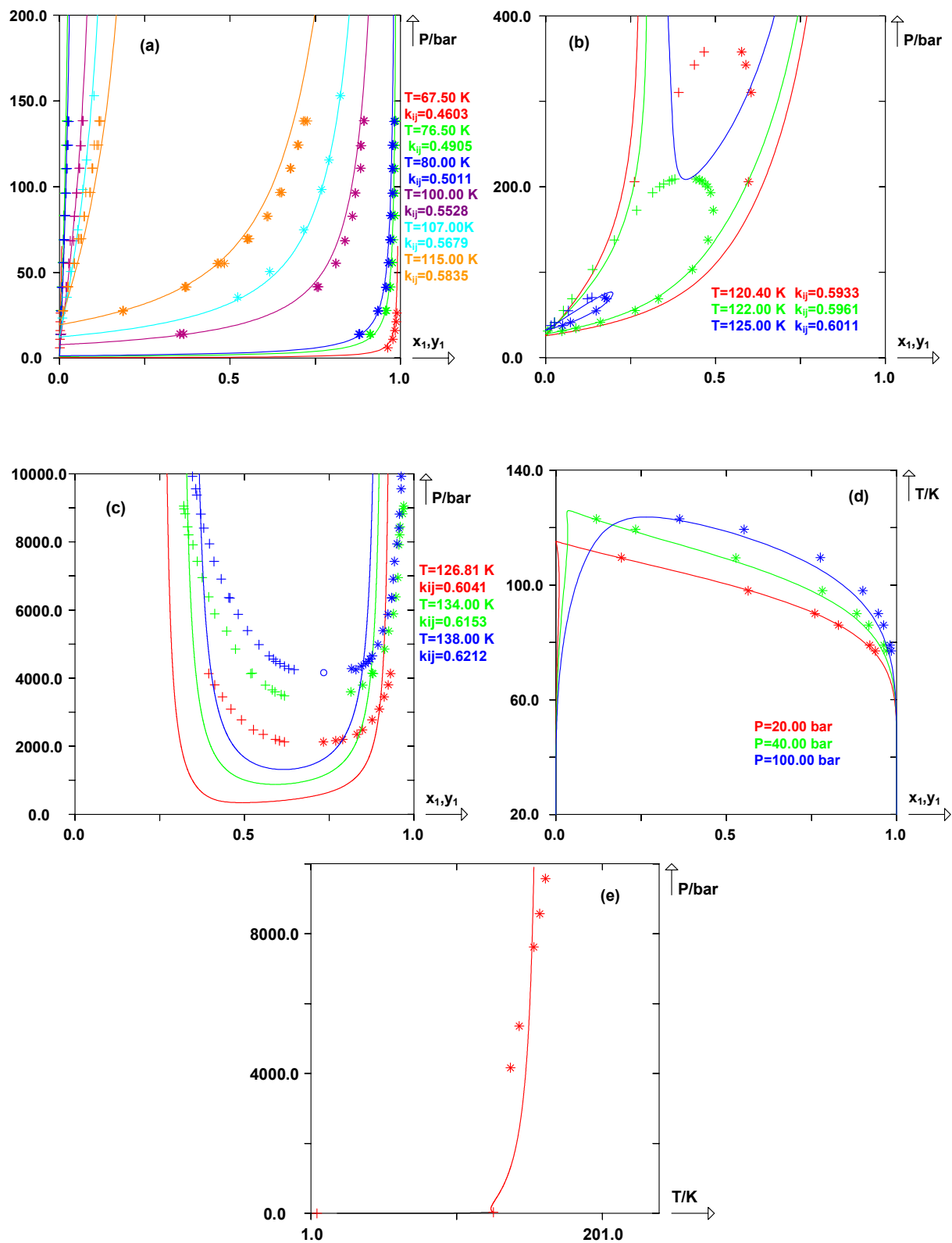


Figure III-6 : Diagrammes de phase prédits par le modèle E-PPR78 pour He(1)+N₂(2).

(a), (b),(c) : Diagrammes de phase isothermes, (d) : diagrammes de phase isobares. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.

(e) : Lieu des points critiques calculés pour ce système. (*) : Points critiques expérimentaux.

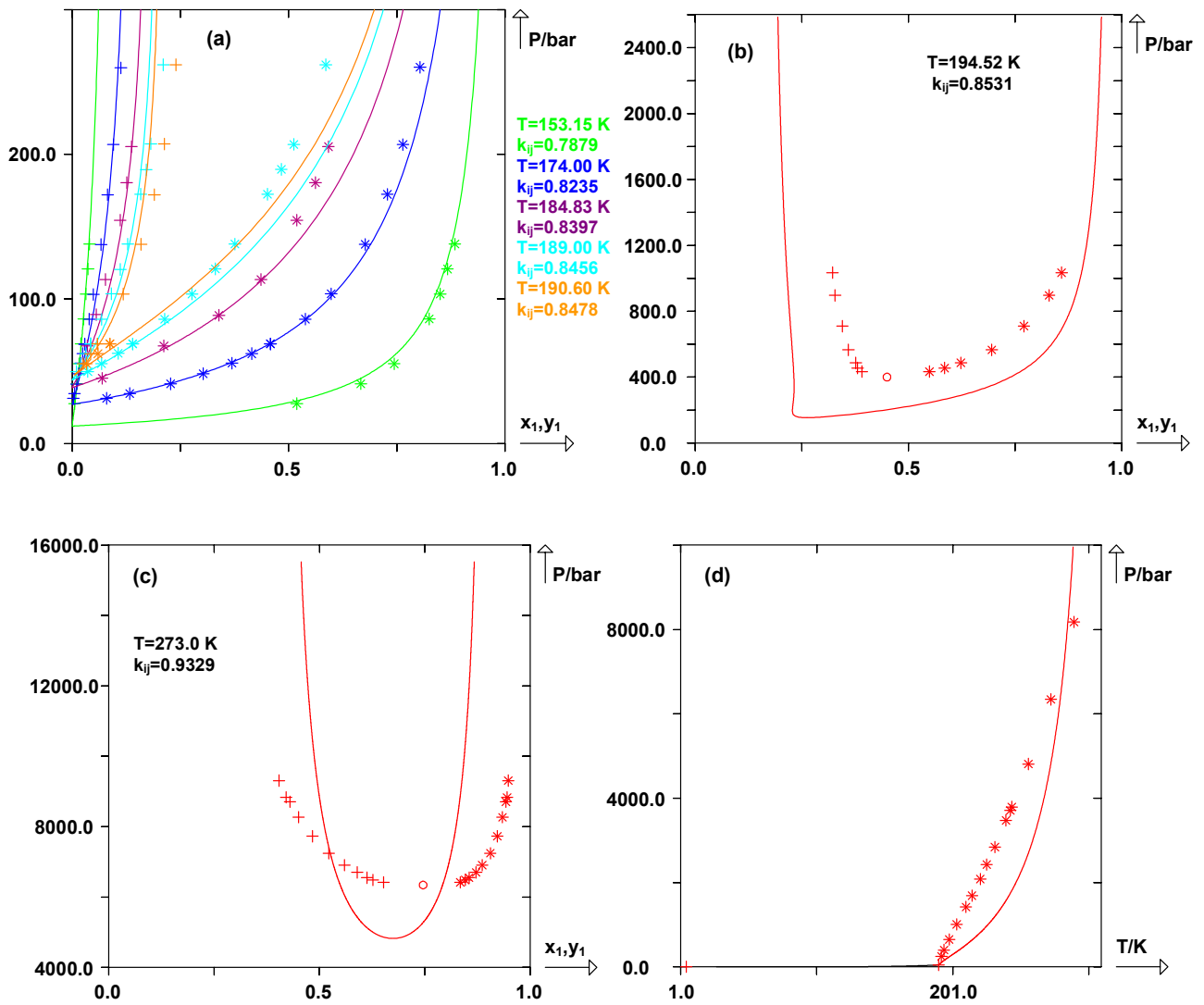


Figure III-7 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour He(1)+1(2).

(a), (b), (c) : Diagrammes de phases prédits à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.

(d) : Lieu des points critiques dans le plan pression-température. (*) : Points critiques expérimentaux.

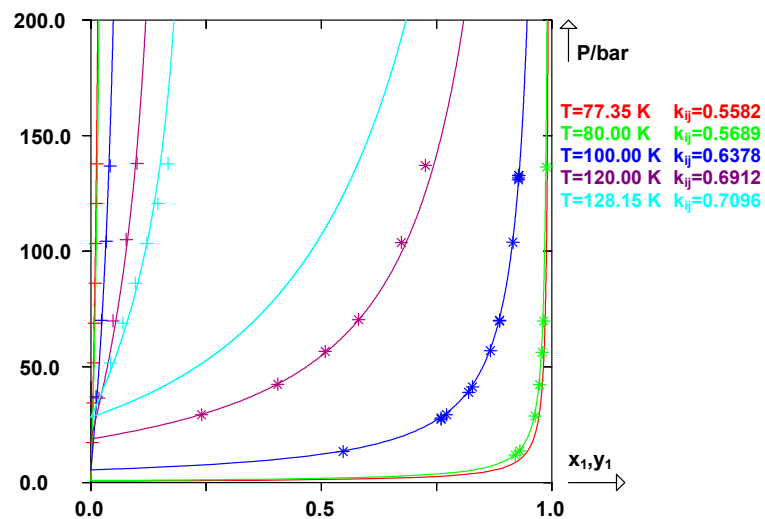


Figure III-8 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour le système He(1)+CO(2) à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

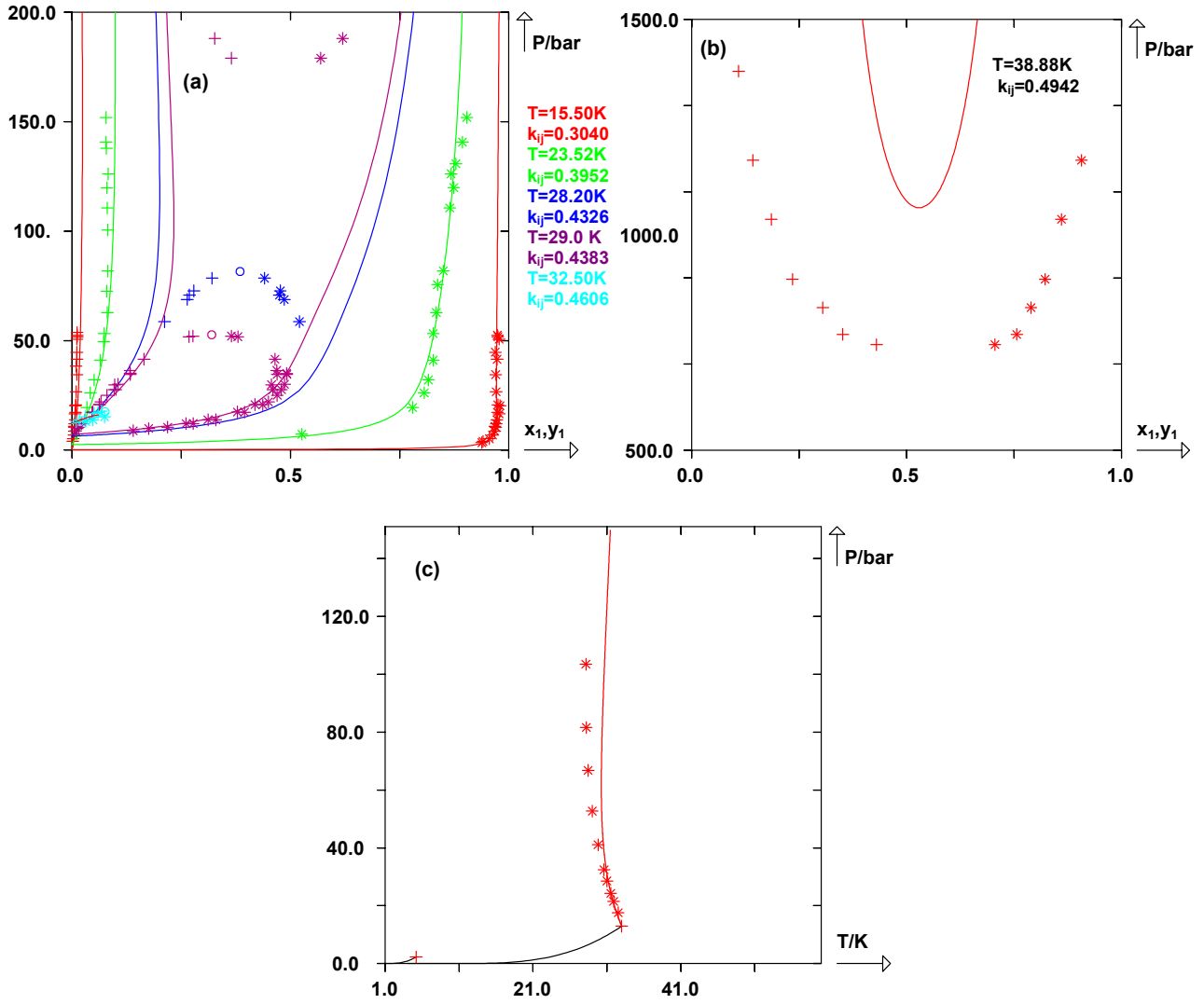


Figure III-9 : (a),(b) : Diagrammes de phase pour le système He(1)+H₂(2) prédits par le modèle E-PPR78 à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.

(c) : Diagramme pression-température calculé par le modèle. (*) : Points critiques expérimentaux.

3. Addition du groupe "CO"

Pour tous les points expérimentaux collectés dans notre base de données concernant le monoxyde de carbone, l'écart absolu moyen sur la composition de la phase liquide est :

$$\overline{\Delta x_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{bulle}} (|x_{1,exp} - x_{1,cal}|)_i}{n_{bulle}} = 0.0197$$

De plus, $\frac{F_{obj, bulle}}{n_{bulle}} = 12.69\%$

L'écart absolu moyen sur la composition de la phase gazeuse est :

$$\overline{\Delta y_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{rosée}} (|y_{1,exp} - y_{1,cal}|)_i}{n_{rosée}} = 0.0157 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj,rosée}}{n_{rosée}} = 7.67\%$$

L'écart absolu moyen sur la composition critique est :

$$\overline{\Delta x_{c1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{crit}} (|x_{c1,exp} - x_{c1,cal}|)_i}{n_{crit}} = 0.0247 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj,comp.crit}}{n_{crit}} = 23.75\%$$

L'écart relatif moyen sur la pression critique est :

$$\overline{\Delta P_c} \% = \frac{F_{obj,press.crit}}{n_{crit}} = 12.44\%$$

L'écart relatif moyen sur les enthalpies de mélange est :

$$\overline{\Delta h^M} \% = \frac{F_{obj,enth.mélange}}{n_{enth.mélange}} = 21.52\%$$

La quantité ΔT_h calculée avec l'équation (III.3) est :

$$\Delta T_h = 0.227 \text{ K}$$

Les figures III-10 présentent les diagrammes de phases prédits par le modèle E-PPR78 pour des systèmes contenant du monoxyde de carbone et des alcanes linéaires : CO(1)+n-propane(2), CO(1)+n-hexane(2), CO(1)+n-octane(2), CO(1)+n-décane(2), CO(1)+n-dodécane(2), CO(1)+n-eicosane(2) et CO(1)+n-hexatriacontane(2). La fonction objectif globale pour ces systèmes est $F_{obj}=9.46\%$, pour les points de bulle $F_{obj,bulle}=9.56\%$, pour les points de rosée $F_{obj,rosée}=7.16\%$, pour les compositions critiques $F_{obj,comp.crit}=42.37\%$ et pour les pressions critiques $F_{obj,press.crit}=19.41\%$. Tous ces diagrammes sont de type III. La figure III-10.a (CO(1)+n-propane(2) à 130.0 K) illustre l'équilibre triphasique qui peut être observé sur certains systèmes correspondant à ce type de diagramme. La figure III-10.b montre les diagrammes de phase pour le système CO(1)+n-propane(2) à des températures supérieures. Les points de bulle et de rosée expérimentaux sont bien reproduits, cependant on note une perte de précisions aux alentours du point critique. Les figures III-10.c à III-10.h représentent

les diagrammes de phase prédits par le modèle E-PPR78 pour les systèmes CO(1)+n-hexane(2), CO(1)+n-octane(2), CO(1)+n-décane(2), CO(1)+n-dodécane(2), CO(1)+n-eicosane(2) et CO(1)+n-hexatriacontane(2). Pour ces systèmes, le paramètre d'interaction binaire k_{ij} calculé avec le modèle est positif et ne dépasse pas $k_{ij} = 0.2271$ pour CO(1)+n-hexatriacontane(2) (figure III-10.h). La figure III-11.a montre les lieux des points critiques calculés pour ces systèmes. Alors que la fonction objectif pour la composition critique est élevée, le modèle E-PPR78 prédit correctement les points critiques expérimentaux comme on peut le voir pour CO(1)-n-propane(2) et CO(1)-n-hexane(2) ($\overline{\Delta x_{c,l}} = 0.0371$ et $\overline{\Delta P_c} = 15.9$ bar). Comme il a été vu dans le premier chapitre consacré à la classification de Van Konynenburg et Scott, les diagrammes de phase de type III sont caractérisés par deux lieux des points critiques, ainsi que par une ligne d'équilibre liquide-liquide-vapeur. Dans les systèmes contenant CO(1)+n-propane(2) et CO(1)+n-hexane(2), toutes ces caractéristiques sont prédites par le modèle E-PPR78 (voir la figure III-11.b pour le système CO(1)+n-propane(2)). Selon le modèle, la ligne d'équilibre triphasique rétrécit à mesure que le nombre de carbones dans l'alcane augmente jusqu'à disparaître complètement. Pour CO(1)+n-octane(2), le modèle E-PPR78 prédit un lieu des points critiques attaché au point critique du composé le plus léger tellement petit qu'il n'est plus graphiquement représenté. De plus, la ligne d'équilibre triphasique n'est plus prédite. Pour les systèmes contenant du CO et des alcanes plus lourds que l'octane, ce lieu des points critiques disparaît.

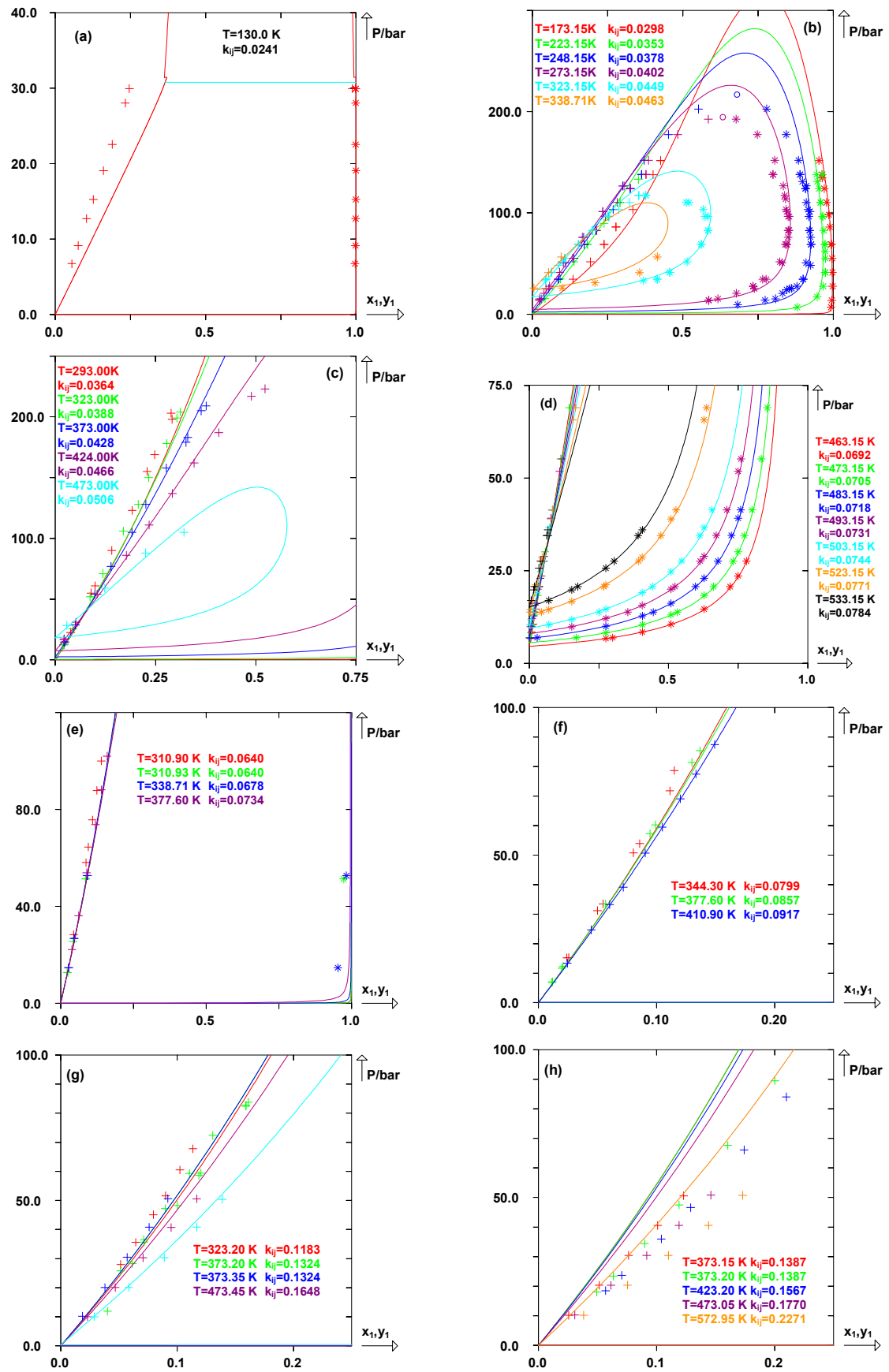


Figure III-10 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour différents systèmes contenant du CO : (a) CO(1)+3(2) à 130.0 K, (b) CO(1)+3(2) à différentes températures, (c) CO(1)+6(2), (d) CO(1)+8(2), (e) CO(1)+10(2), (f) CO(1)+12(2), (g) CO(1)+20(2), (h) CO(1)+36(2). (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.

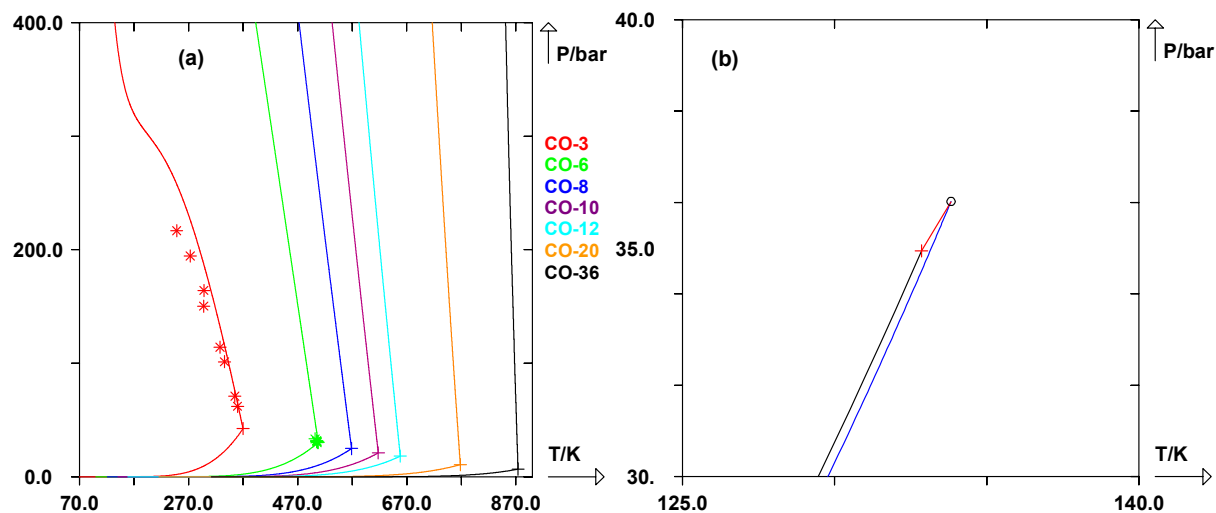


Figure III-11 : Représentations des lieux des points critiques des systèmes contenant du CO et des alcanes linéaires.

(a) : Lieu des points critiques pour des systèmes contenant CO(1)+n-alcanes(2),

(b) : Zoom sur le lieu des points critiques du monoxyde de carbone pour CO(1)+3(2). Ligne noire : courbe de pression de vapeur saturante, ligne bleue : ligne triphasique.

(+) : Points critiques du composé pur, (*) : points critiques expérimentaux.

Les figures III-12 présentent les diagrammes de phases prédits pour les systèmes CO(1)+benzène(2) et CO(1)+naphtalène(2). La fonction objectif calculée est $F_{obj}=1.96\%$. Les points de bulle et de rosée expérimentaux sont correctement calculés par le modèle, les diagrammes appartiennent au type III.

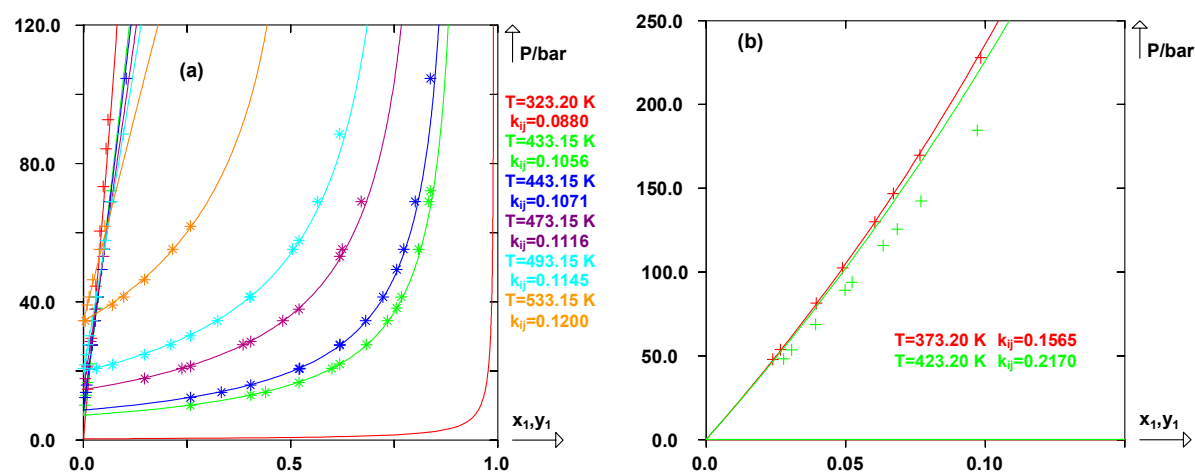


Figure III-12 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour CO(1)+benzène(2) et CO(1)+naphtalène(2) à différentes températures. (a) CO(1)+ benzène(2), (b) CO(1)+ naphtalène(2).

(+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

Les figures III-13 montrent les diagrammes de phase et les enthalpies de mélange pour le système CO(1)+méthane(2) prédits par le modèle E-PPR78. Les prédictions sont en accord avec les points expérimentaux. La fonction objectif totale est $F_{\text{obj}}=4.48\%$ et la fonction objectif pour les enthalpies de mélange est $F_{\text{obj,enth.mélange}}=6.57\%$ ($\Delta T_h=0.113\text{K}$). Les diagrammes obtenus sont de type I. Pour la totalité des ajustements réalisés, le paramètre d'interaction binaire est assez faible : $k_{ij}<0.02$. Dans la plupart des systèmes binaires contenant du méthane étudié avec le modèle E-PPR78, le paramètre d'interaction à une valeur faible (voir [167]–[172]). De plus, les courbes de bulle de la figure III-13.a proches d'une droite révèlent un comportement de la phase liquide proche de celui d'une solution idéale.

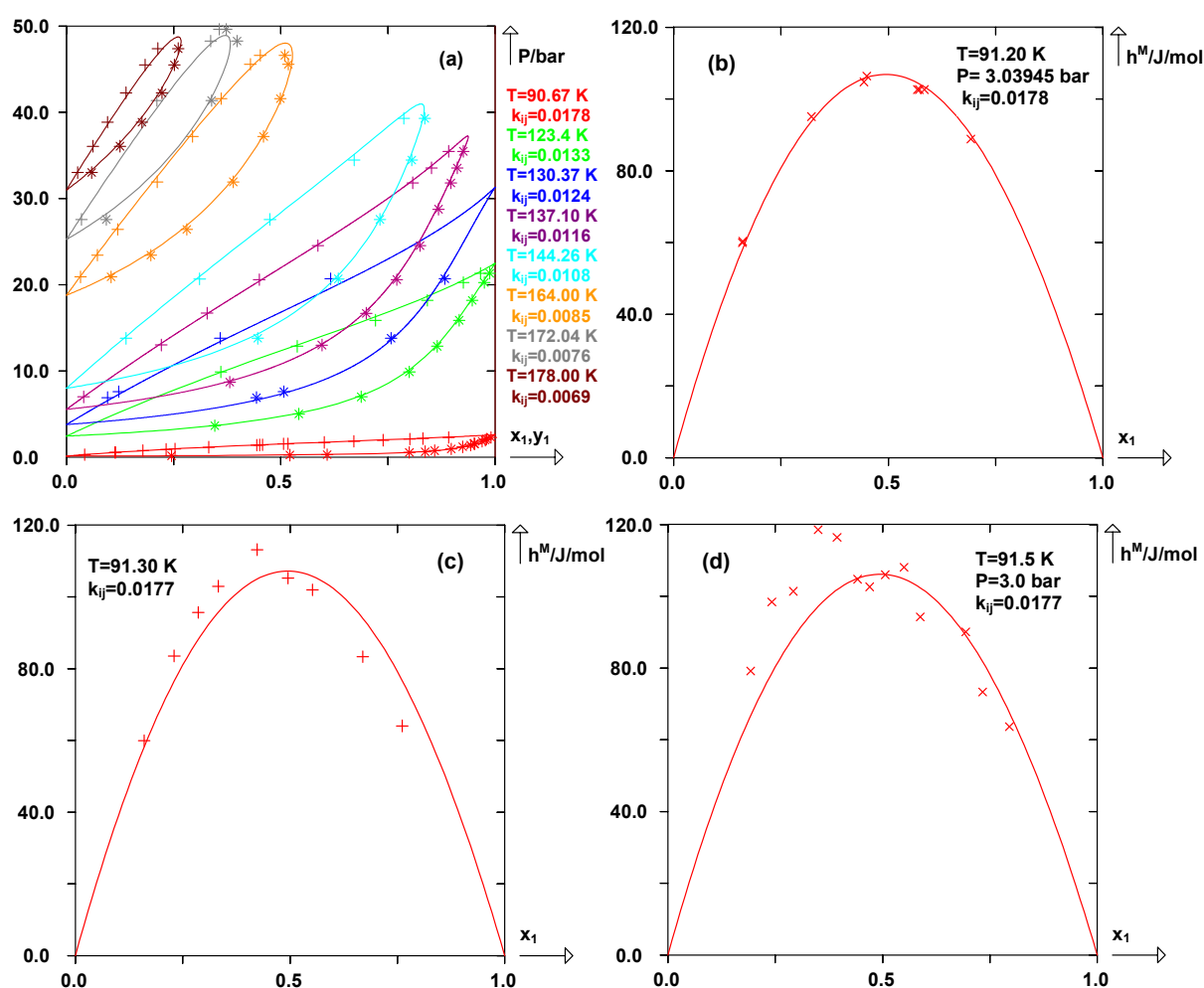


Figure III-13 : Diagrammes de phase et enthalpies de mélange prédits avec le modèle E-PPR78 pour le système CO(1)+CH₄(2).

(a) Diagrammes de phase à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

(b), (c), (d) : Enthalpies de mélanges calculées. (+), (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

Les figures III-14 montrent les diagrammes de phase calculés pour le système CO(1)+éthane(2). Ces diagrammes sont de type IV selon la classification de Van Konynenburg et Scott. La fonction objectif totale est $F_{obj}=14.27\%$. Pour les points de bulle, celle-ci est de $F_{obj,bulle}=16.34\%$ ($\overline{\Delta x_1}=0.0471$), et pour les points de rosée $F_{obj,rosée}=11.99\%$ ($\overline{\Delta y_1}=0.0089$).

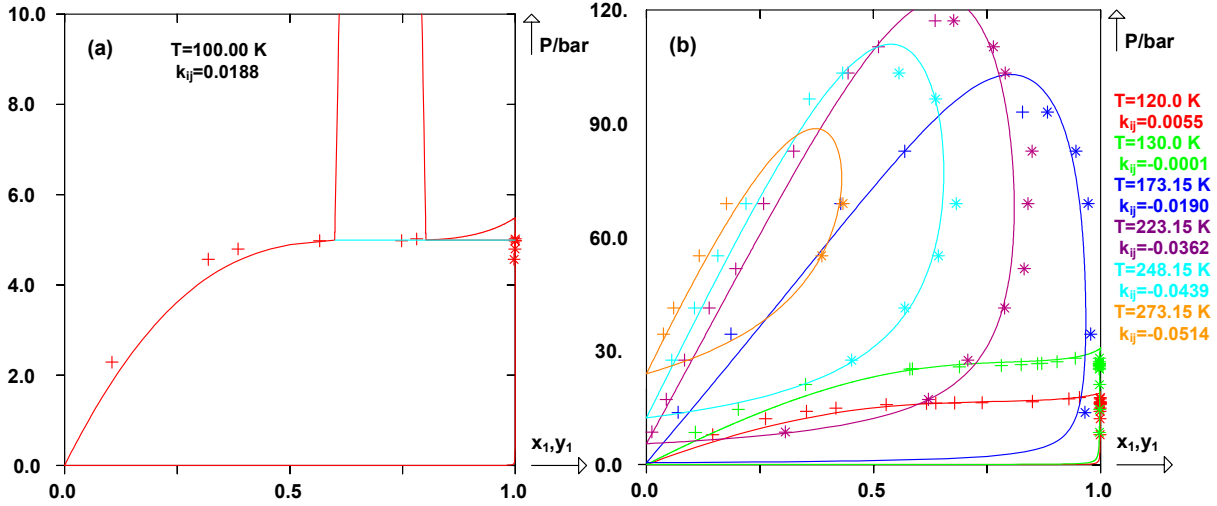


Figure III-14 : Diagrammes de phases prédits avec le modèle E-PPR78 pour le système CO(1)+2(2). (a) Diagramme isotherme à 100.00 K avec une ligne d'équilibre triphasique. (b) Isothermes à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

Les figures III-15 présentent les diagrammes de phase calculés pour le système CO(1)+CO₂(2). La fonction objectif totale est $F_{obj}=6.94\%$, la fonction objectif pour les enthalpies de mélange est $F_{obj,enth.mélange}=17.86\%$ ($\Delta T_h=0.014\text{K}$). Les figures III-15.a et III-15.b montrent des diagrammes de phase de type III. Bien que les points de bulle et de rosée soient correctement prédits par le modèle E-PPR78, la précision dans le calcul des lieux des points critiques est plus faible en comparaison des points critiques expérimentaux (figure III-15.b). Les prédictions des enthalpies de mélange (III-15.c à III-15.e) conduisent à une fonction objectif élevée en dépit d'une faible valeur pour le paramètre ΔT_h .

Les figures III-16 montrent les diagrammes de phase pour deux systèmes : CO(1)+13mB(2) (figure III-16.a) et CO(1)+14mB(2) (figure III-16.b). La fonction objectif totale est de $F_{obj}=14.23\%$, la fonction objectif pour les points de bulle est $F_{obj,bulle}=8.22\%$ et pour les points de rosée $F_{obj,rosée}=25.03\%$. Bien que la fonction objectif pour les points de rosée soit particulièrement élevée, les courbes calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. Ce point se confirme par le faible écart moyen en valeurs absolue : $\overline{\Delta y_1}=0.0289$.

Les figures III-17 présentent les diagrammes de phase pour le système $\text{H}_2(1)+\text{CO}(2)$. La fonction objectif totale est $F_{\text{obj}}=10.15\%$. Les points de bulle et de rosée sont correctement reproduits par le modèle avec $F_{\text{obj,bulle}}=10.77\%$ et $F_{\text{obj,rosée}}=10.02\%$ (figure III-17.a). Les points critiques sont également bien représentés, $F_{\text{obj,comp.crit}}=2.1\%$ et $F_{\text{obj,press.crit}}=3.4\%$ (figures III-17.a et III-17.b).

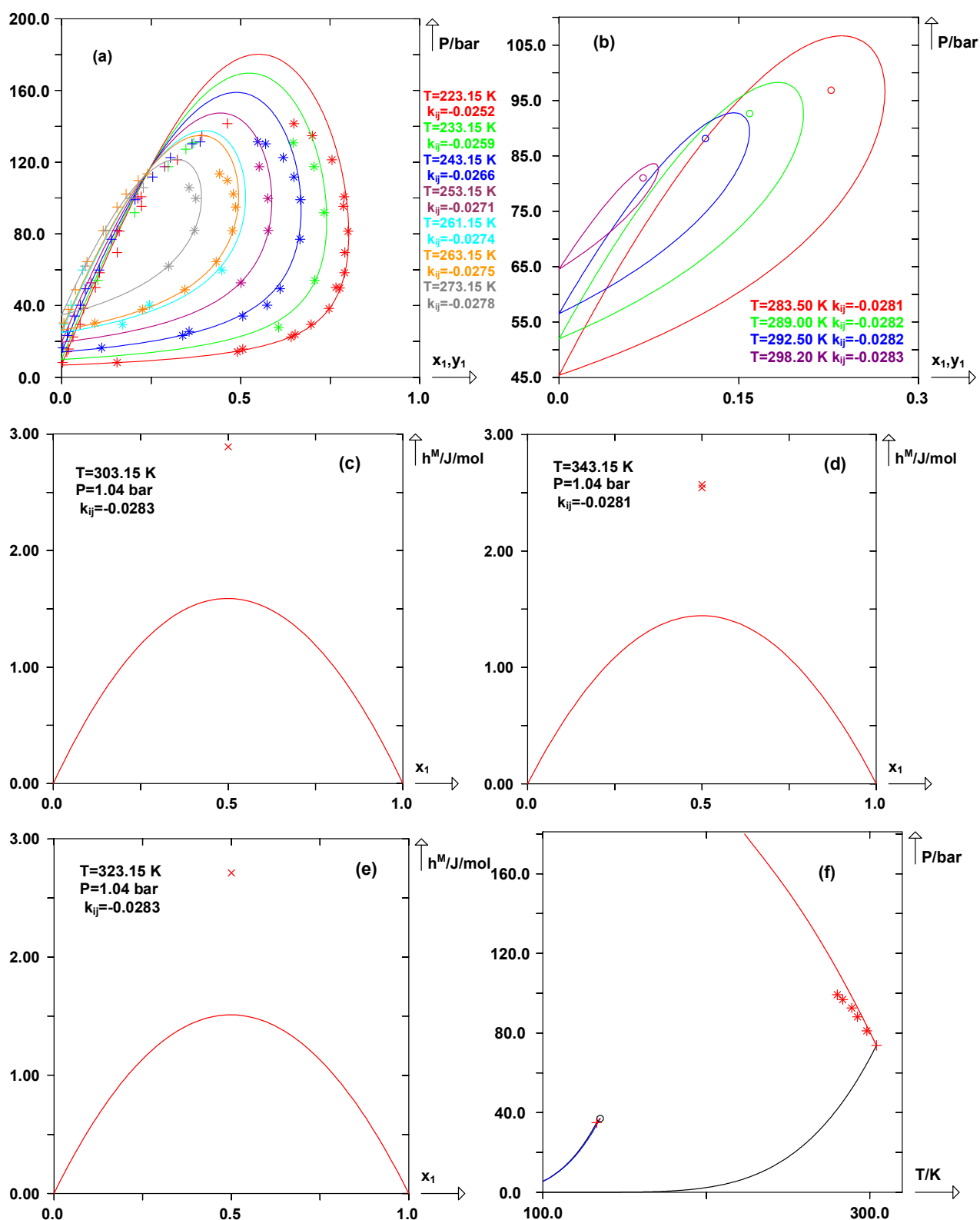


Figure III-15 : Diagrammes de phase prédits par le modèle E-PPR78 pour le système CO(1)+CO₂(2).
 (a),(b) : diagrammes de phase à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.
 (c),(d),(e) : Calcul d'enthalpies de mélange à 1.04 bar. (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.
 (f) : Diagramme pression-température montrant le lieu des points critiques. (*) : Points critiques expérimentaux.

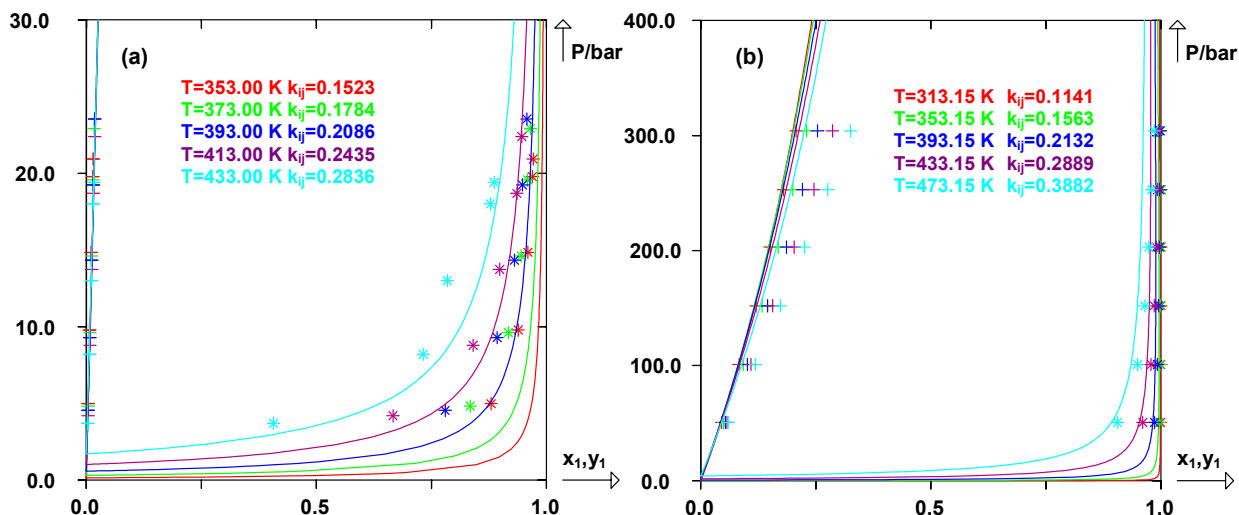


Figure III-16 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour (a) CO(1)+13mB(2) et (b) CO(1)+14mB(2) à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

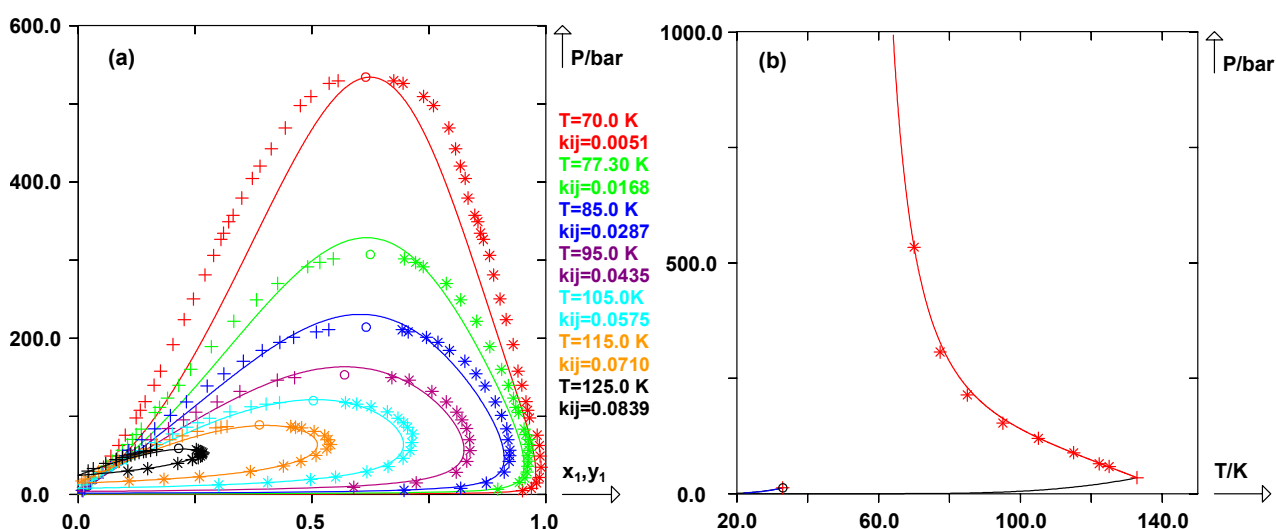


Figure III-17 : Diagrammes de phase prédits pour le système $H_2(1)+CO(2)$ avec le modèle E-PPR78.

(a) : Diagramme de phase isotherme à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (O) : points critiques.

(b) : Lieu des points critiques dans le diagramme pression-température. (*) : Points critiques expérimentaux.

Les figures III-18 présentent les diagrammes de phase (III-18.a et III-18.b) ainsi que les enthalpies de mélange (III-18.c, III-18.d, III-18.e et III-18.f) prédits par le modèle E-PPR78 pour le système $N_2(1)+CO(2)$. Les diagrammes de phase montrent des courbes de bulle relativement proches de la linéarité, ce qui indique que le système a un comportement qui se rapproche de celui d'un système idéal. Cette caractéristique n'est pas une surprise, étant donné que le CO et le N_2 ont des températures critiques, pressions critiques et facteur acentriques

très proches. On peut noter également qu'à ces températures, le paramètre d'interaction binaire k_{ij} est très proche de 0. La fonction objectif totale est $F_{\text{obj}}=13.19\%$. Pour les courbes de bulle et de rosée, on a respectivement $F_{\text{obj},\text{bulle}}=7.44\%$ et $F_{\text{obj},\text{rosée}}=10.06\%$, et pour les enthalpies de mélange $F_{\text{obj},\text{enth.mélange}}=78.77\%$ ($\Delta T_h=0.846\text{K}$). L'écart entre les points d'enthalpie de mélange expérimentaux et la courbe calculée à basse température est assez important (figure III-18.c à 83.82 K), ce qui n'est pas le cas pour des températures supérieures à 300 K (figures III-18.d, III-18.e et III-18.f). La différence du nombre de points expérimentaux entre ces deux situations explique la valeur élevée de la fonction objectif pour ces données.

Les figures III-19 présentent les diagrammes de phase et les enthalpies de mélanges calculées pour le système CO(1)+Ar(2). La fonction objectif totale est de $F_{\text{obj}}=6.06\%$, et la fonction objectif pour les enthalpies de mélanges est $F_{\text{obj},\text{enth.mélange}}=5.39\%$ ($\Delta T_h=0.092\text{K}$). Comme précédemment, le paramètre d'interaction binaire k_{ij} est proche de 0 et la phase liquide a un comportement proche de l'idéalité, en particulier à 123.40 K et 137.10 K (figure III-19.a). A plus basse température (83.82K, figure III-19.b), la phase liquide dévie légèrement de l'idéalité.

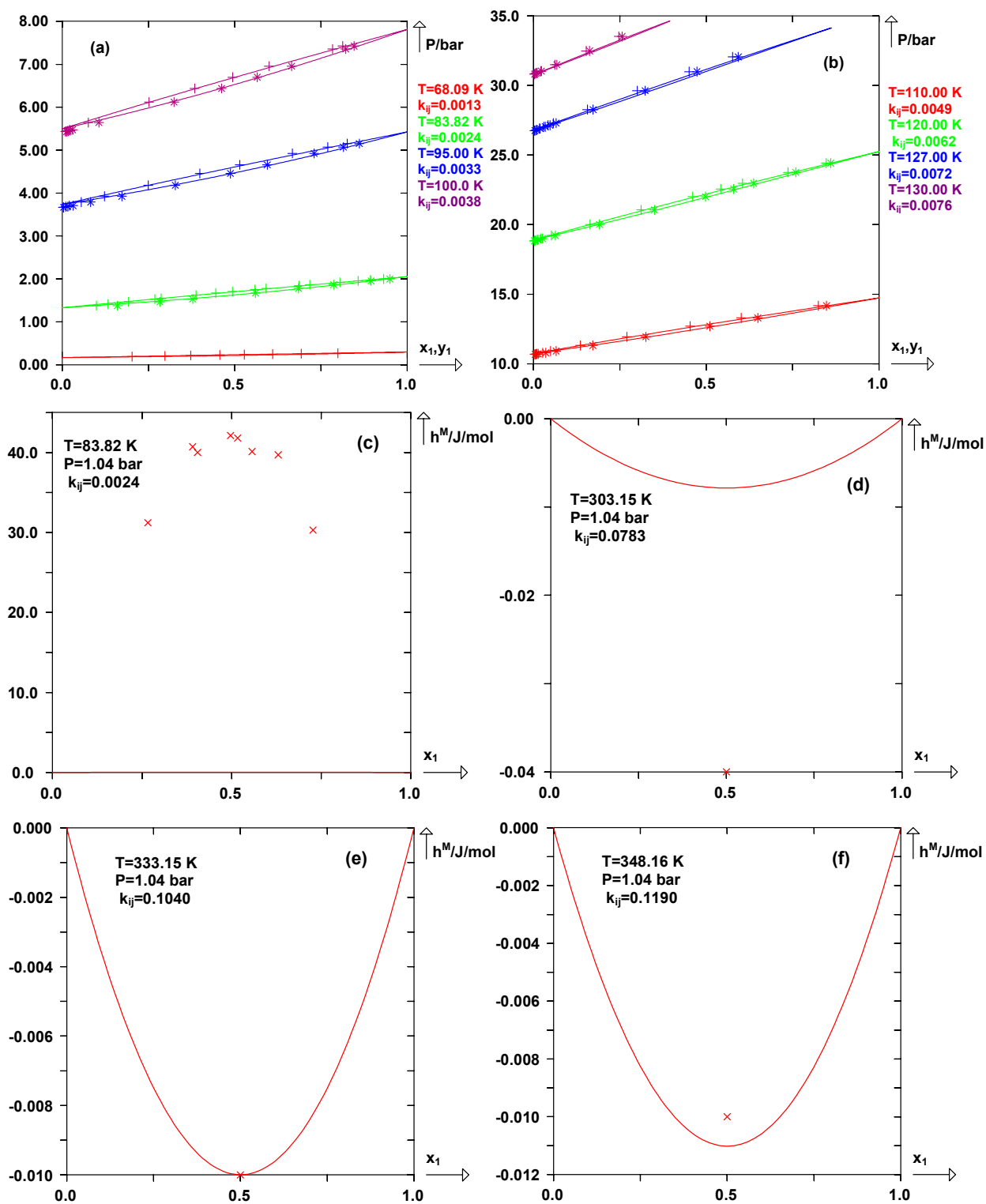


Figure III-18 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour le système $N_2(1)+CO(2)$. (a),(b) : Diagrammes de phase à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.(c), (d), (e), (f) : Enthalpies de mélange à $P=1.04\text{ bar}$ pour différentes températures. (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

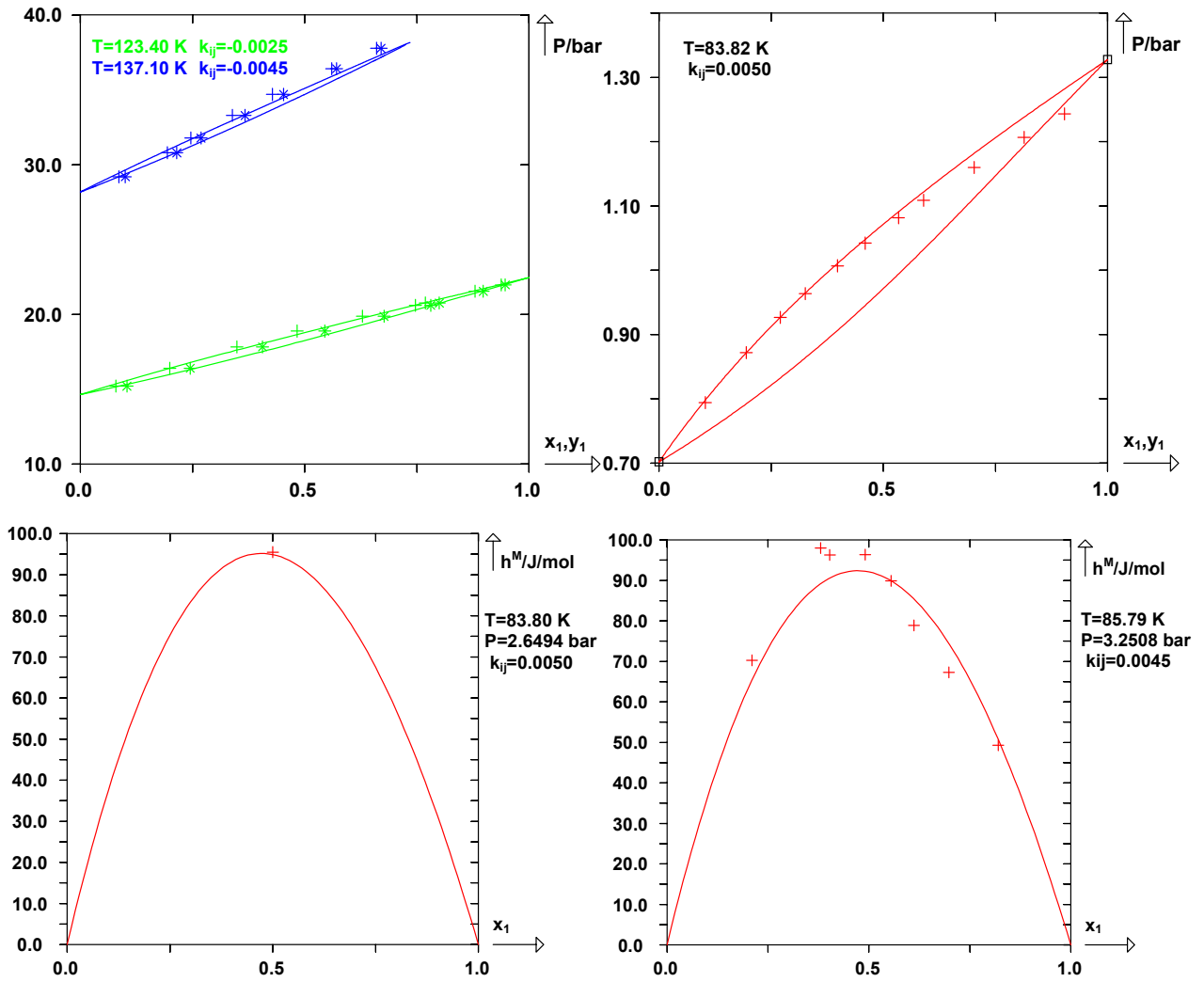


Figure III-19 : Diagrammes de phase prédits par le modèle E-PPR78 pour le système CO(1)+Ar(2).
(a),(b) : Diagrammes de phase à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.
(c),(d) : Enthalpies de mélange à différentes températures et pressions. (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

4. Addition du groupe "Ar"

Pour tous les points de données collectés dans notre base de données concernant l'argon, la moyenne des écarts absolus sur la composition de la phase liquide en valeur absolue est :

$$\overline{\Delta x_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{bulle}} (|x_{1,exp} - x_{1,cal}|)_i}{n_{bulle}} = 0.0159 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj, bulle}}{n_{bulle}} = 8.37\%$$

La moyenne des écarts absolus sur la composition de la phase gazeuse est :

$$\overline{\Delta y_1} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{rosée}} (|y_{1,exp} - y_{1,cal}|)_i}{n_{rosée}} = 0.0204 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj,rosée}}{n_{rosée}} = 12.16\%$$

La moyenne des écarts absolus sur la composition critique est :

$$\overline{\Delta x_{c1}} = \frac{\sum_{i=1}^{n_{crit}} (|x_{c1,exp} - x_{c1,cal}|)_i}{n_{crit}} = 0.0271 \quad \text{De plus, } \frac{F_{obj,comp.crit}}{n_{crit}} = 5.68\%$$

L'écart relatif moyen sur la pression critique est :

$$\overline{\Delta P_c} \% = \frac{F_{obj,press.crit}}{n_{crit}} = 1.192\%$$

L'écart relatif moyen sur les enthalpies de mélange est :

$$\overline{\Delta h^M} \% = \frac{F_{obj,enth.mélange}}{n_{enth.mélange}} = 54.28\%$$

La quantité ΔT_h calculée avec l'équation (III.3) est :

$$\Delta T_h = 1.072 \text{ K}$$

Les figures III-20 présentent les diagrammes de phase et les enthalpies de mélange pour le système Ar(1)+CH₄(2) par le modèle E-PPR78. La fonction objectif totale calculée est F_{obj}=26.76%. Il est pertinent de comparer les fonctions objectif pour les équilibres liquide-vapeur d'une part et pour les enthalpies de mélange d'autre part qui valent respectivement F_{obj,ELV}=5.27% F_{obj,enth.mélange}=49.99% (ΔT_h =1.378K). La figure III-20.a montre des diagrammes de phase de type I pour lesquels les calculs des courbes de bulle et de rosée sont en accord avec les données expérimentales de la littérature. Les figures III-20.b à III-20.f montrent les calculs des enthalpies de mélange par le modèle. Bien que la fonction objectif soit particulièrement élevée pour ce système, les points expérimentaux sont pour la plupart concordant avec les prédictions obtenues.

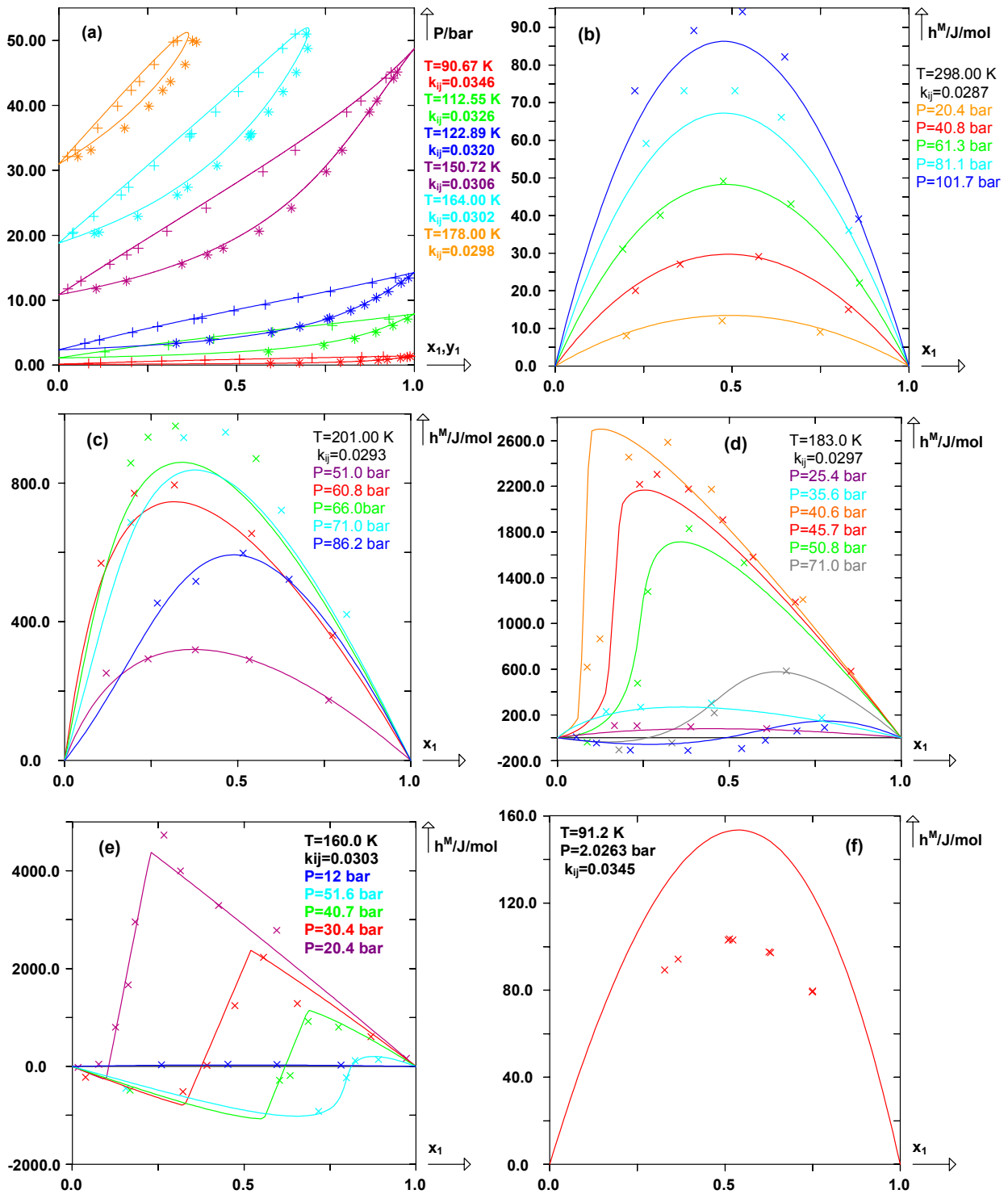


Figure III-20 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour le système Ar(1)+CH₄(2).

(a) Diagramme de phase à différentes températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

(b), (c), (d), (e), (f) : Enthalpies de mélanges pour différentes températures et pressions. (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

Les figures III-21 représentent les diagrammes de phase calculés pour des systèmes binaires contenant de l'argon et différents alcanes linéaires : n-butane, n-hexane et n-octane. Pour ces trois systèmes, la fonction objectif est $F_{obj}=1.96\%$. Ces diagrammes sont de type III, ce qui

explique les déviations entre les points expérimentaux et les courbes calculées aux alentours des points critiques (figure III-21.a pour le système Ar(1)+4(2)). Les figures III-21.b (Ar(1)+6(2)) et III-21.c (Ar(1)+8(2)) montrent les courbes de bulle calculées, celle-ci sont correctement prédites en comparaison des données expérimentales.

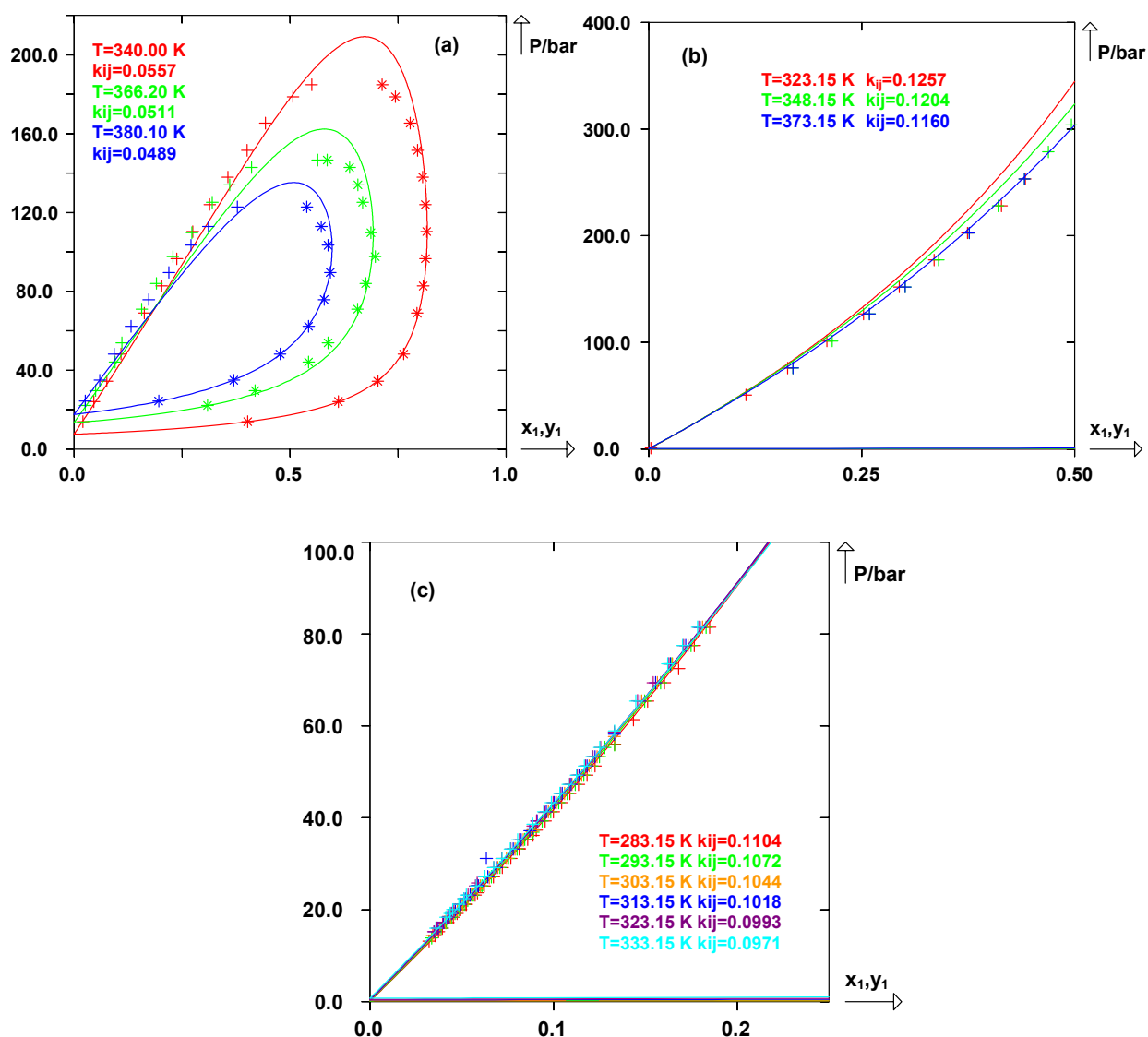


Figure III-21 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour les systèmes binaires contenant de l'argon et des alcanes linéaires. (a) Ar(1)+4(2), (b) Ar(1)+8(2), (c) Ar(1)+6(2). ($+$) : Points de bulle expérimentaux, ($*$) : points de rosée expérimentaux.

La figure III-22 présente deux diagrammes de phase obtenus pour le système Ar(1)+benzène(2). La fonction objectif totale vaut $F_{\text{obj}}=0.42\%$, les points expérimentaux étant très bien reproduits par le modèle.

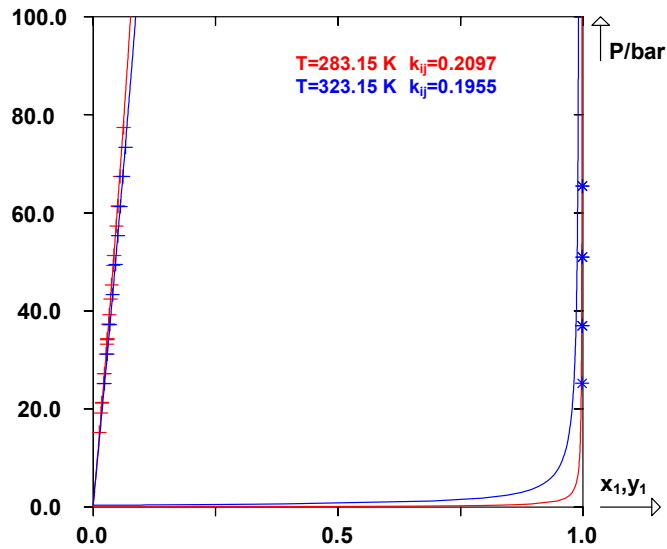


Figure III-22 : Diagramme de phase prédit pour le système Ar(1)+benzène(2).

(+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

Les figures III-23 présentent les diagrammes de phase pour deux systèmes : Ar(1)+22m3(2) (figure III-23.a) et Ar(1)+224m5(2) (III-23.b). La fonction objectif totale est $F_{obj}=6.61\%$, les diagrammes sont de type III.

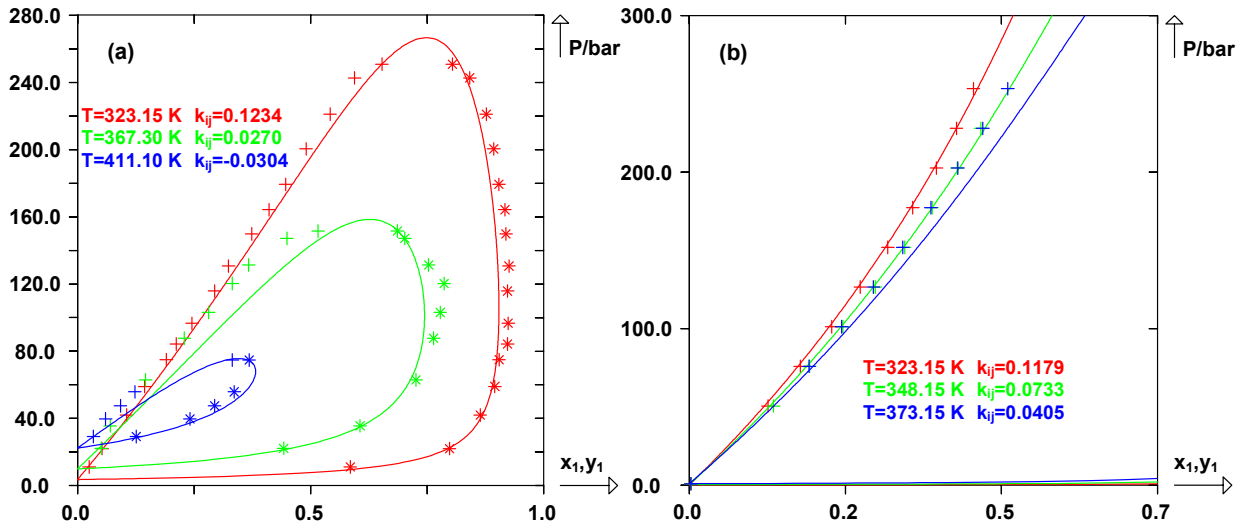


Figure III-23 : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PP78 pour deux systèmes : (a) Ar(1)+22m3(2), (b) Ar(1)+224m5(2). (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

Les figures III-24 montrent les diagrammes de phases et les enthalpies de mélange calculés par le modèle pour le système Ar(1)+éthane(2). La fonction objectif totale est de $F_{obj}=9.56\%$, la fonction objectif pour les enthalpies de mélange est $F_{obj,enth.mélange}=3.81\%$ ($\Delta T_h=0.101K$), la fonction objectif pour les points de données d'équilibre liquide-vapeur est $F_{obj,ELV}=10.38\%$

(avec $\overline{\Delta x_1} = 0.0275$, la base de données ne contenant que des points de bulles expérimentaux). Les écarts et les fonctions objectif calculés montrent une bonne concordance entre les données expérimentales et les prédictions du modèle E-PPR78.

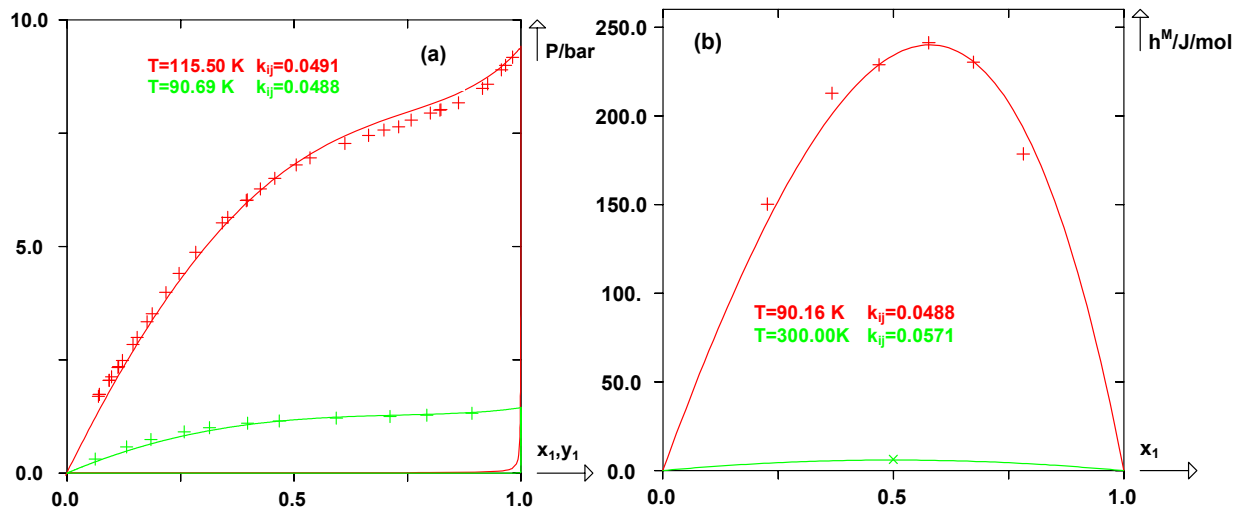


Figure III-24 : Diagrammes de phase et enthalpies de mélange prédits par le modèle E-PPR78 pour le système Ar(1)+2(2).

(a) : Diagramme de phase à deux températures. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

(b) : Enthalpies de mélange à deux températures. (+), (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

Les figures III-25 montrent les diagrammes de phase et les enthalpies de mélange obtenus par le modèle E-PPR78 pour le système N₂(1)+Ar(2). La fonction objectif pour les équilibres liquide-vapeur est $F_{\text{obj,ELV}} = 8.69\%$ et pour les enthalpies de mélange $F_{\text{obj,enth.mélange}} = 100.43\%$. La valeur du critère ΔT_h est $\Delta T_h = 0.897$ K, montrant qu'en dépit d'une haute valeur de la fonction objectif, les valeurs prédites pour les enthalpies de mélange ne sont pas mauvaises.

Les diagrammes de phase et enthalpies de mélange des figures III-26 correspondent au système H₂(1)+Ar(2). Les points expérimentaux de Volk [161] sont en contradictions avec d'autres mesures trouvées dans la littérature et n'ont pas été utilisés pour les ajustements. La fonction objectif totale est de $F_{\text{obj}} = 13.9\%$, la fonction objectif pour les enthalpies de mélange est $F_{\text{obj,enth.mélange}} = 8.5\%$ ($\Delta T_h = 0.781$ K). Les fonctions objectif et écarts moyens pour les points de bulle et les points de rosée sont respectivement $F_{\text{obj,bulle}} = 8.76\%$ ($\overline{\Delta x_1} = 0.0146$) et $F_{\text{obj,rosée}} = 24.04\%$ ($\overline{\Delta y_1} = 0.0385$), et pour les compositions et pressions critiques $F_{\text{obj,comp.crit}} = 5.68\%$ ($\overline{\Delta x_{c1}} = 0.0271$) et $F_{\text{obj,press.crit}} = 1.192\%$ ($\overline{\Delta P_c} = 2.57$ bar).

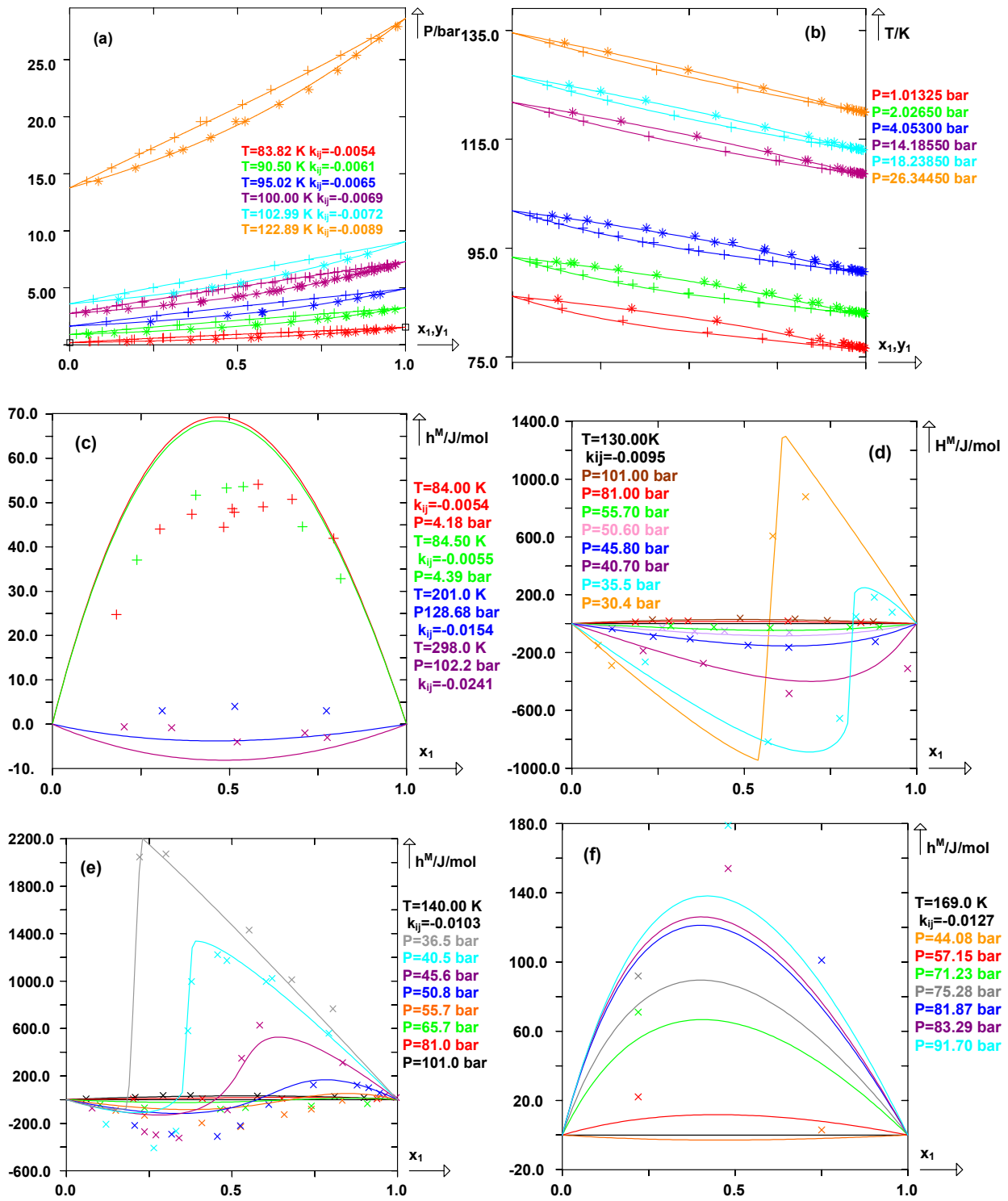


Figure III-25 : Diagrammes de phase et enthalpies de mélange prédis avec le modèle E-PPR78 pour $\text{N}_2(1)+\text{Ar}(2)$.

(a) : Diagrammes de phase isothermes, (b) : Diagrammes de phase isobares. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux. (c), (d), (e), (f) : Enthalpies de mélange calculées à différentes températures et pressions. (+), (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

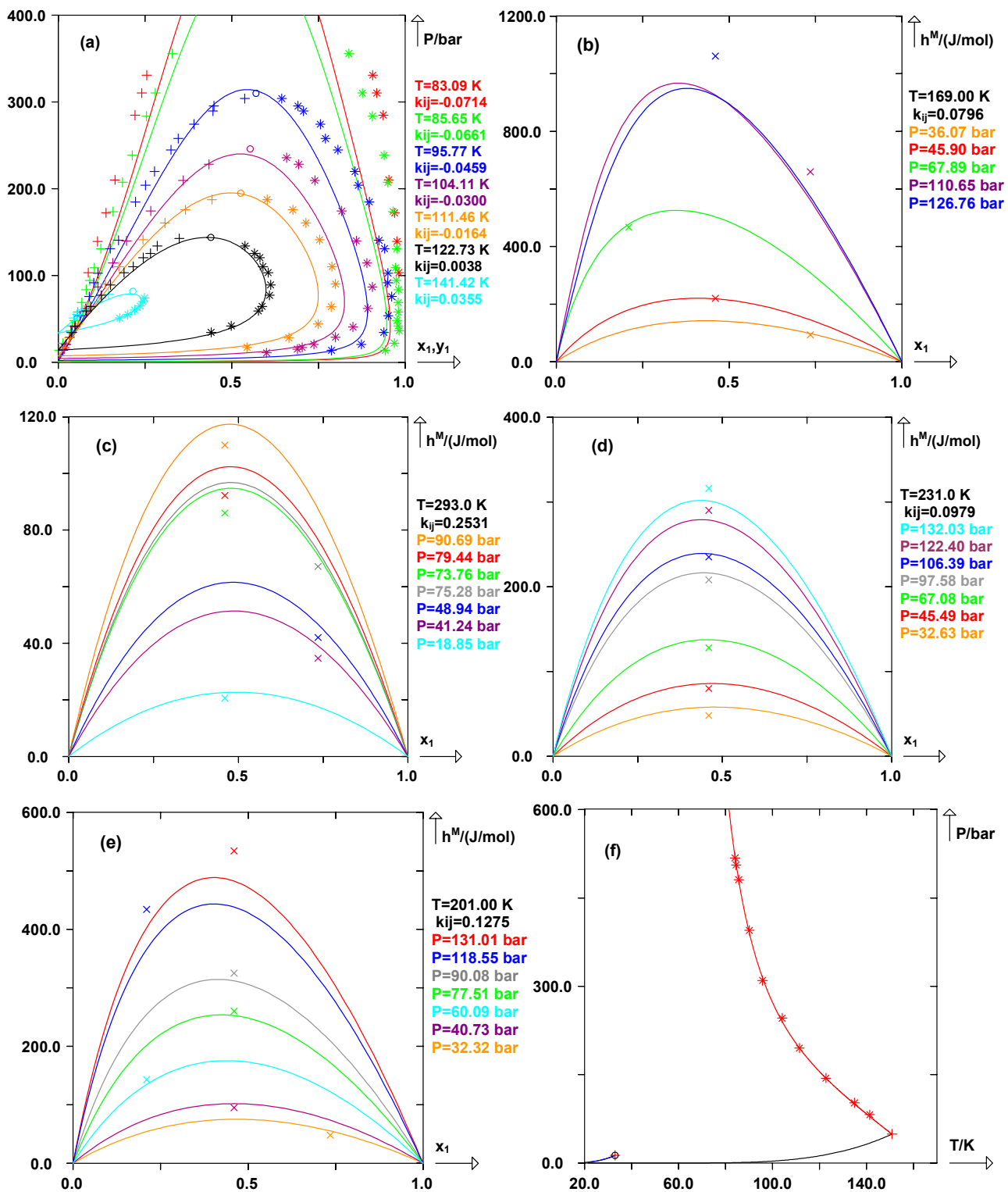


Figure III-26 : Diagrammes de phase et enthalpies de mélange prédits par le modèle E-PPR78 pour $H_2(1)+Ar(2)$.

(a) : Diagrammes de phase. (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux. (O) : Points critiques.

(b), (c), (d), (e) : Enthalpies de mélange calculées à différentes températures et pressions. (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

(f) : Diagramme pression-température montrant le lieu des points critiques. (*) : Points critiques expérimentaux.

La figure III-27 montre les diagrammes de phase calculés par le modèle E-PPR78 pour le système Ar(1)+CO₂(2). La fonction objectif obtenue est $F_{obj}=4.78\%$. Les points expérimentaux sont correctement reproduits par le modèle. Ces diagrammes sont de type III, on peut voir à nouveau que les calculs aux alentours des points critiques s'éloignent légèrement des données mesurées.

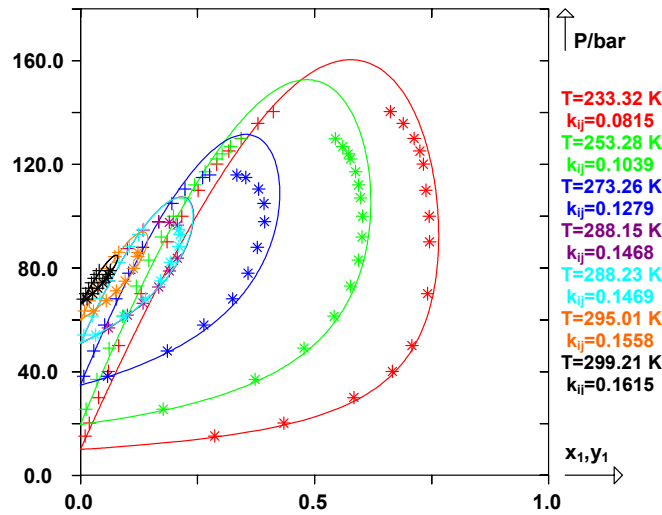


Figure III-27 : Diagrammes de phase calculés avec le modèle E-PPR78 pour Ar(1)+CO₂(2). (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux.

Les figures III-28 présentent les diagrammes de phase pour le système Ar(1)+propylène(2). La fonction objectif obtenue est, $F_{obj}=42.0\%$, les fonctions objectif et écarts moyens pour les points de bulles et le points de rosée sont respectivement $F_{obj,bulle}=38.92\%$ ($\overline{\Delta x_1}=0.0677$) et $F_{obj,rosée}=51.12\%$ ($\overline{\Delta y_1}=0.0407$).

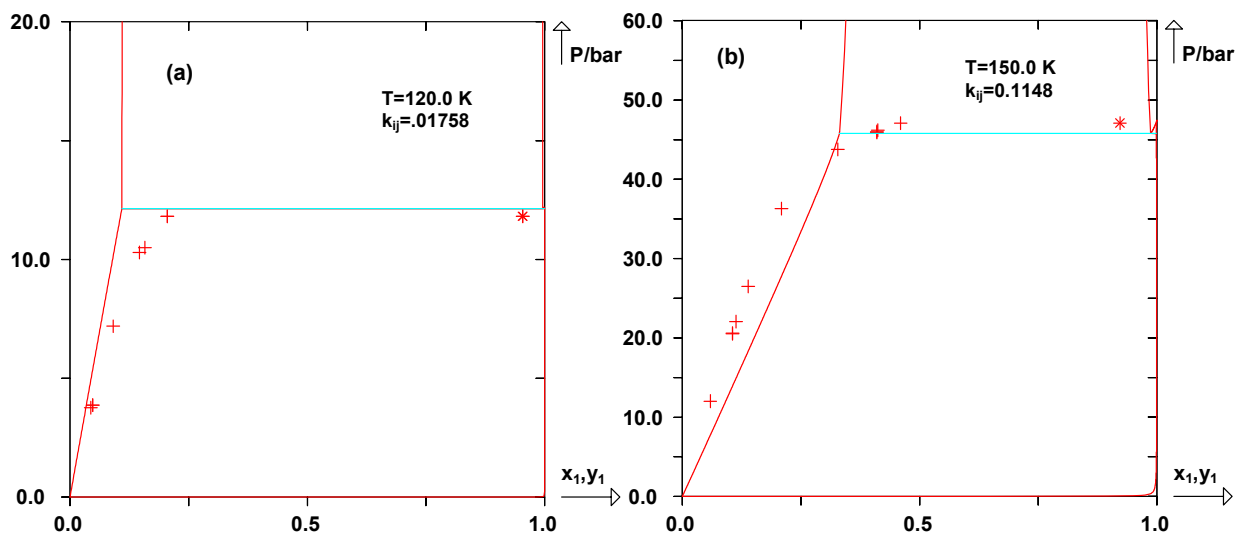


Figure III-28 : (a), (b) : Diagrammes de phase prédits avec le modèle E-PPR78 pour le système Ar(1)+propylène(2) à deux températures. La ligne bleue représente l'équilibre triphasique.

5. Discussion des résultats

Des résultats précédents, plusieurs points sont à noter :

- Dans la plupart des cas, les calculs effectués par le modèle E-PPR78 sont en accord avec les données expérimentales.
- A haute pression, les prédictions semblent correctes d'un point de vue qualitatif.
- La valeur du paramètre d'interaction binaire k_{ij} peut prendre facilement des valeurs supérieures à 1 pour certains systèmes, notamment pour l'hélium : He+éthane, He+1-méthyl-naphthalène, He+1,3-diméthylbenzène, He+toluène, He+propylène, He+éthylène. Cette situation a déjà été rencontrée dans [171] pour un seul système, hydrogène-diphénylméthane. Ce fait n'est pas en contradiction avec les théories moléculaires, car le signe de la partie attractive de l'équation d'état ne devient pas négatif automatiquement dans ce cas. $k_{ij} > 1$ n'est pas donc une exception et peut même être courant pour certains composés comme le montre l'hélium.

Il faut également noter la grande disparité dans la liste des points expérimentaux dont on dispose. Si un système tel que He(1)+N₂(2) comporte 1799 points expérimentaux, un autre comme l'Ar(1)+CO₂(2) n'en compte que 136. Il est évident que dans ces conditions, les paramètres sont estimés sur un plus grand support expérimental et possèdent une fiabilité supérieure. Il sera sans doute nécessaire de poursuivre cette étude à l'avenir en fonction des points expérimentaux qui seront publiés afin d'affiner certains ajustements et également de déterminer les paramètres qui n'ont pas encore été déterminés faute de données.

L'étude sur ces trois groupes, ajoutés à ceux définis depuis maintenant 10 ans, montre que le modèle E-PPR78 est capable de prédire les comportements de systèmes contenant la plupart des constituants présents dans le gaz naturel.

III. ANNEXE : Ensemble de tous les graphiques obtenus sur l'ensemble des systèmes étudiés avec le modèle E-PPR78, ainsi que les fonctions objectif et écarts absolus.

Cette partie présente l'ensemble des résultats obtenus pour tous les systèmes au cours de cette étude. Les tableaux III-4.a à III-4.c donnent, pour chaque système étudié, toutes les valeurs des fonctions objectif et des écarts absolus calculées avec les paramètres A_{kl} et B_{kl} obtenus au cours des ajustements ainsi que les valeurs pour l'ensemble de l'étude. L'ensemble de tous les graphiques est donné ensuite, avec les valeurs du paramètre d'interaction binaire k_{ij} correspondant.

Pour l'ensemble des graphiques, la nomenclature des points est la suivante :

- Pour les DEPG dans le plan (P,T) : (*) : Points critiques expérimentaux.
- Pour les diagrammes dans le plan Pxy ou Txy : (+) : Points de bulle expérimentaux, (*) : points de rosée expérimentaux, (o) : points critiques.
- Pour les diagrammes d'enthalpie de mélange : (+) , (x) : Points d'enthalpie de mélange expérimentaux.

L'indication 3 ϕ correspond à une ligne triphasique.

Systèmes	F _{obj,bulle}	Δx_1	F _{obj,rosée}	Δy_1	F _{obj,comp.crit}	Δx_{1crit}	F _{obj,press.crit}	ΔP_{crit} (bar)	F _{obj,enth.mélange}	ΔH (J/mol)	ΔT	F _{obj}
CO + 3	45,94 (219/219)	0,0467	9,07 (200/212)	0,0187	7,20 (8/8)	0,0309	14,46 (8/8)	21,67	-	-	-	27,70 (435/447)
CO + 6	4,84 (49/49)	0,0118	-	-	89,26 (6/6)	0,0454	26,01 (6/6)	8,29	-	-	-	15,22 (61/61)
CO + 8	4,83 (83/83)	0,0041	1,11 (83/83)	0,0035	-	-	-	-	-	-	-	2,97 (166/166)
CO + 10	4,24 (29/29)	0,0067	49,67 (3/3)	0,0295	-	-	-	-	-	-	-	8,50 (32/32)
CO + 12	2,89 (26/26)	0,003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,89 (26/26)
CO + 16	6,65 (44/44)	0,0081	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,65 (44/68)
CO + 20	4,00 (35/35)	0,0059	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,00 (35/35)
CO + 28	12,85 (51/51)	0,0222	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12,85 (51/51)
CO + 36	15,90 (27/27)	0,0294	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,90 (27/27)
CO + 1	3,58 (101/105)	0,0093	4,75 (102/106)	0,0157	-	-	-	-	6,57 (30/30)	6,03	0,113	4,48 (233/241)
CO + 2	16,34 (55/55)	0,0471	11,99 (50/52)	0,0089	-	-	-	-	-	-	-	14,27 (105/107)
CO + B	1,77 (139/139)	0,0009	2,02 (118/118)	0,0049	-	-	-	-	-	-	-	1,89 (257/257)
CO + BB	3,48 (17/17)	0,0038	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,48 (17/17)
CO + pyr	0,85 (6/6)	0,0006	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,85 (6/6)
CO + C6	0,80 (38/38)	0,0011	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,80 (38/38)
CO + CO ₂	8,50 (63/63)	0,0195	3,88 (64/64)	0,0163	6,21 (5/5)	0,0143	7,40 (5/5)	6,98	17,86 (9/9)	0,49	0,014	6,93 (146/146)
N ₂ + CO	7,44 (95/109)	0,0173	10,06 (77/91)	0,0269	-	-	-	-	78,77 (12/12)	25,47	0,846	13,19 (184/212)
CO + a2	4,71 (81/83)	0,0105	4,13 (81/83)	0,0125	-	-	-	-	6,38 (4/4)	0,24	0,007	4,47 (166/17)
CO+ 14mB	10,33 (30/30)	0,0298	31,31 (14/29)	0,0113	-	-	-	-	-	-	-	17,01 (44/59)
CO + 13mB	6,63 (40/40)	0,0012	21,51 (25/25)	0,0388	-	-	-	-	-	-	-	12,35 (65/65)
CO + Ar	6,52 (27/27)	0,0200	5,65 (16/16)	0,02	-	-	-	-	5,40 (9/9)	4,36	0,092	6,06 (52/52)
H ₂ +CO	10,77 (241/241)	0,0273	10,02 (250/251)	0,0187	2,15 (8/8)	0,0094	3,39 (8/8)	6,56	-	-	-	10,15 (507/508)
Total CO	12.69 (1496/1516)	0.0197	7.67 (1083/1157)	0.0157	23.75 (27/27)	0.0247	12.44 (27/27)	11.5	21.52 (64/64)	8.3	0.227	10.99 (2697/2791)

Tableau III-4.a : Fonctions objectif et écarts absolus détaillés pour le CO. Les chiffres entre parenthèses donnent le nombre de points sur lesquels les écarts ont été calculés / le nombre de points disponibles dans la base de données. La différence représente les points *hors-modèle* et les points rejetés dans le calcul des fonctions objectif.

Systèmes	F _{obj,bulle}	Δx_1	F _{obj,rosée}	Δy_1	F _{obj,comp.crit}	Δx_{1crit}	F _{obj,press.crit}	ΔP_{crit} (bar)	F _{obj,enth.mélange}	ΔH (J/mol)	ΔT	F _{obj}
He + 16	4,64 (19/19)	0,0125	13,61 (19/19)	0,0046	-	-	-	-	-	-	-	9,13 (38/38)
He + 4	2,32 (49/50)	0,0002	3,76 (35/35)	0,0025	-	-	-	-	-	-	-	2,92 (84/85)
He + 2m3	1,71 (55/55)	0,0001	9,10 (37/37)	0,0073	-	-	-	-	-	-	-	4,69 (92/92)
He + 1	12,82 (587/599)	0,0435 (575/604)	21,88	0,0347	25,70 (15/15)	0,1144	53,56 (15/15)	1287,801	-	-	-	17,86 (1192/1233)
He + 2	10,91 (124/125)	0,0028	4,98 (116/116)	0,0113	-	-	-	-	7.97 (1/1)	1.19	0.032	8,04 (241/242)
He + B	-	-	1,58 (8/8)	0,0003	-	-	-	-	-	-	-	1,58 (8/8)
He + 13mB	3,19 (20/20)	0,0037	7,90 (20/20)	0,0174	-	-	-	-	-	-	-	5,54 (40/40)
He + mB	3,50 (20/20)	0,003	9,79 (20/20)	0,0172	-	-	-	-	-	-	-	6,65 (40/40)
He + 1mBB	4,89 (20/20)	0,0045	12,25 (20/20)	0,0191	-	-	-	-	-	-	-	8,57 (40/40)
He + a3	2,36 (44/44)	0,0003	3,84 (30/30)	0,0017	-	-	-	-	-	-	-	2,96 (74/74)
He + CO ₂	4,73 (70/71)	0,0015	7,18 (154/177)	0,0053	-	-	-	-	-	-	-	6,41 (224/248)
He + N ₂	14,93 (870/903)	0,0489	14,53 (861/893)	0,0286	28.13 (3/6)	0.1068	50.91 (3/6)	2677.65	-	-	-	17,99 (1737/1808)
He + a2	4,14 (39/39)	0,0003	4,63 (72/80)	0,0019	-	-	-	-	-	-	-	4,45 (111/119)
He + H ₂	13,47 (371/578)	0,0115	8,36 (383/561)	0,0274	5,83 (5/10)	0,016	7,74 (5/10)	2,107	-	-	-	10,82 (764/1159)
He + CO	3,68 (56/56)	0,0021	3,94 (42/42)	0,0075	-	-	-	-	-	-	-	3,79 (98/98)
He + Ar	14,68 (381/438)	0,0457	18,36 (345/403)	0,0344	20,68 (1/7)	0,0897	20,28 (1/7)	824,85	12,02 (9/9)	2,16	0,103	16,39 (737/864)
Total He	12.40 (2725/3037)	0.0333	13.95 (2737/3065)	0.0259	21.66 (24/38)	0.0919	42.30 (24/38)	1174.41	11.61 (10/10)	2.07	0.096	13.34 (5520/6188)

Tableau III-4.b : Fonctions objectif et écarts absolus détaillés pour l'hélium. Les chiffres entre parenthèses donnent le nombre de points sur lesquels les écarts ont été calculés sur le nombre de points disponibles dans la base de données. La différence représente les points *hors-modèle* et les points rejetés dans le calcul des fonctions objectif.

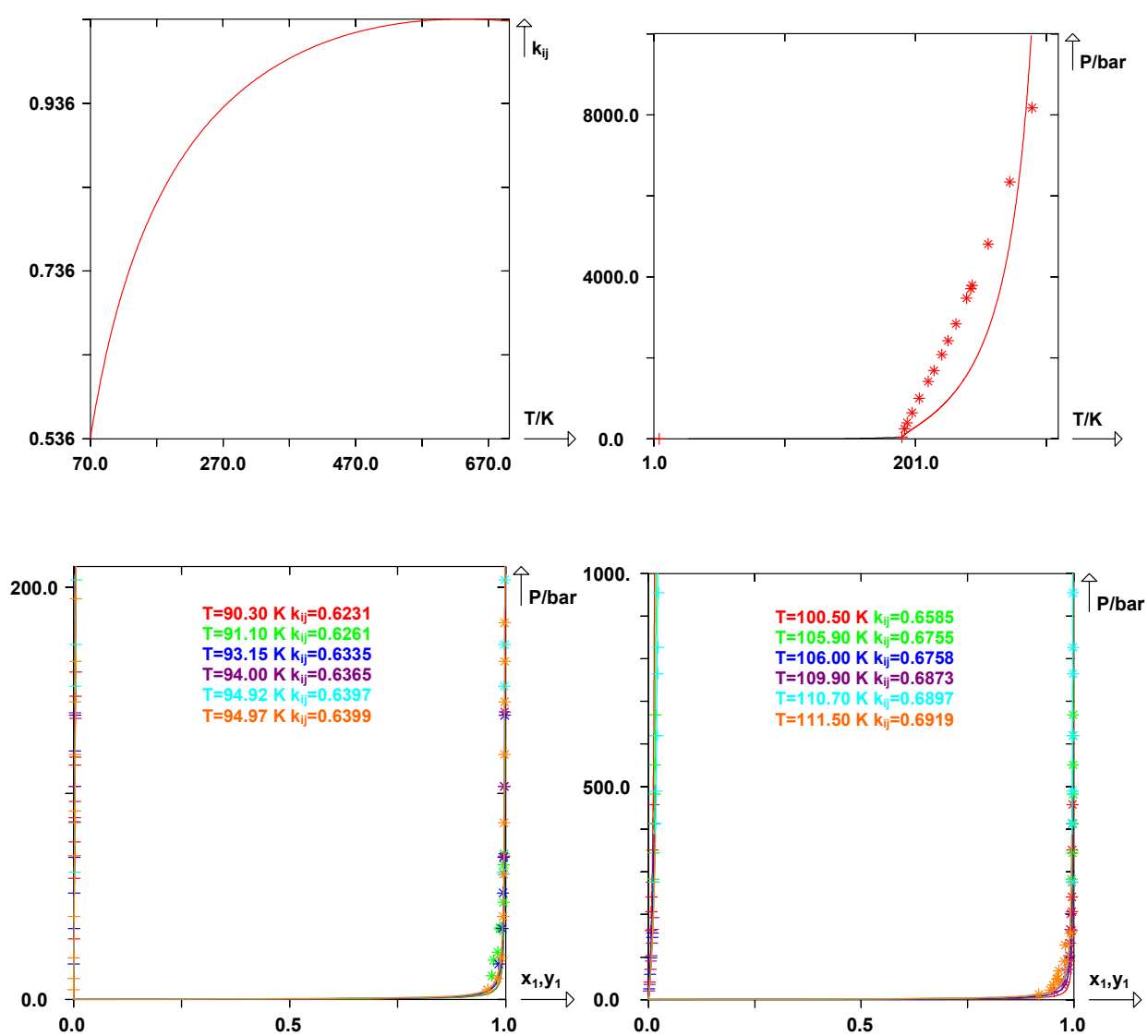
Systèmes	F _{obj.bulle}	Δx_1	F _{obj.rosée}	Δy_1	F _{obj.comp.crit}	Δx_{1crit}	F _{obj.press.crit}	ΔP_{crit} (bar)	F _{obj.enth.mélange}	ΔH (J/mol)	ΔT	F _{obj}
Ar + 4	6,74 (35/35)	0,0225	3,12 (35/35)	0,0137	-	-	-	-	-	-	-	4,93 (70/70)
Ar + 6	0,66 (191/207)	0,0009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,66 (191/207)
Ar + 8	3,59 (25/25)	0,0142	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,59 (25/25)
Ar + 224m5	3,59 (27/28)	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,59 (27/28)
Ar + 22m3	8,71 (30/30)	0,0263	7,22 (30/30)	0,0178	-	-	-	-	-	-	-	7,96 (60/60)
Ar + 1	4,69 (196/196)	0,0151	6,09 (138/139)	0,0165	-	-	-	-	49,99 (309/309)	83,94	1,378	26,76 (643/644)
Ar + 2	10,38 (49/49)	0,0275	-	-	-	-	-	-	3,81 (7/7)	5,41	0,101	9,56 (56/56)
Ar + B	0,39 (79/79)	0,0003	0,67 (8/15)	0,0001	-	-	-	-	-	-	-	0,42 (87/94)
Ar + C5	12,44 (24/24)	0,0397	3,09 (24/24)	0,0073	-	-	-	-	-	-	-	7,76 (48/48)
N ₂ + Ar	8,99 (495/507)	0,0135	8,38 (452/474)	0,0134	-	-	-	-	100,43 (210/210)	71,01	0,897	25,35 (1157/1191)
Ar + CO ₂	5,15 (66/66)	0,0091	4,43 (70/70)	0,0173	-	-	-	-	-	-	-	4,78 (136/136)
Ar + a3	38,92 (90/98)	0,0677	51,12 (31/36)	0,0407	-	-	-	-	-	-	-	42,04 (121/134)
H ₂ + Ar	8,76 (218/220)	0,0146	24,04 (223/223)	0,0385	5,68 (10/10)	0,0271	1,19 (10/10)	2,57	8,50	27,72 (175/175)	0,781	13,88 (636/638)
Total Ar	8.37 (1525/1564)	0.0159	12.16 (1011/1046)	0.0204	5.68 (10/10)	0.0271	1.19 (10/10)	2.57	54.28 (701/701)	65.25	1.072	19.4 (3257/3331)
TOTAL	11.41 (5746/6117)	0.0252	12.17 (4831/5268)	0.0225	19.96 (61/75)	0.0515	22.34 (61/75)	467.57	51.03 (775/775)	59.73	0.990	14.65 (11474/12310)

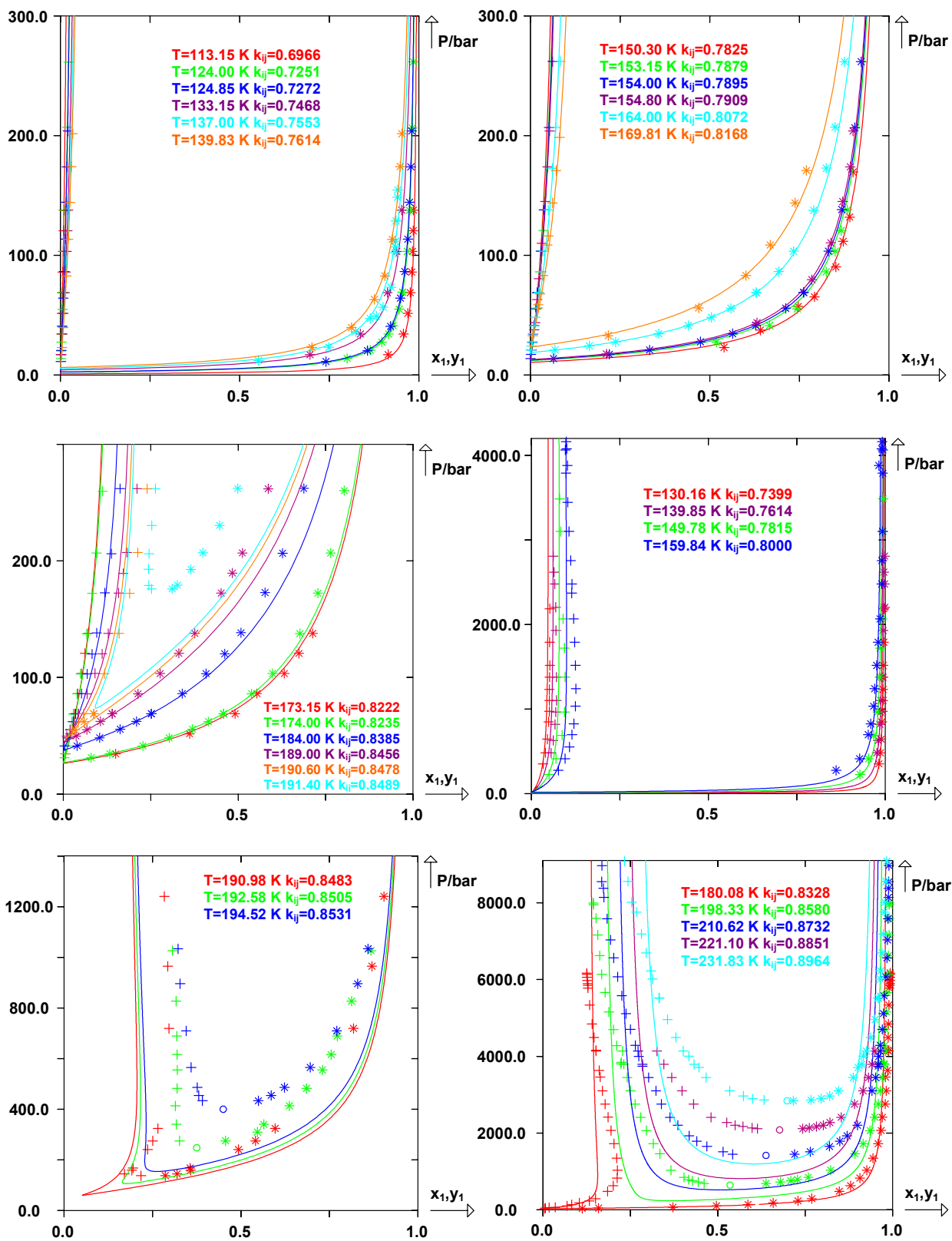
Tableau III-4.c : Fonctions objectif et écarts absolus détaillés pour l'argon et pour l'ensemble de tous les systèmes étudiés. Les chiffres entre parenthèses donnent le nombre de points sur lesquels les écarts ont été calculés sur le nombre de points disponibles dans la base de données. La différence représente les points *hors-modèle* et les points rejetés dans le calcul des fonctions objectif.

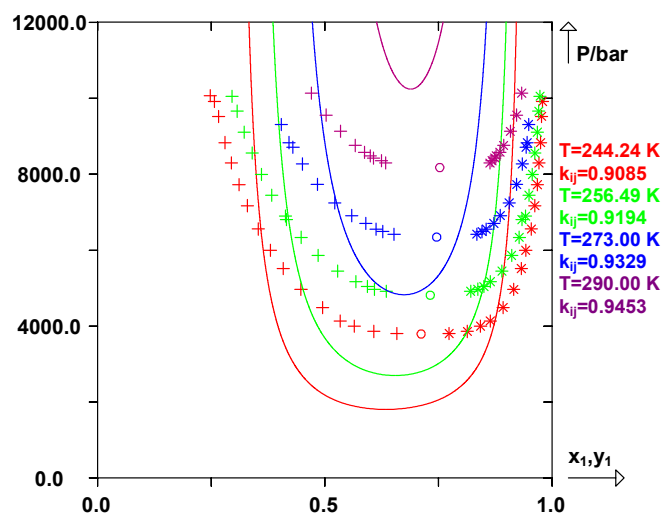
Résultats pour les systèmes binaires contenant de l'hélium

Hélium + Alcanes linéaires

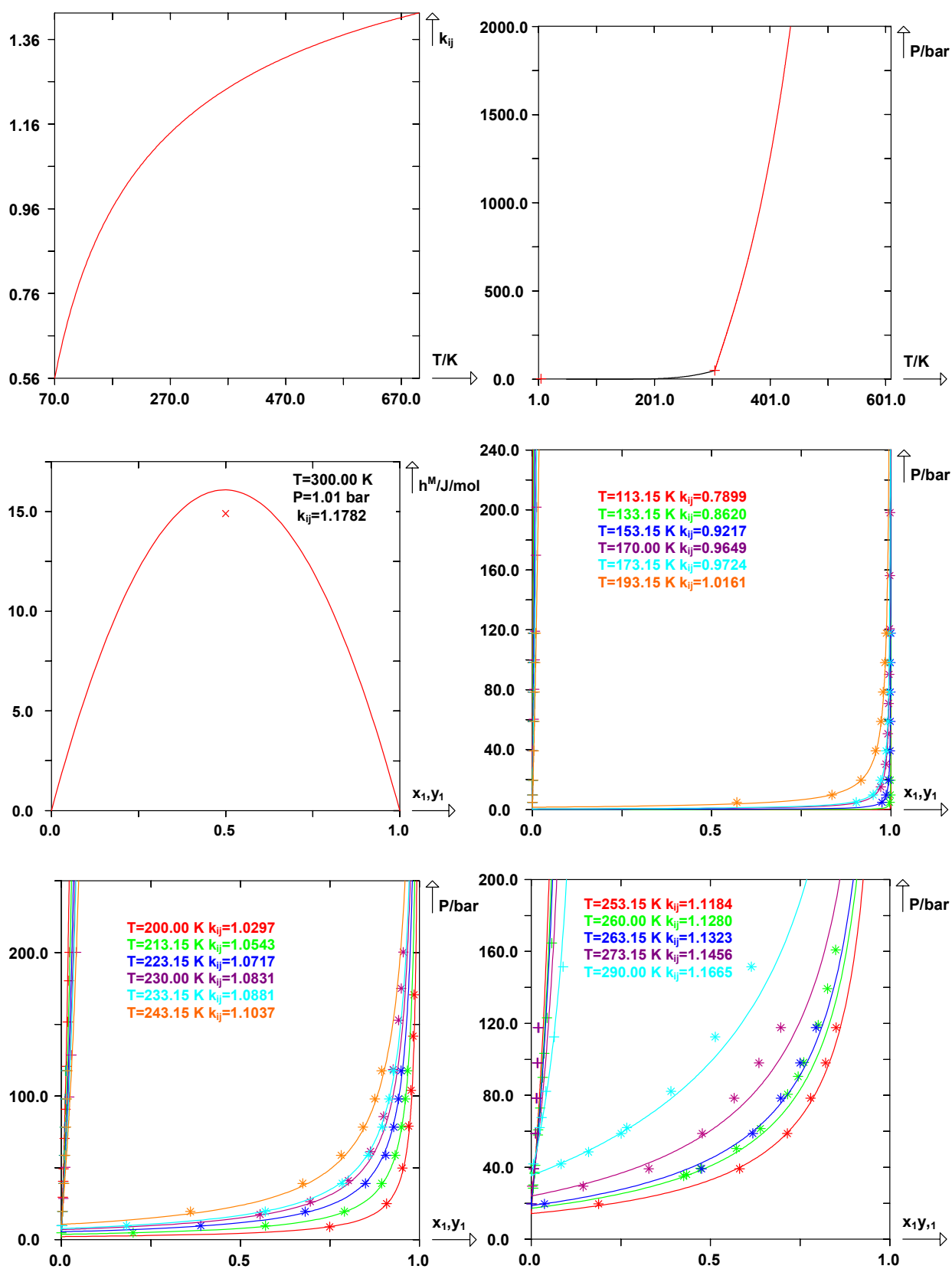
He(1)+CH₄(2)



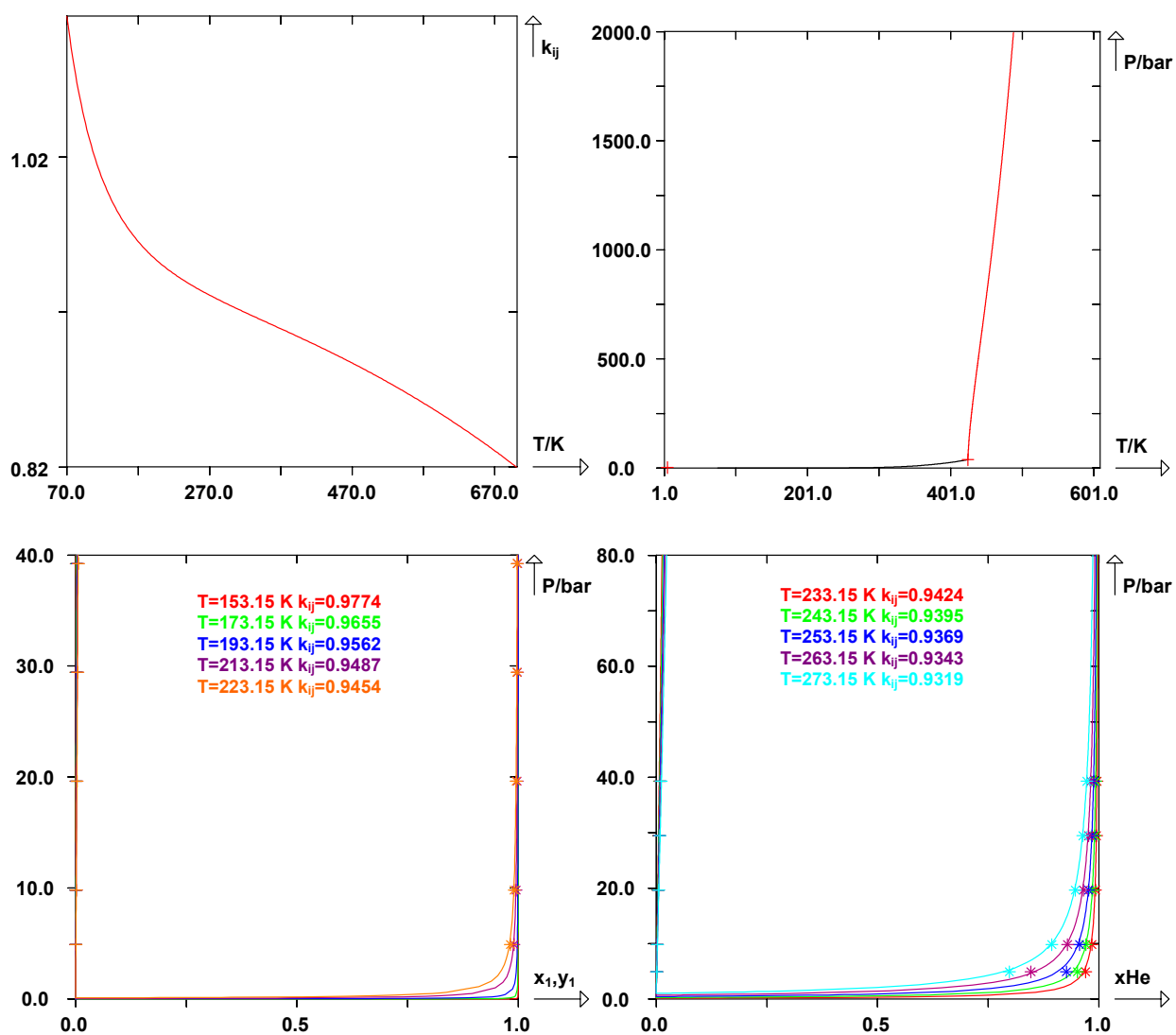




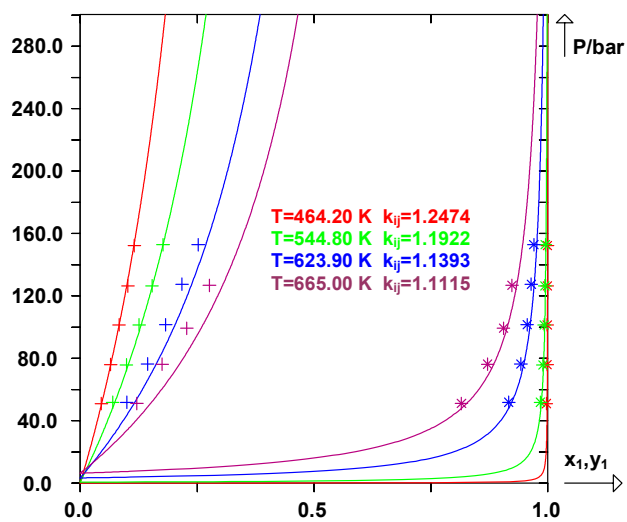
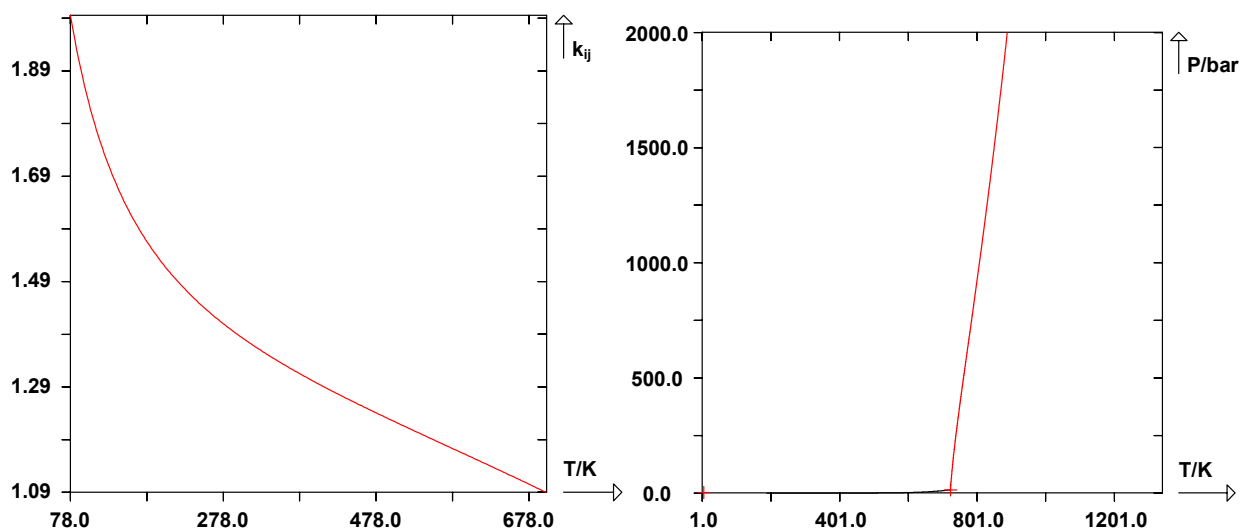
He(1)+C2H6(2)



He(1)+4(2)

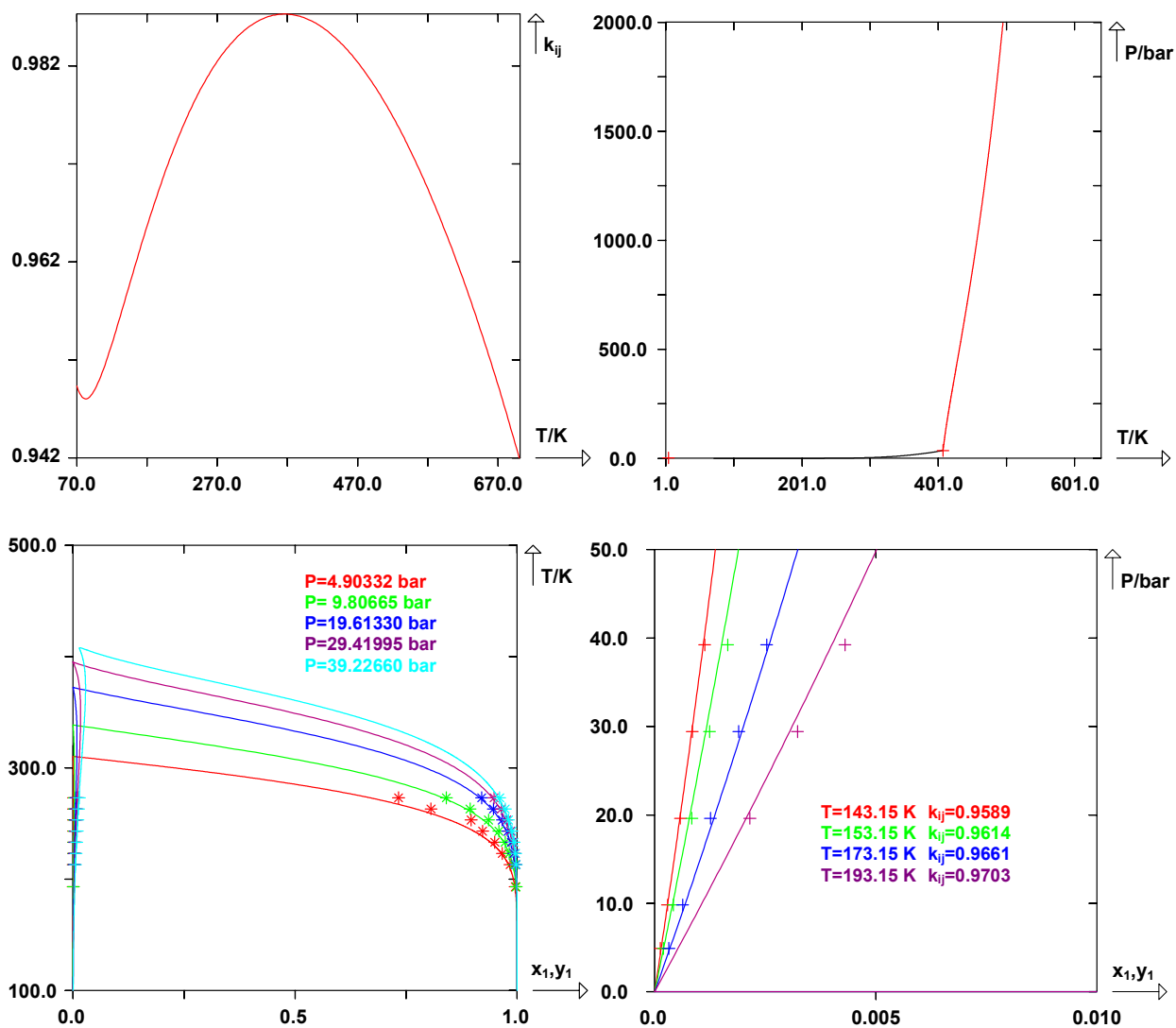


He(1)+16(2)



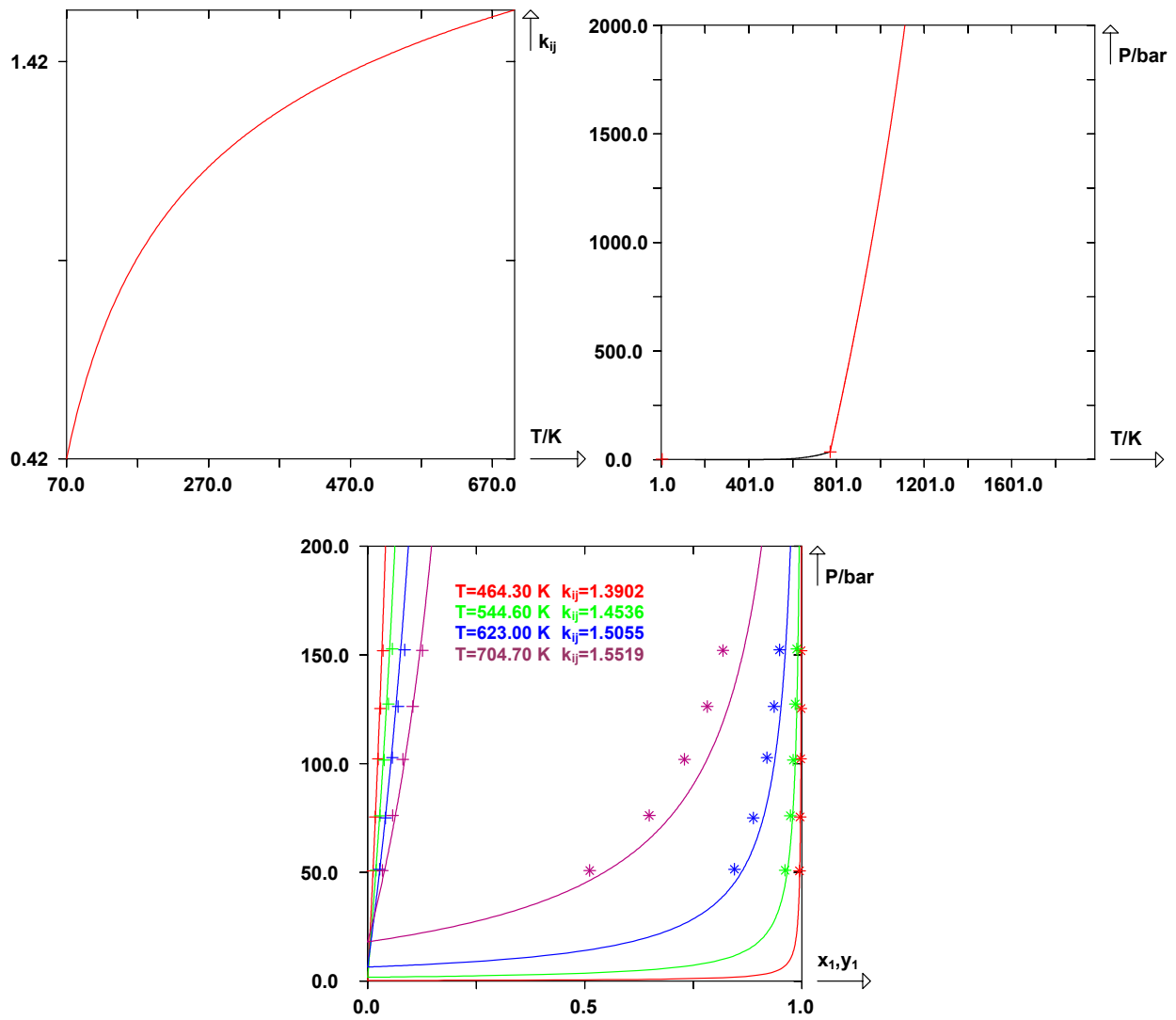
Hélium + Alcanes ramifiés

He(1)+2m3(2)

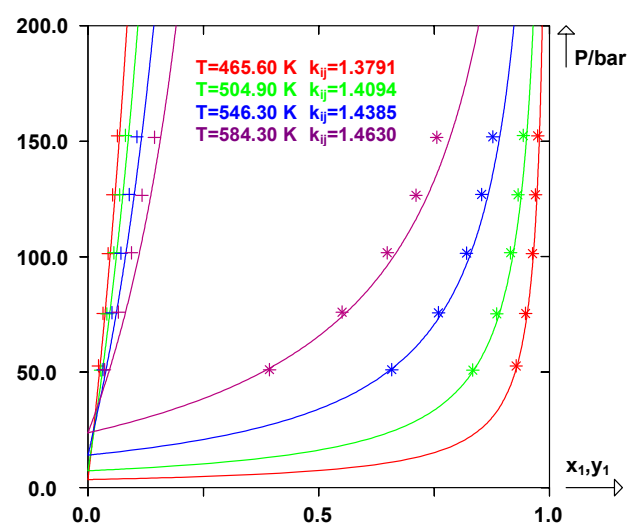
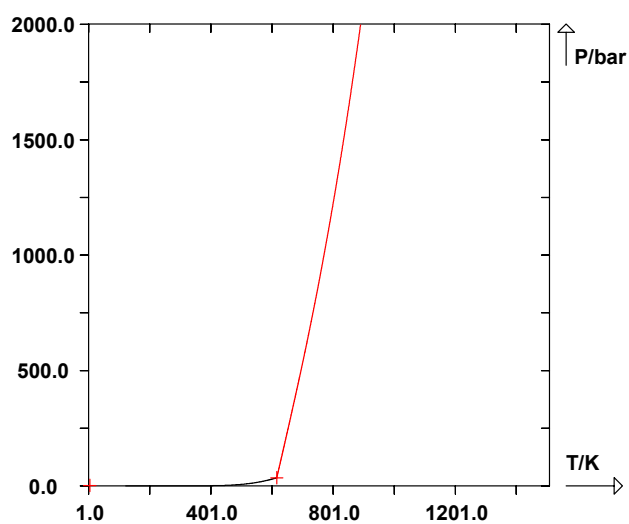
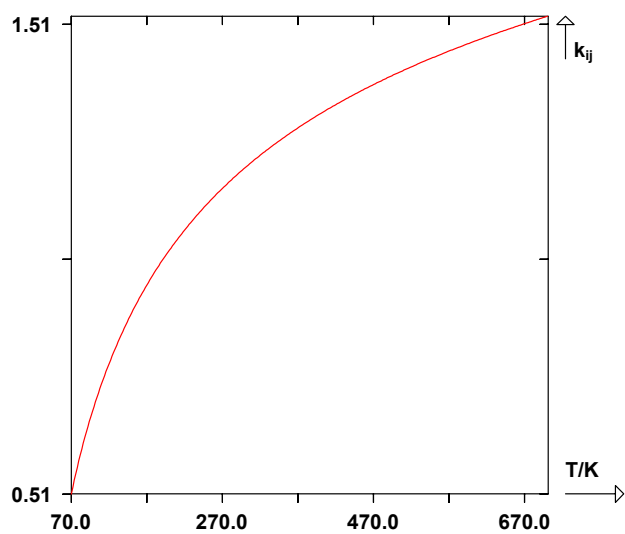


Hélium + Aromatiques

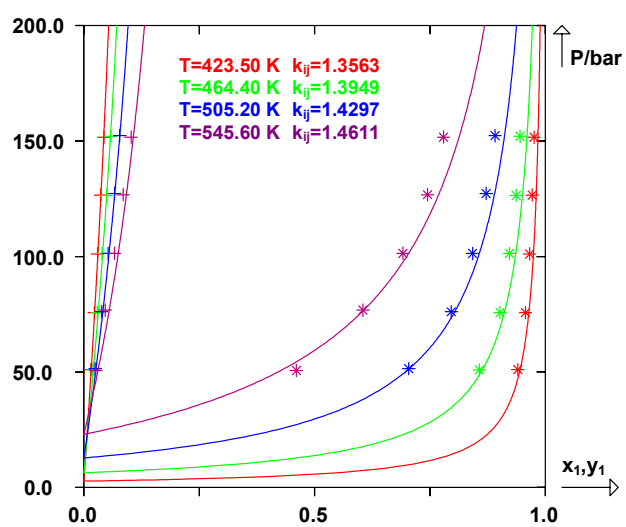
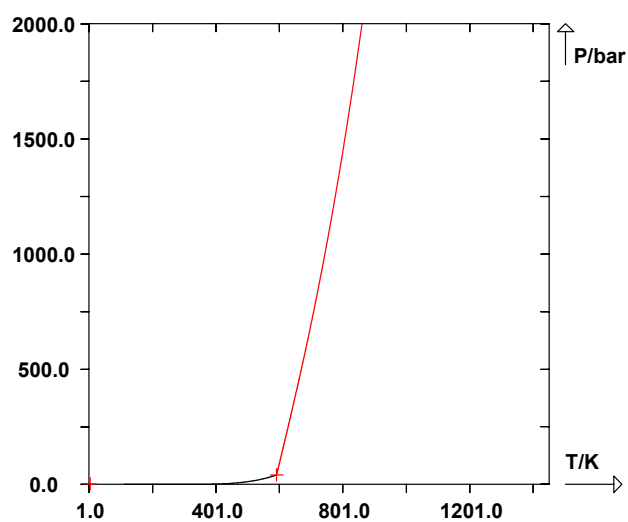
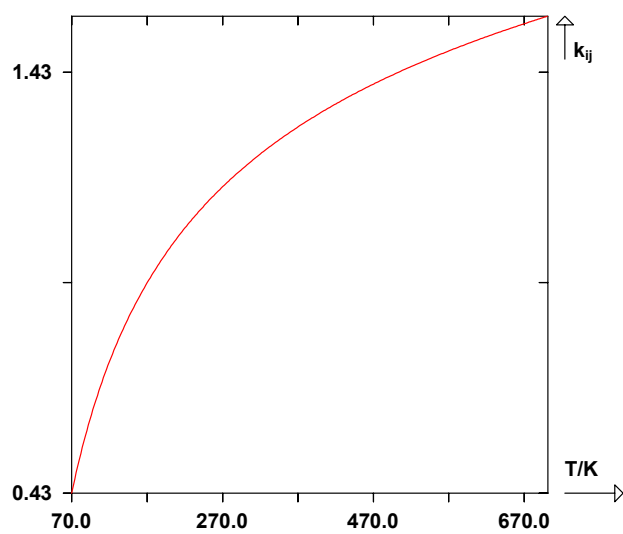
He(1)+1mBB(2)



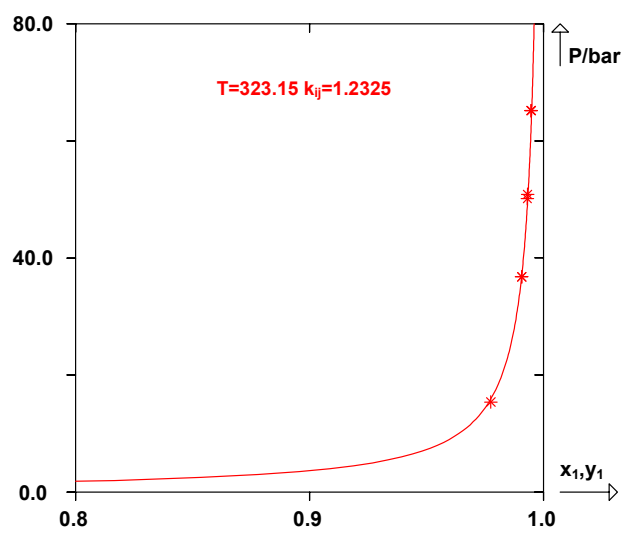
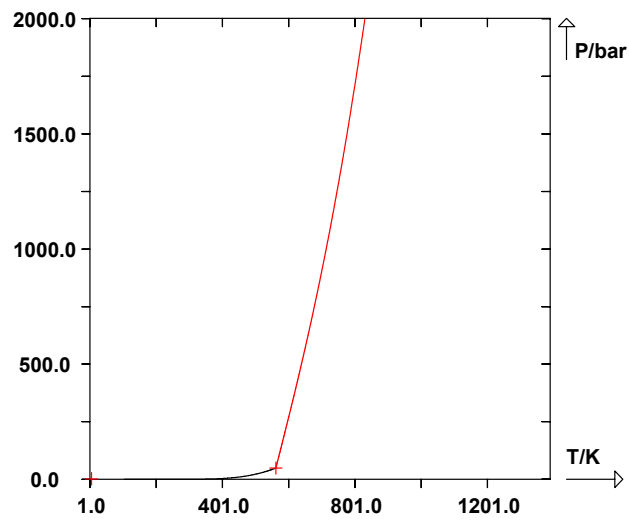
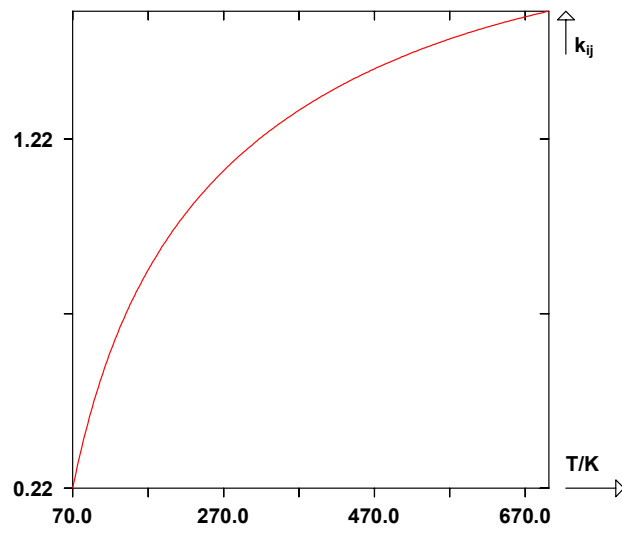
He(1)+13mB(2)



He(1)+mB(2)

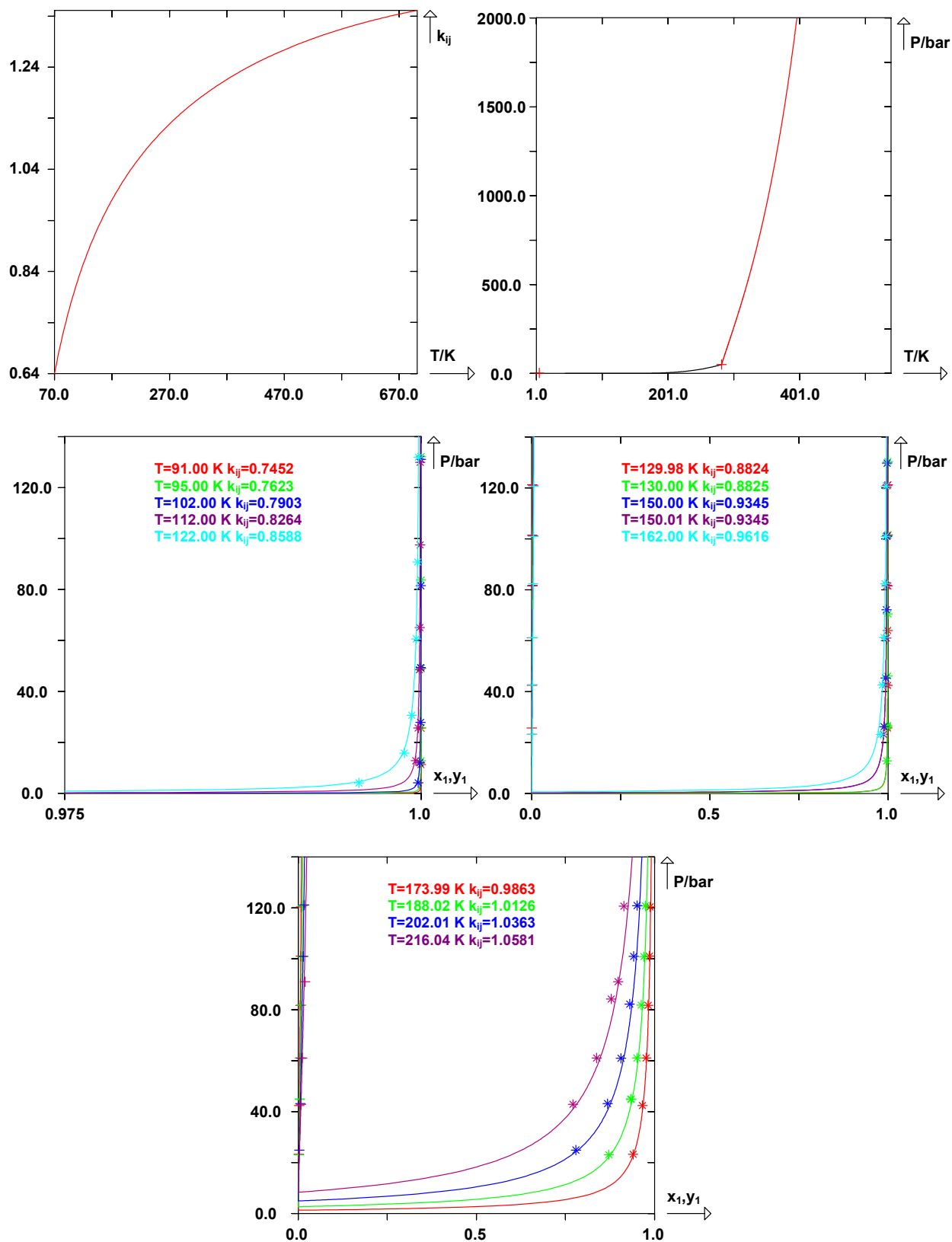


He(1)+B(2)

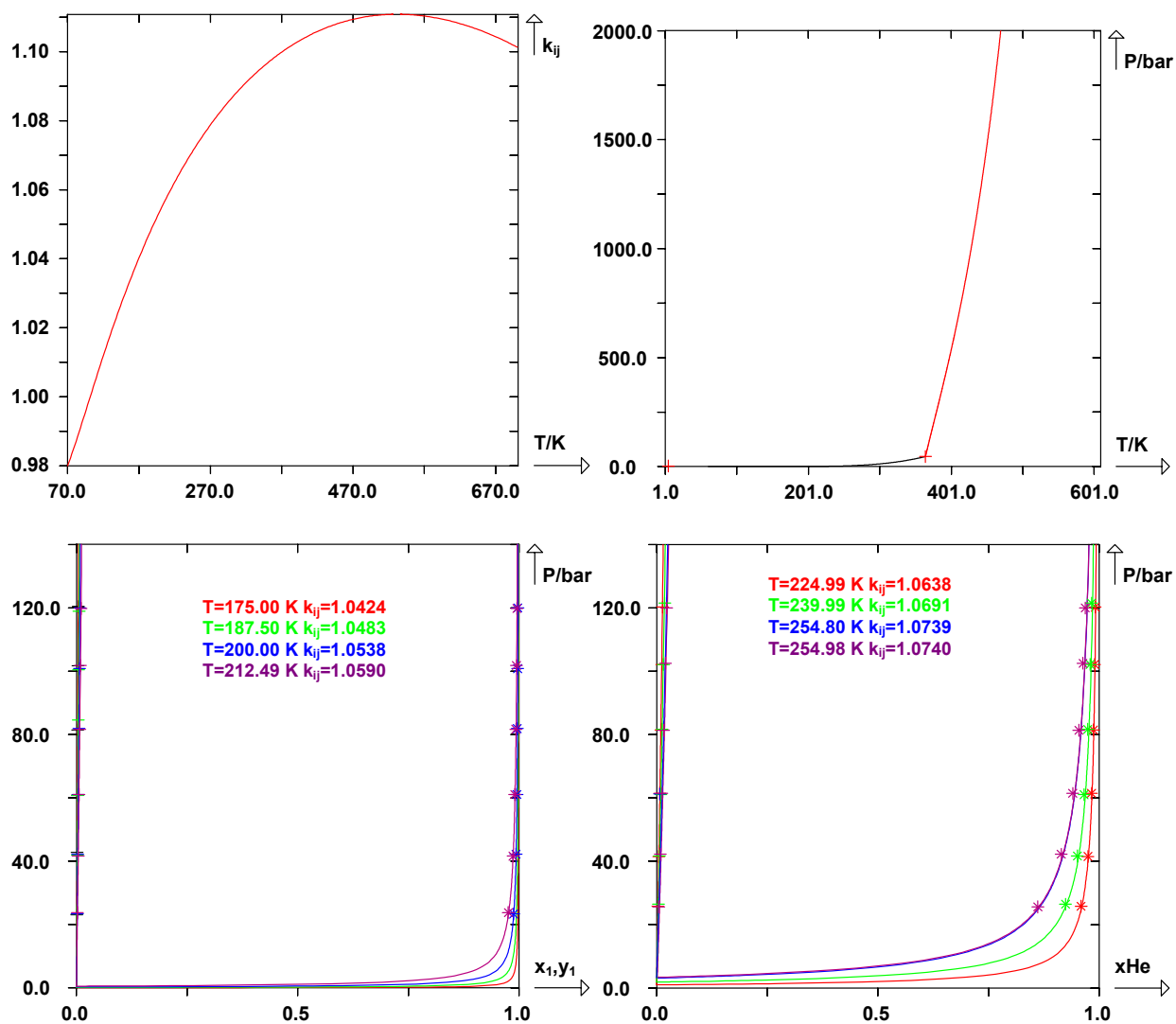


Hélium + Alcènes linéaires

He(1)+C2H4(2)

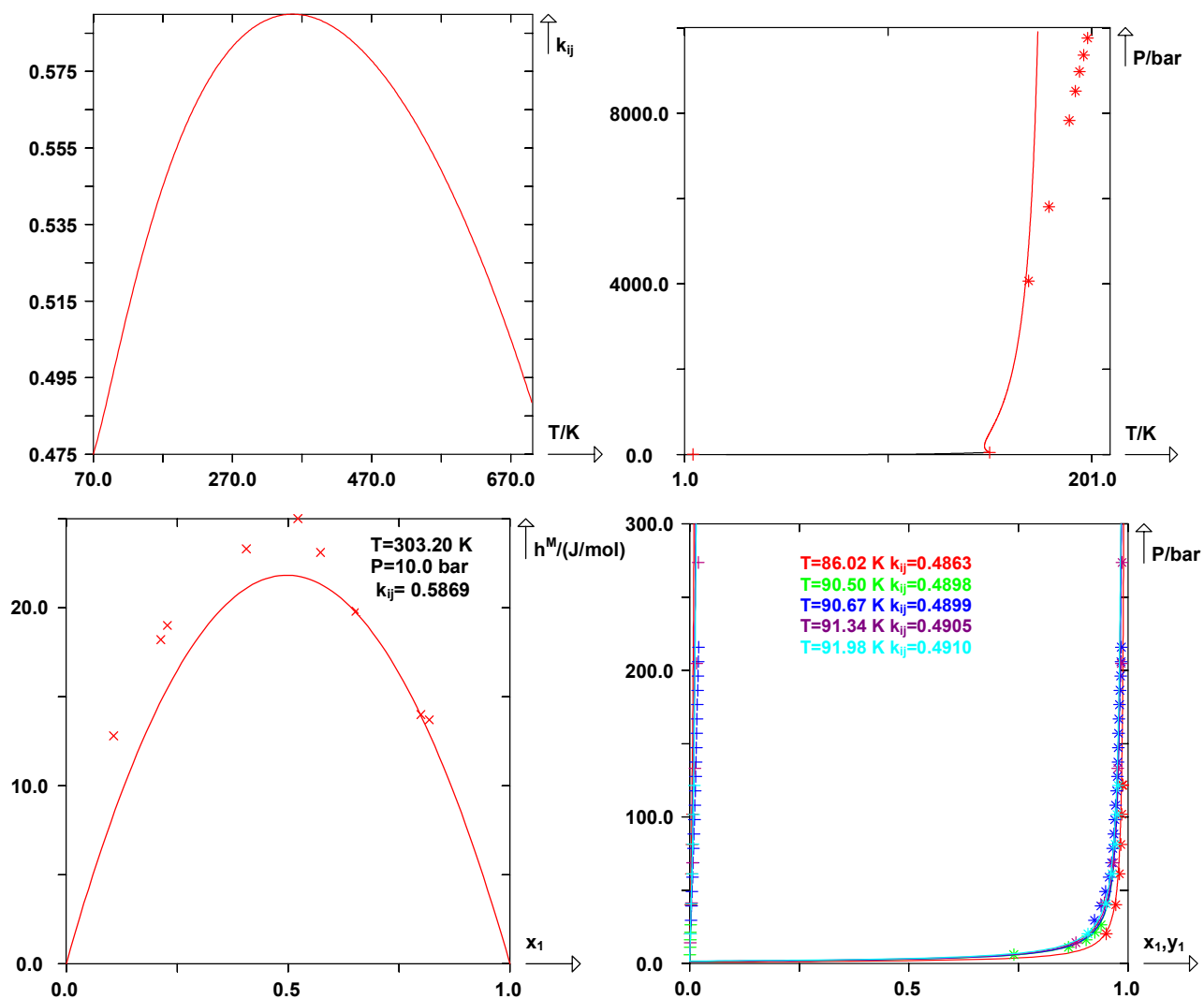


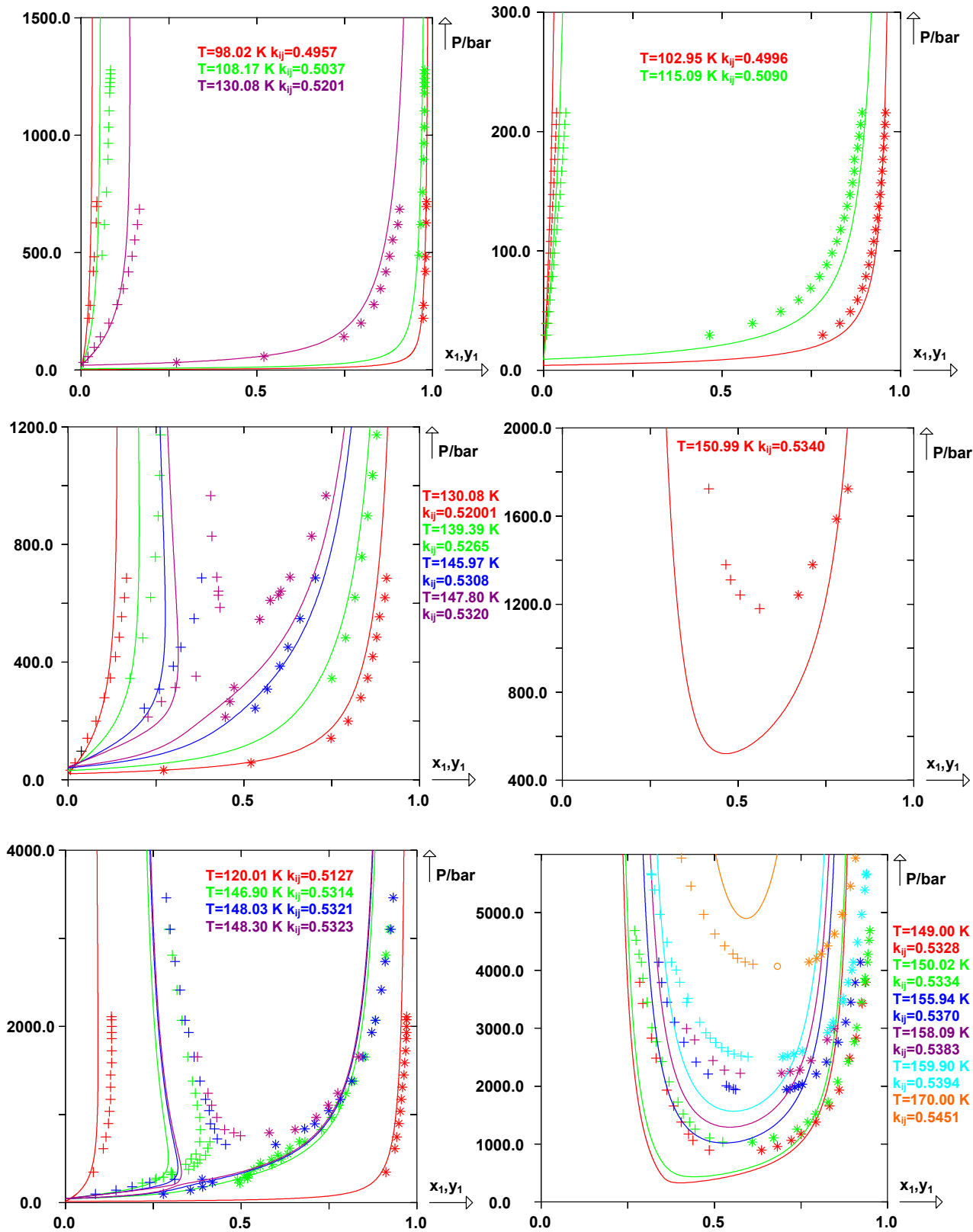
He(1)+a3(2)



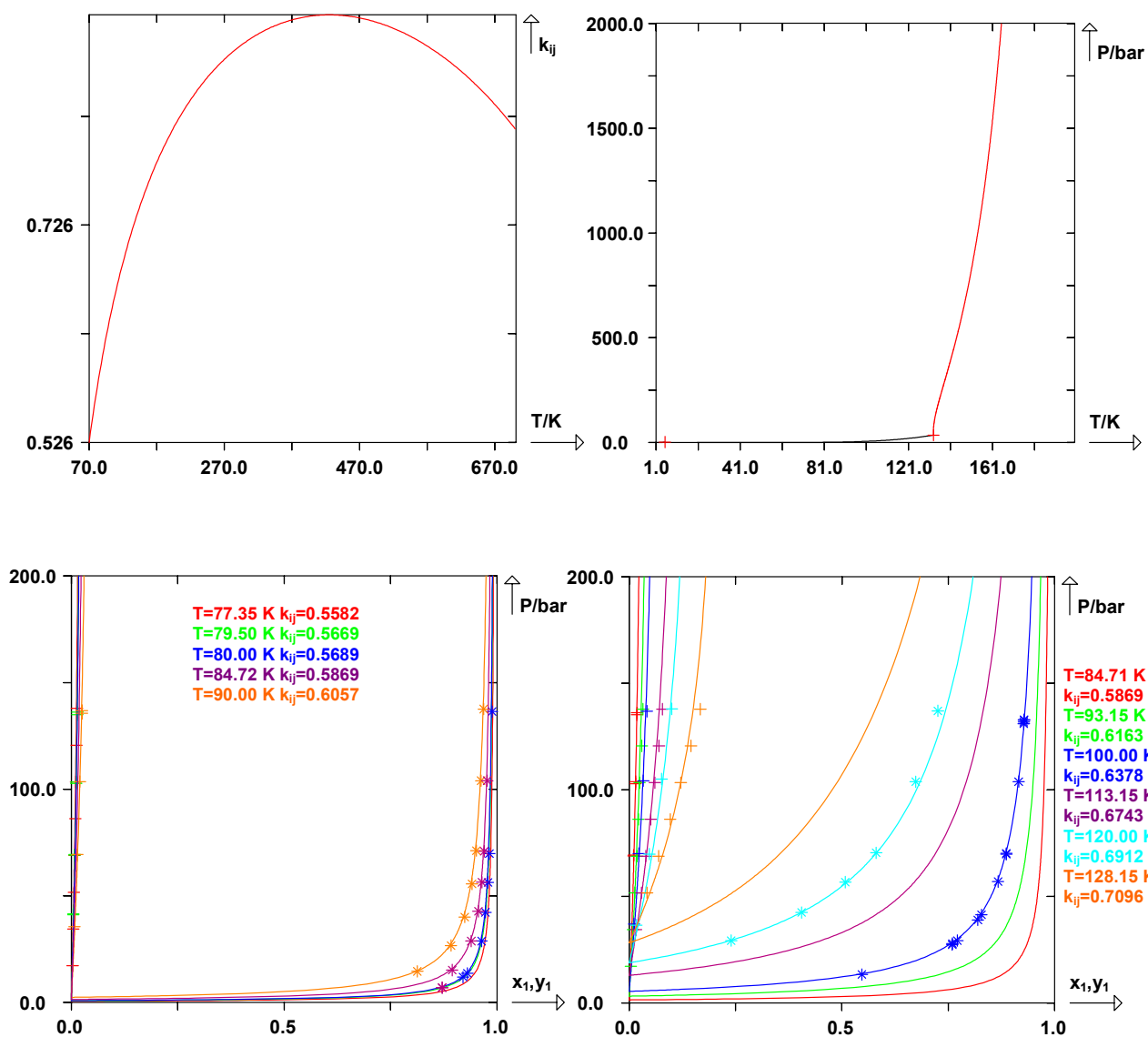
Hélium + Gaz permanents

He(1)+Ar(2)

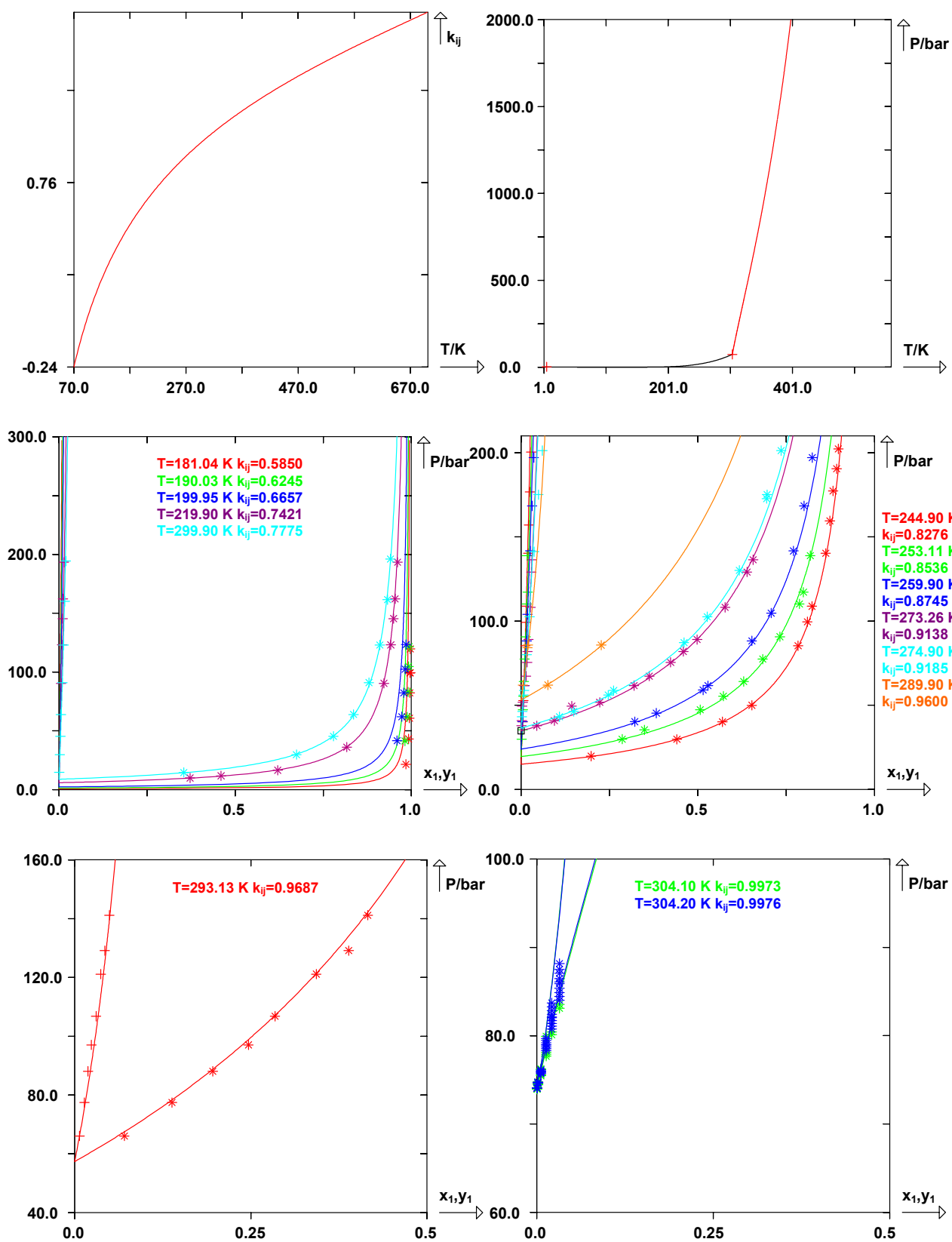




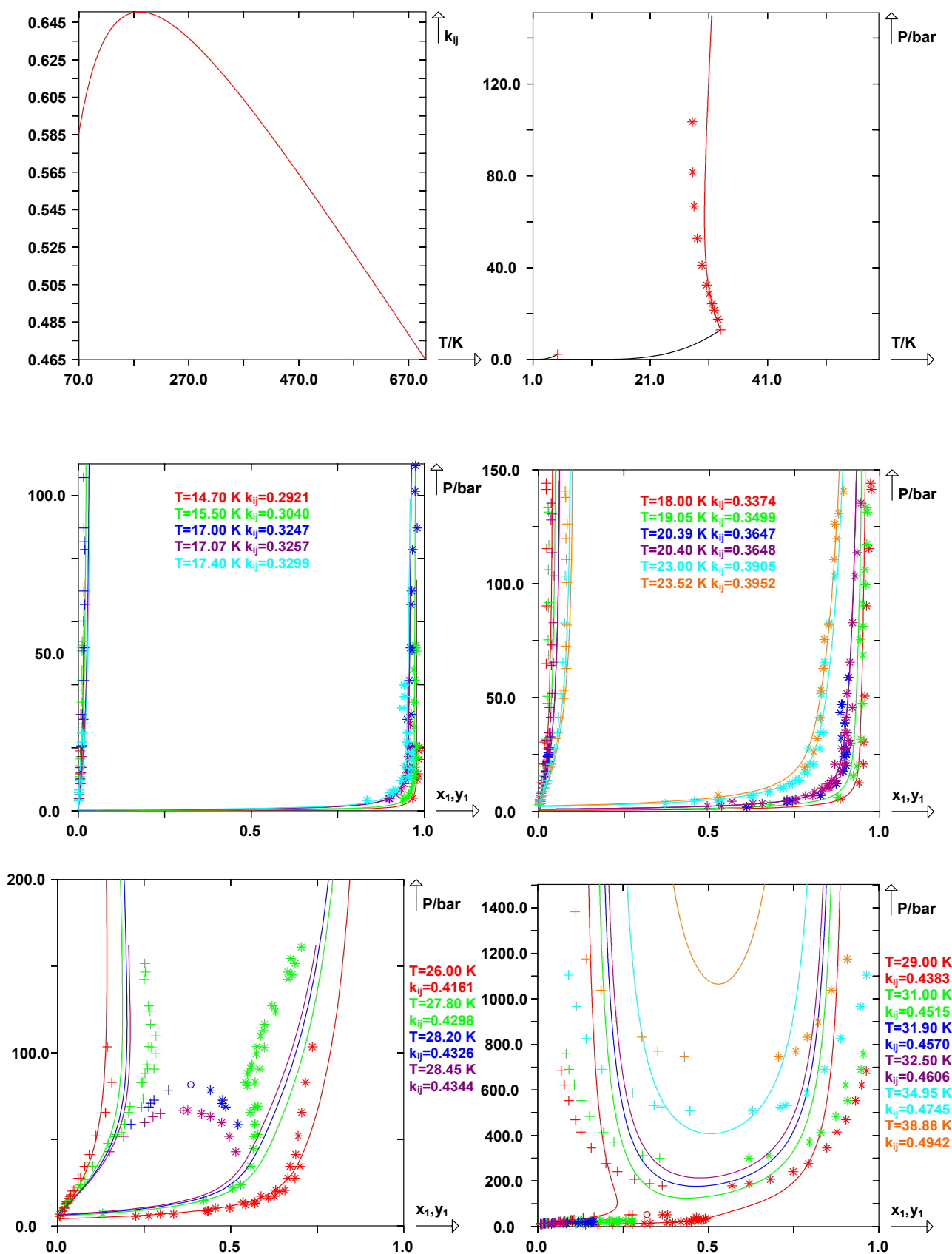
He(1)+CO(2)



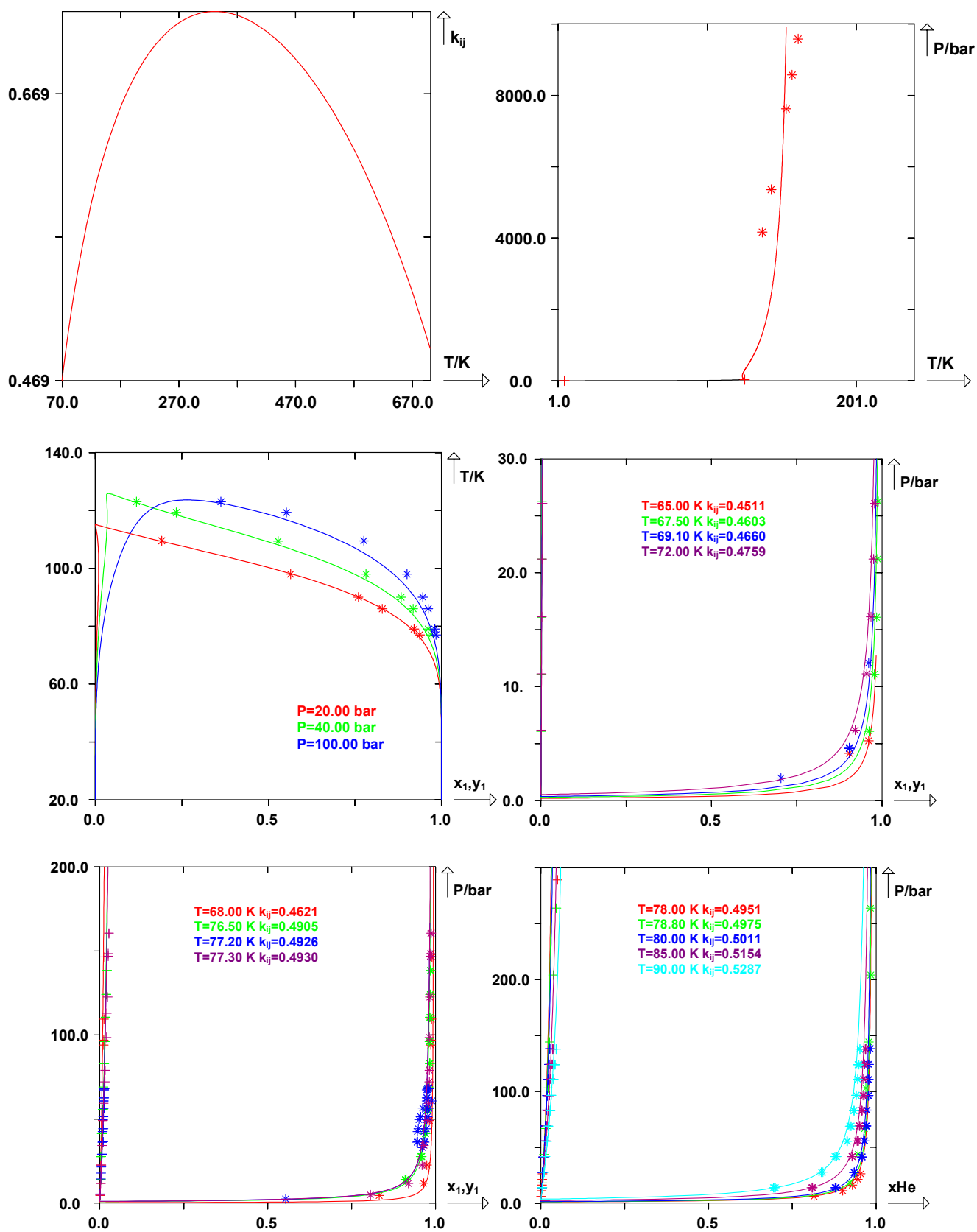
He(1)+CO₂(2)

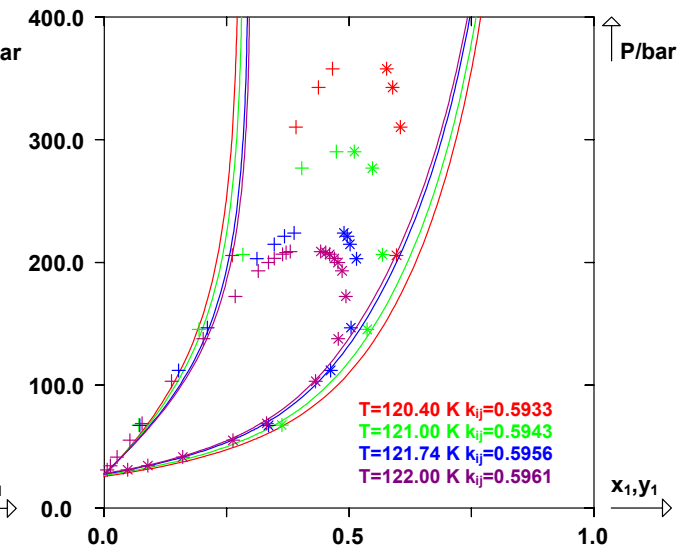
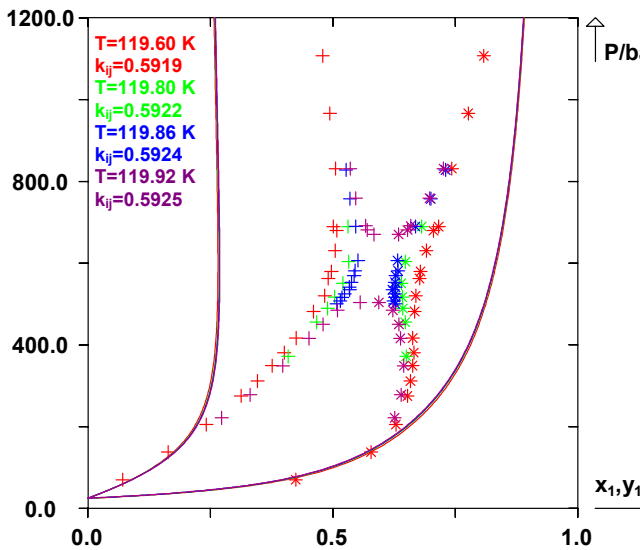
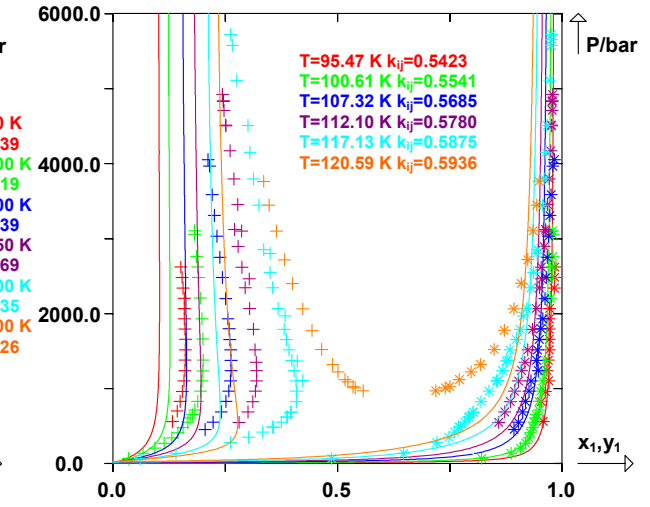
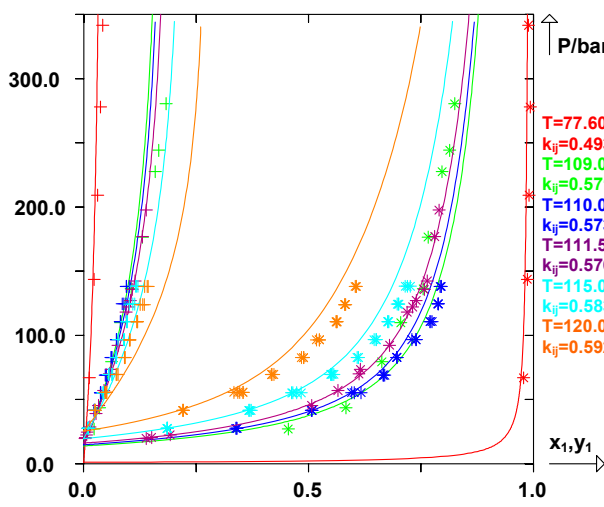
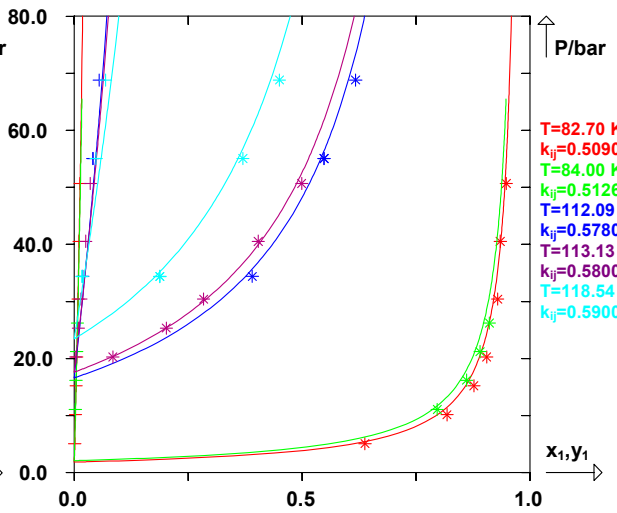
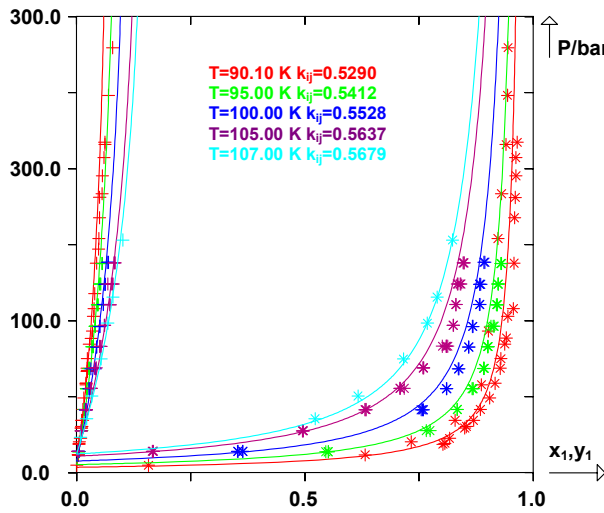


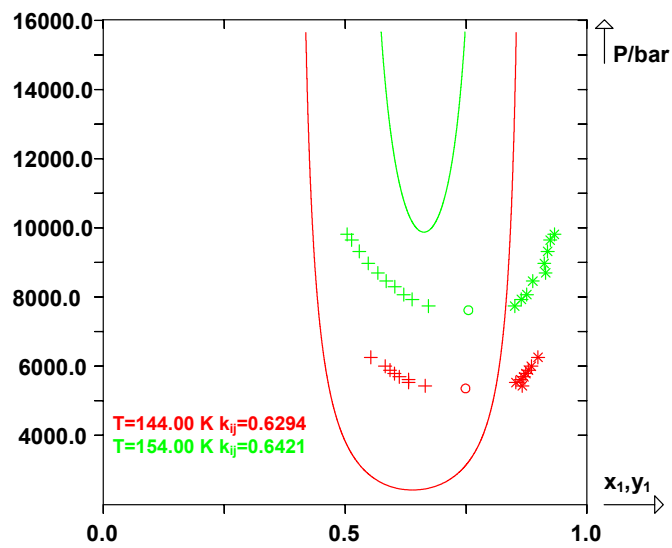
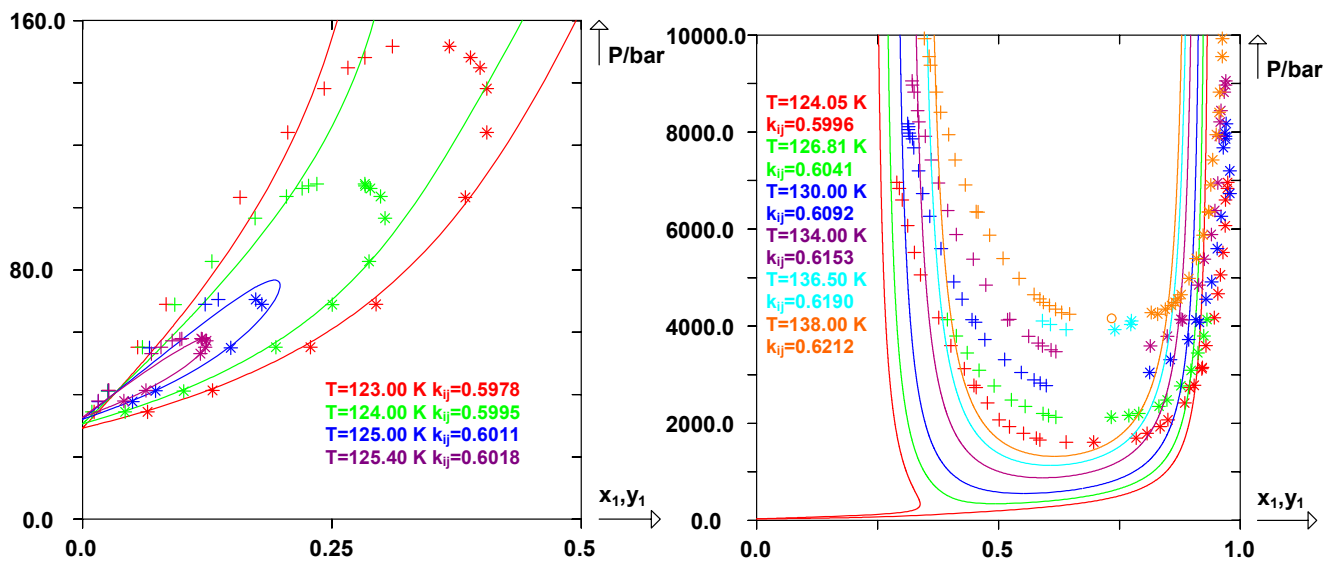
$\text{He}(1)+\text{H}_2(2)$



He(1)+N2(2)



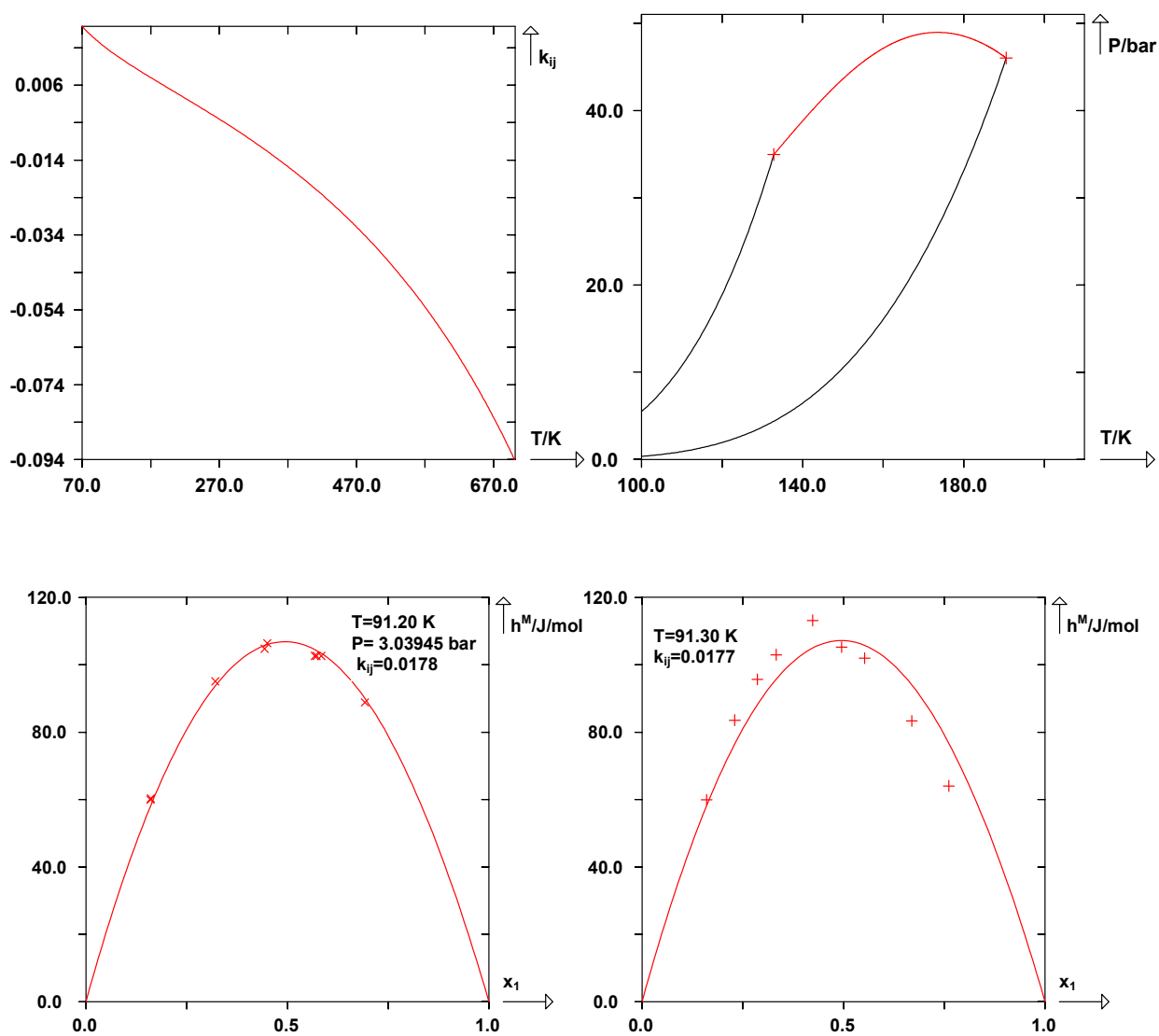


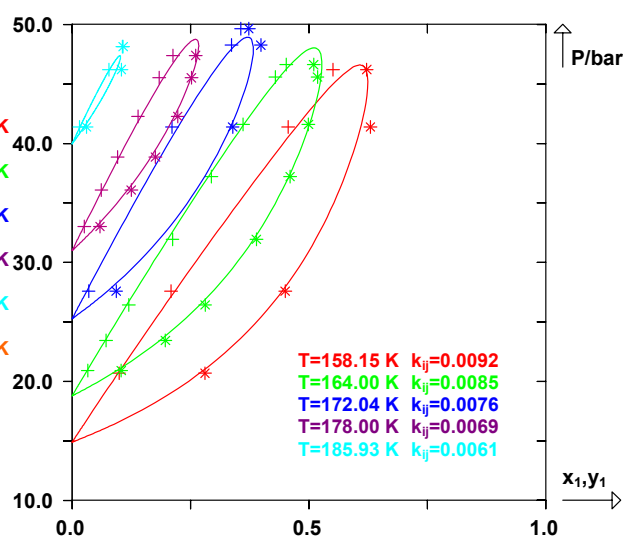
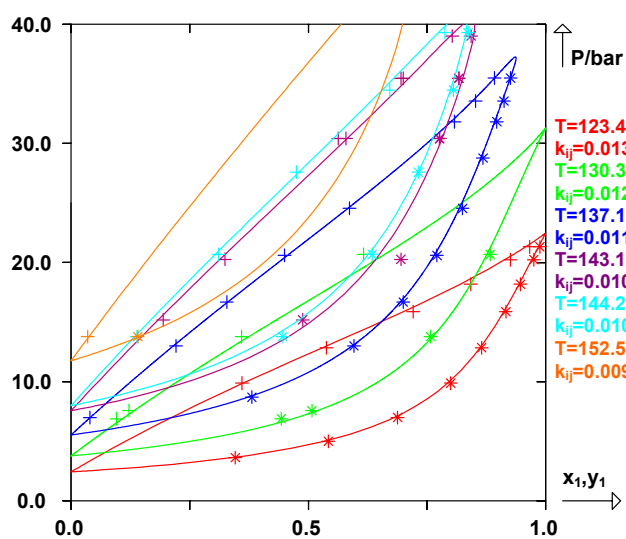
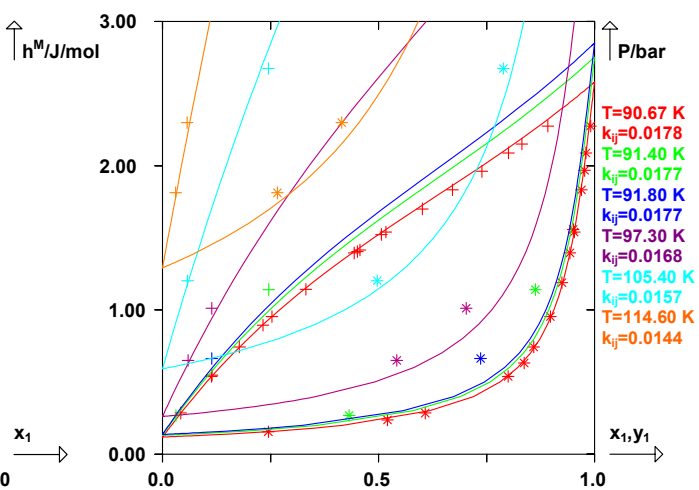
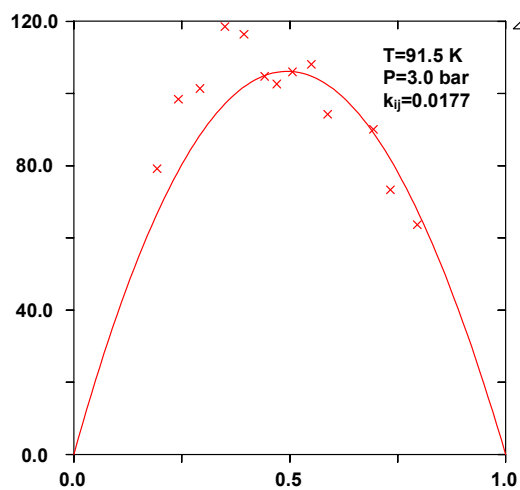


Résultats pour les systèmes binaires contenant du monoxyde de carbone

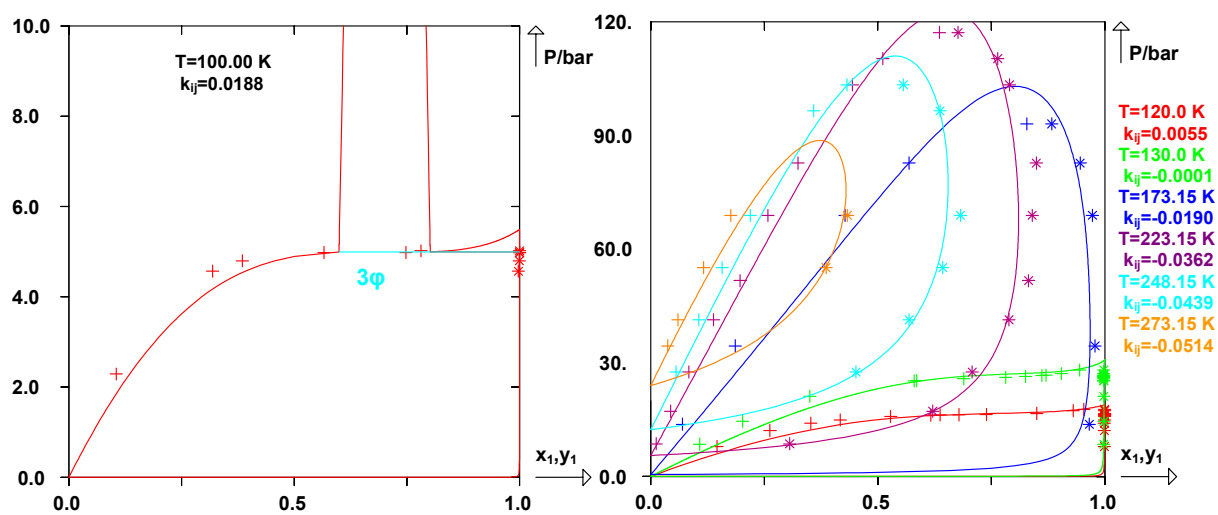
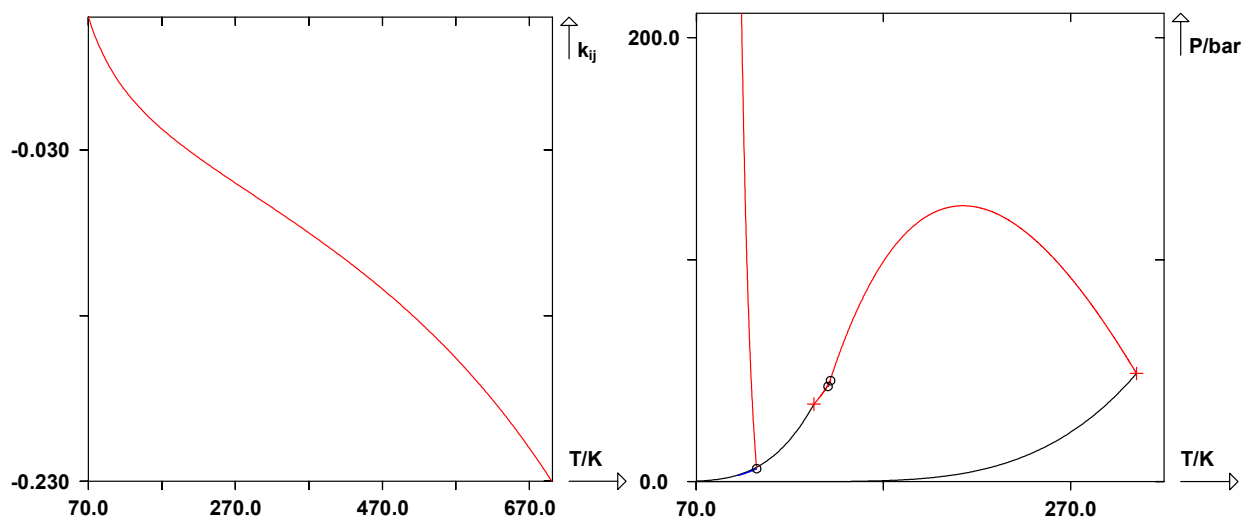
Monoxyde de carbone + Alcanes linéaires

CO(1)+CH₄(2)

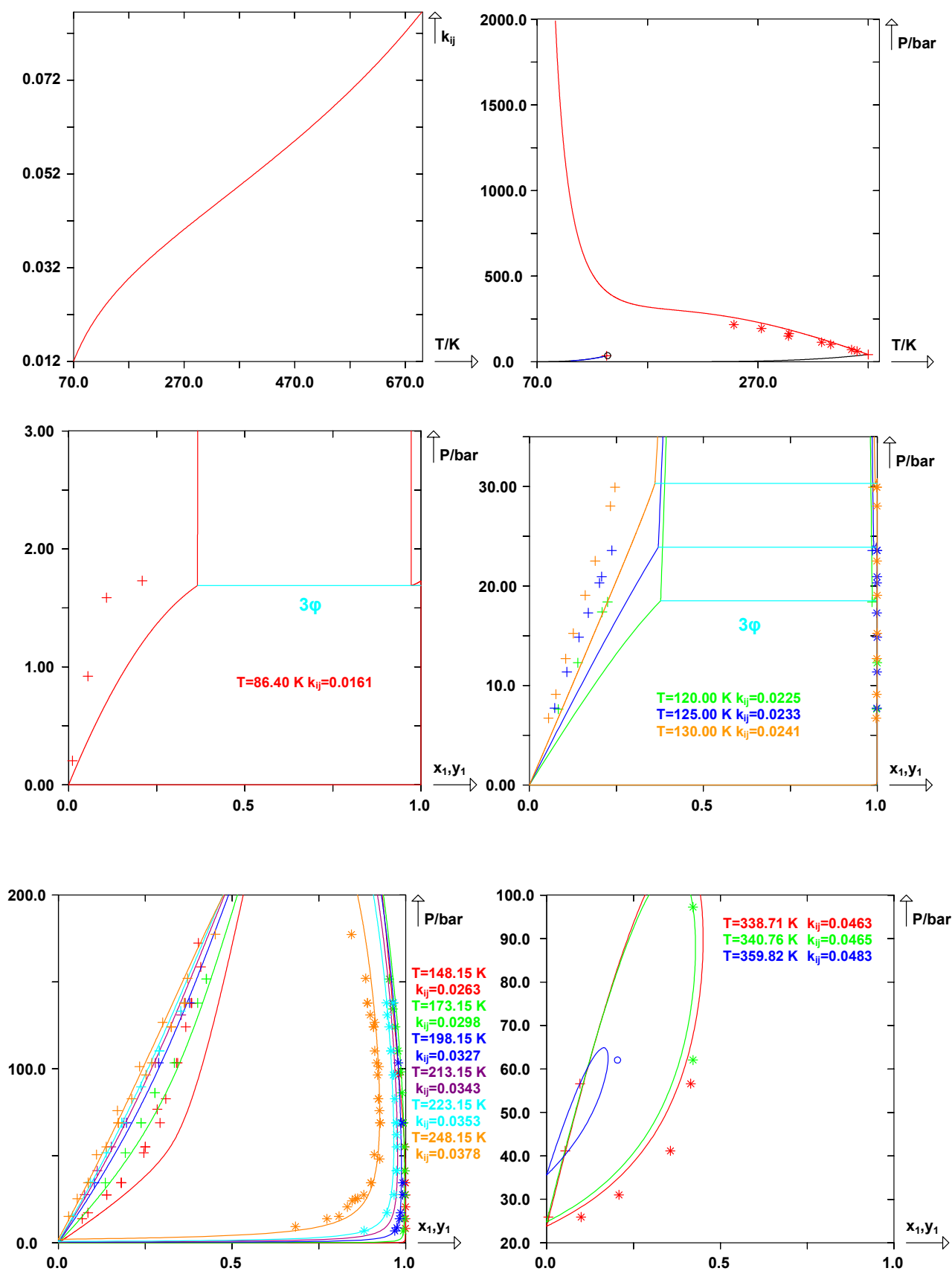


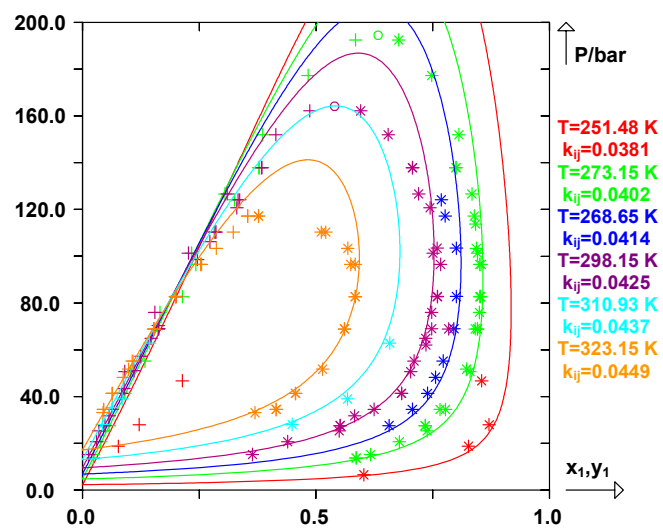


CO(1)+2(2)

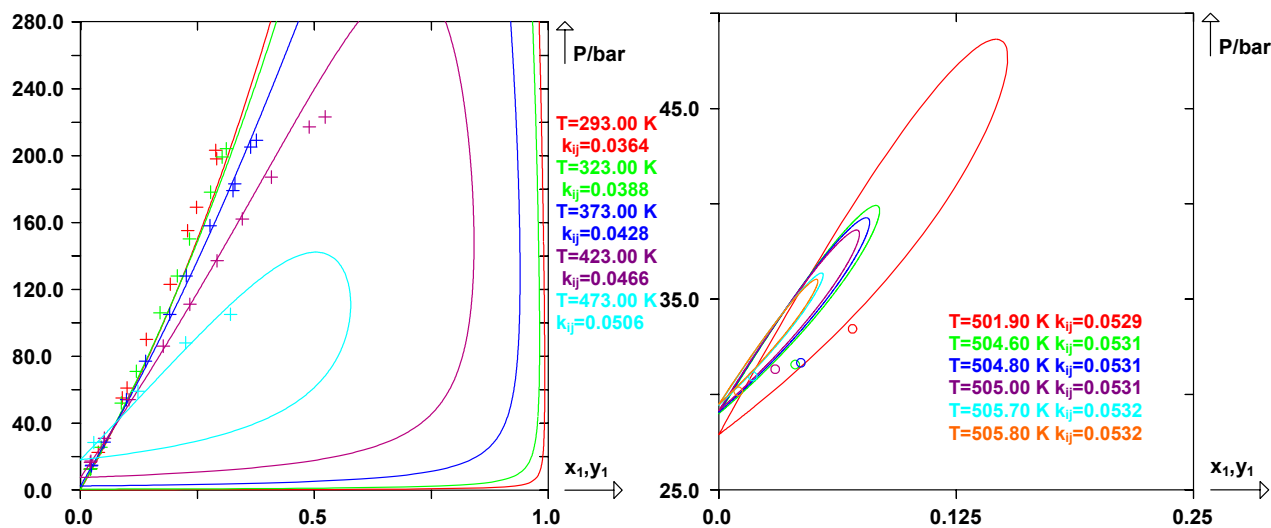
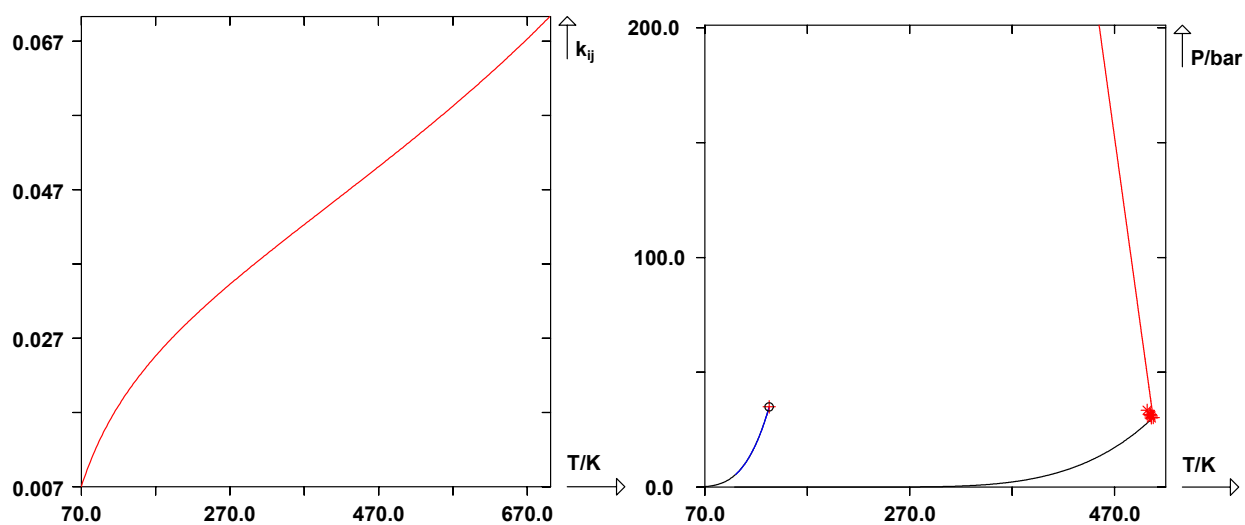


CO(1)+3(2)

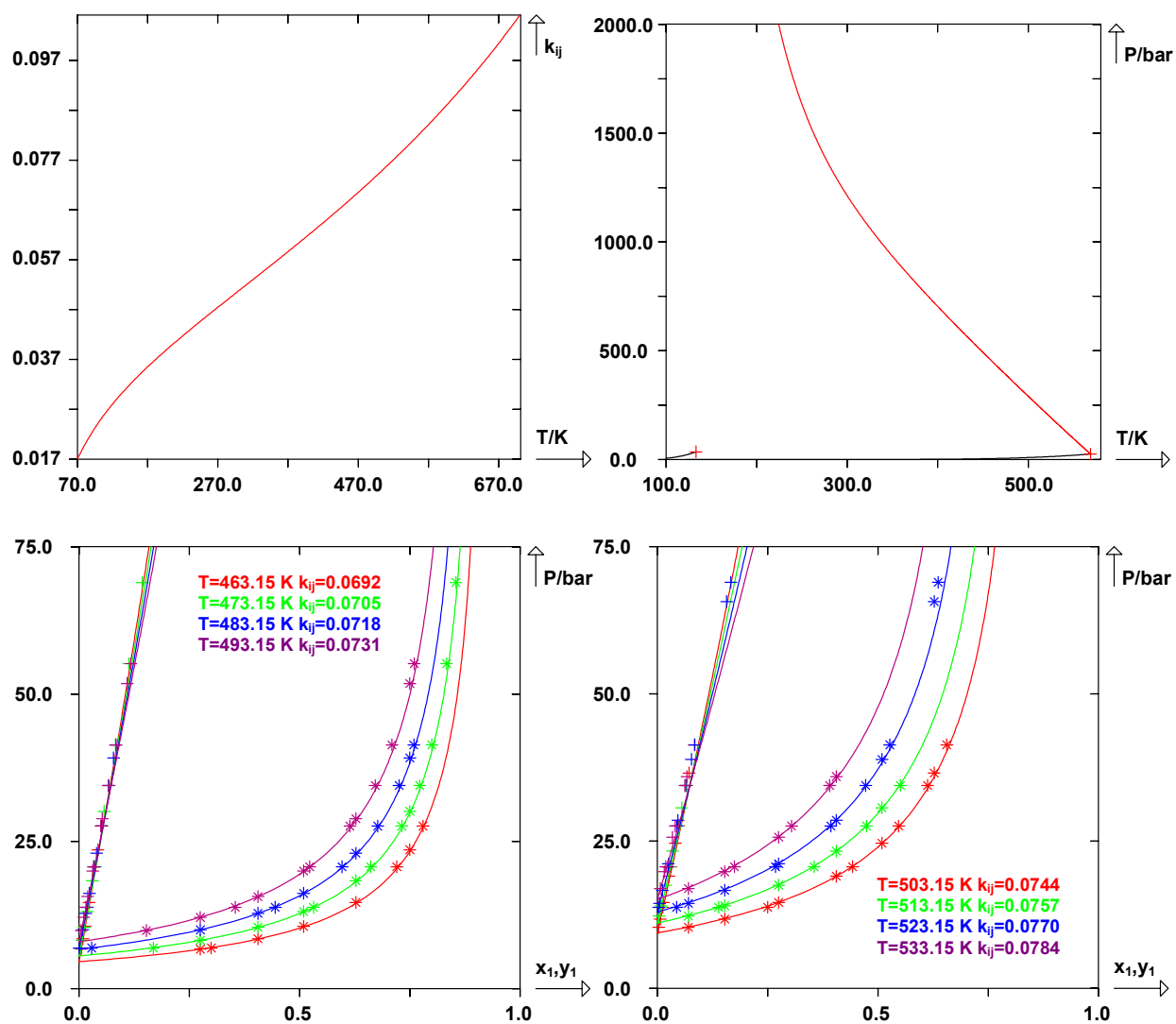




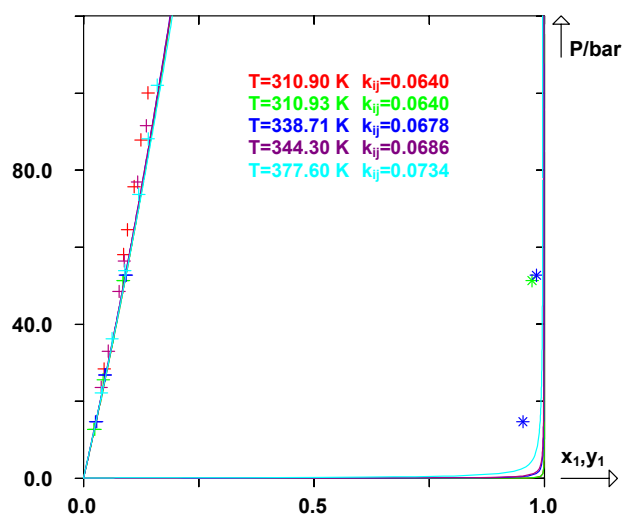
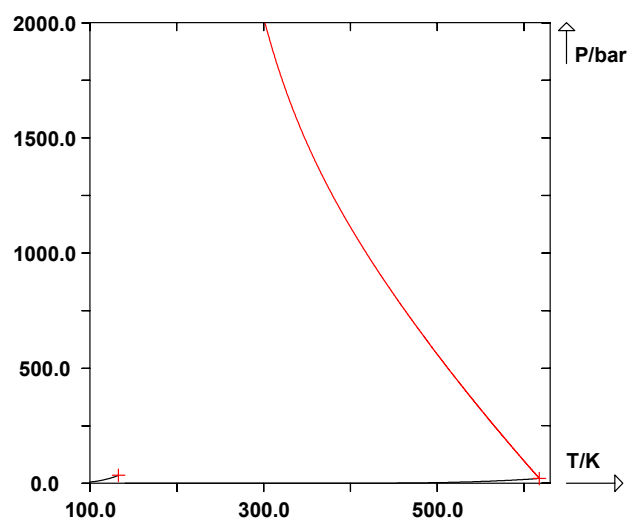
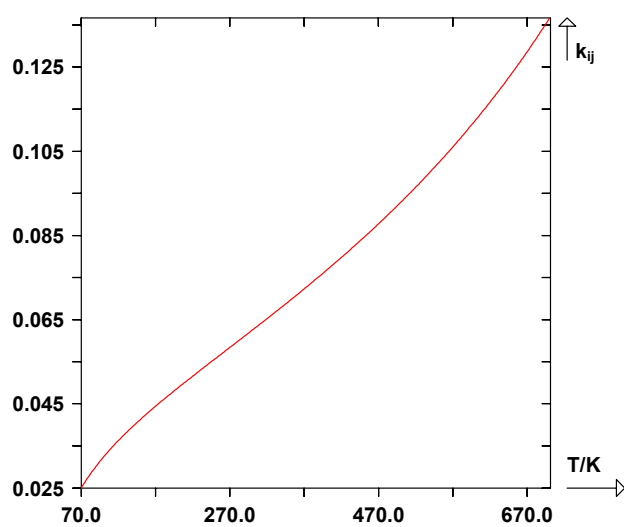
CO(1)+6(2)



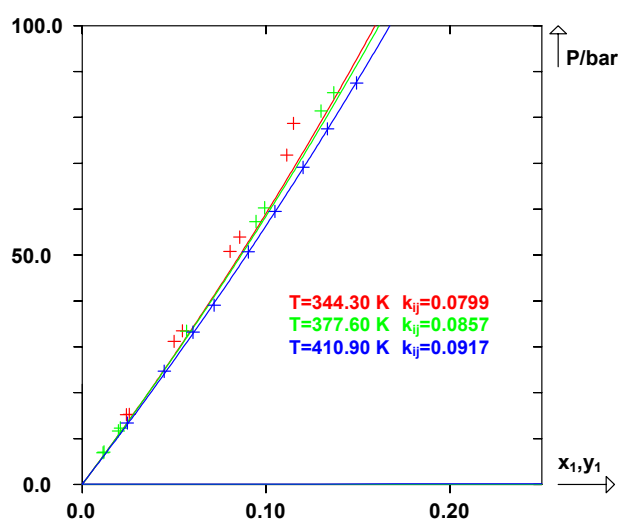
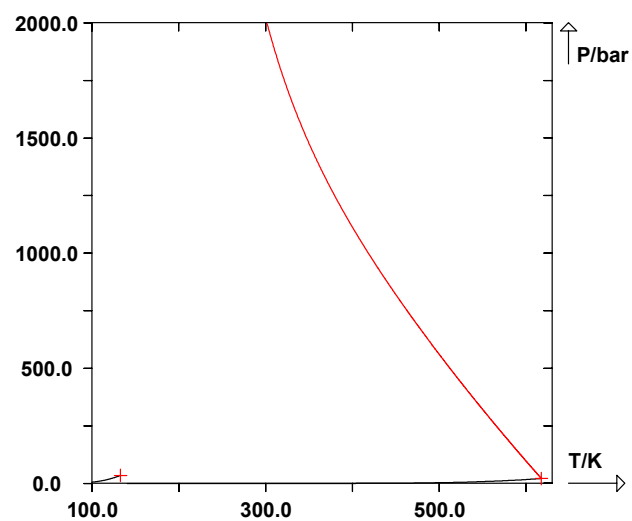
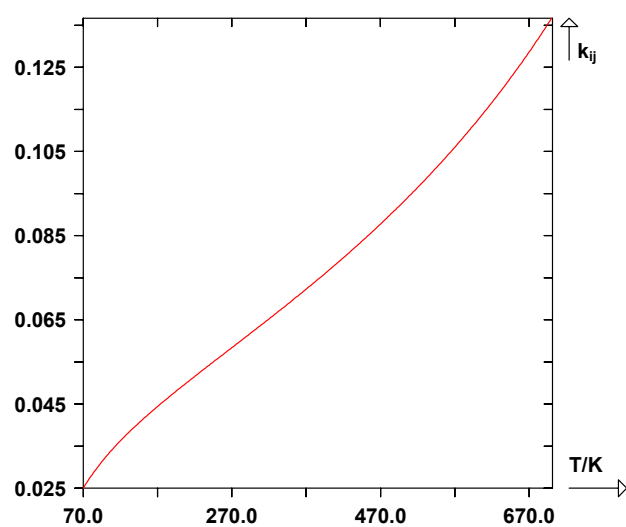
CO(1)+8(2)



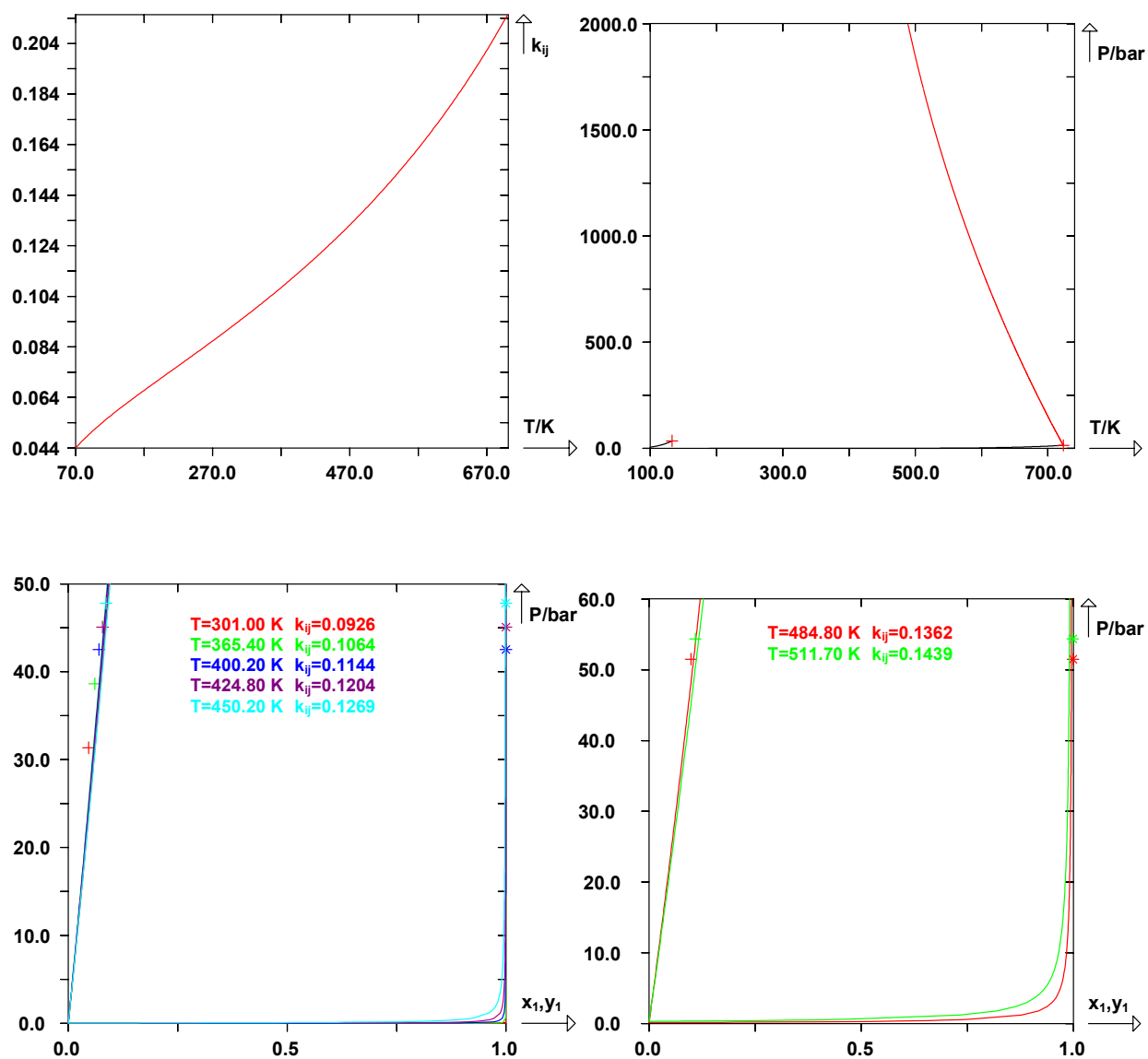
CO(1)+10(2)



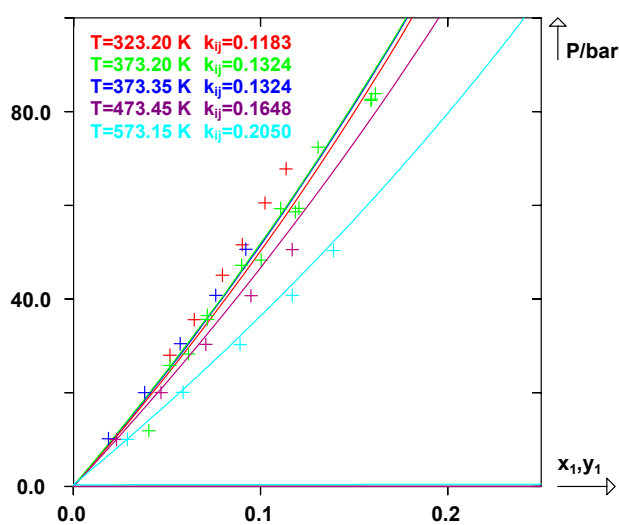
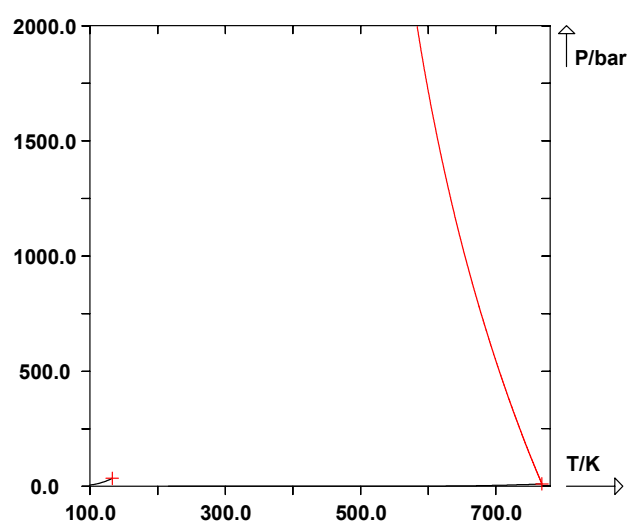
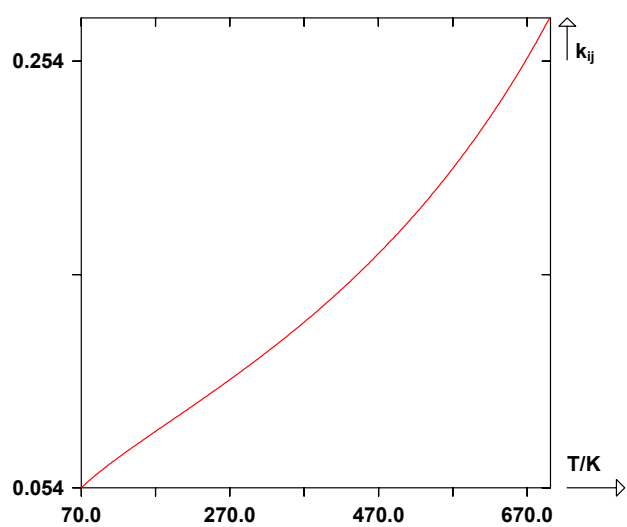
CO(1)+12(2)



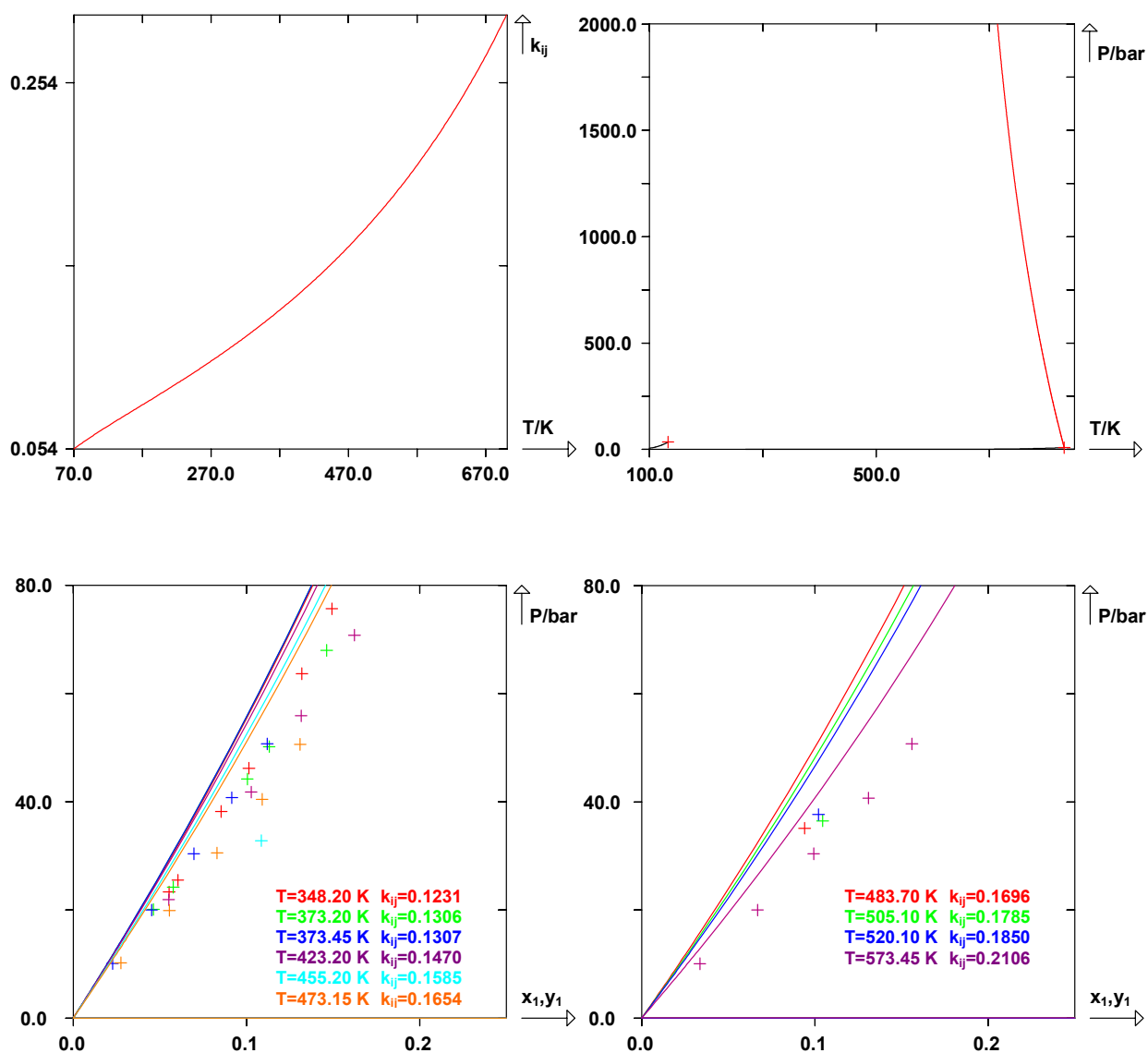
CO(1)+16(2)



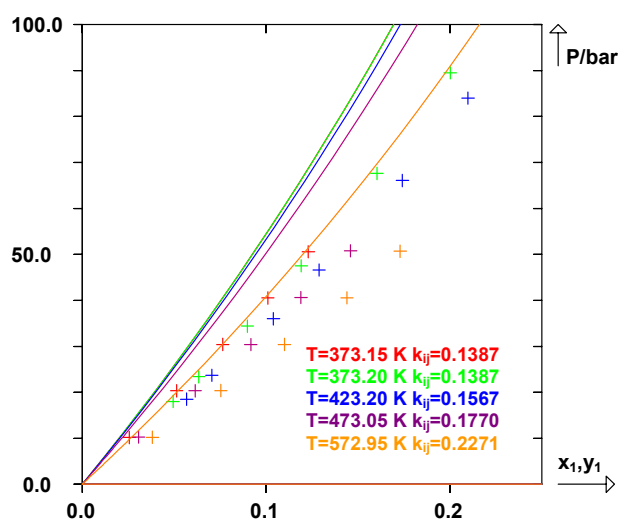
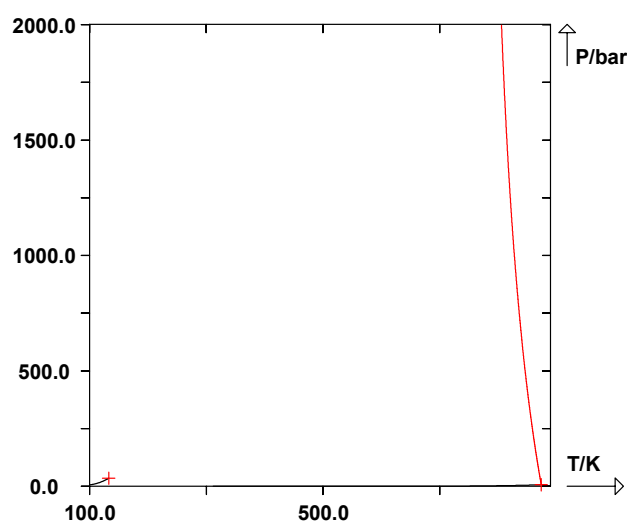
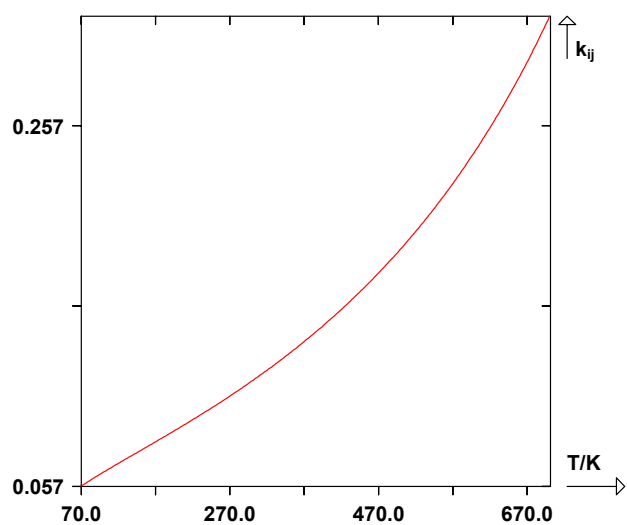
CO(1)+2O(2)



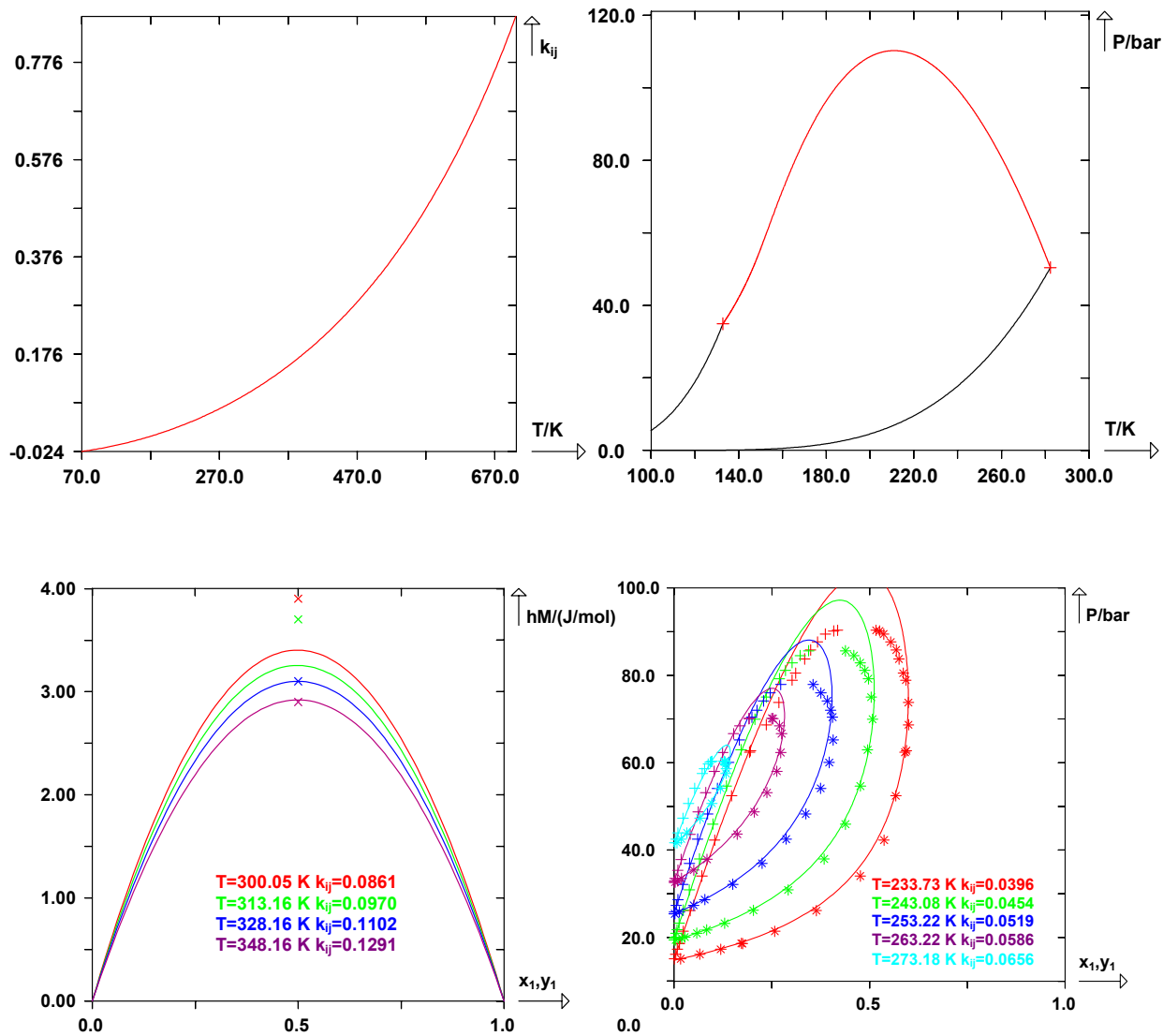
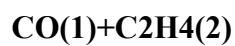
CO(1)+28(2)



CO(1)+36(2)

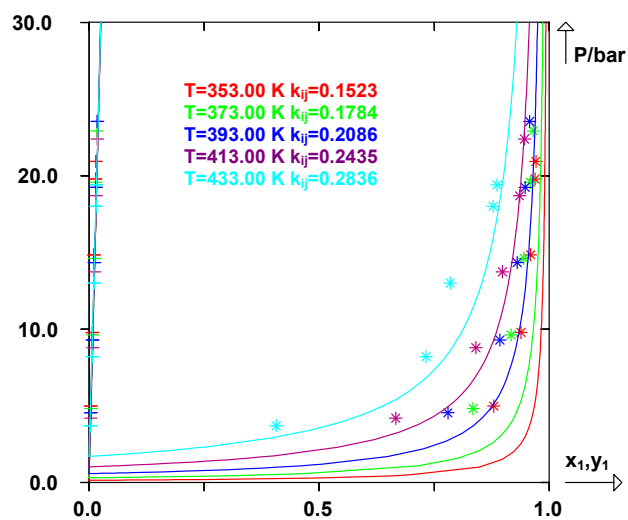
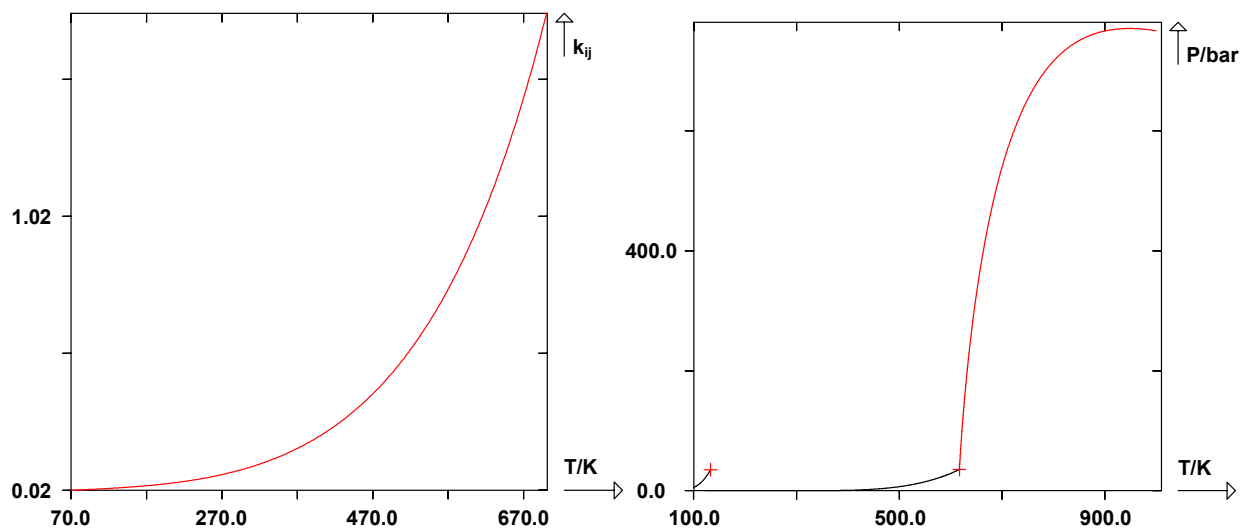


Monoxyde de carbone + Alcènes

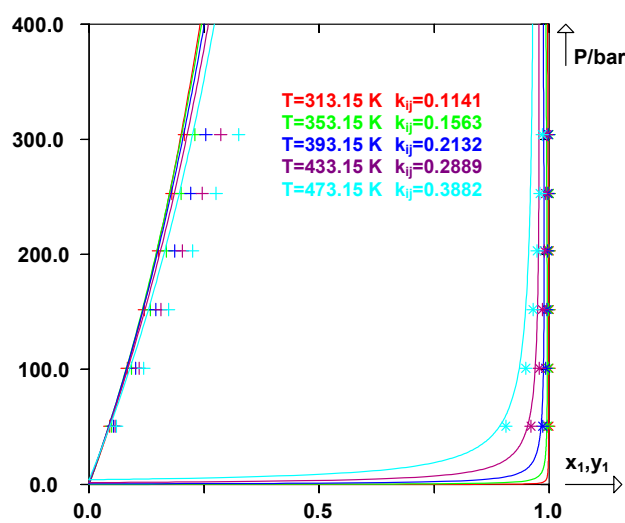
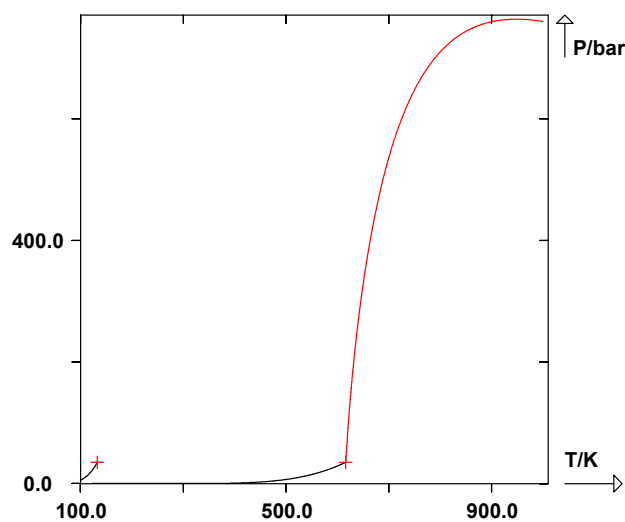
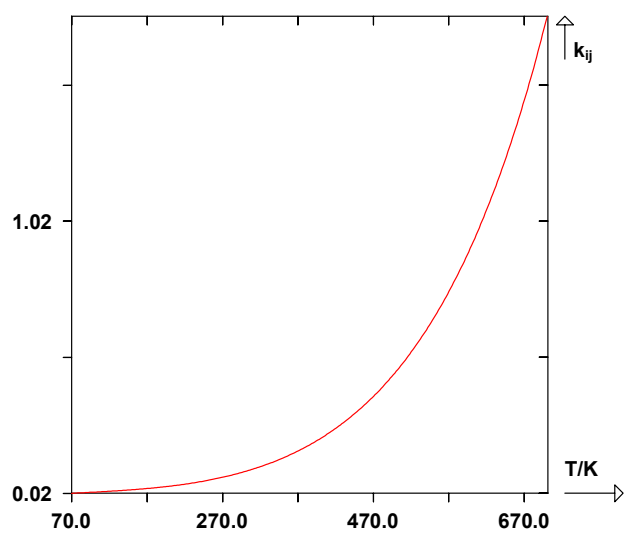


Monoxyde de carbone + Aromatiques

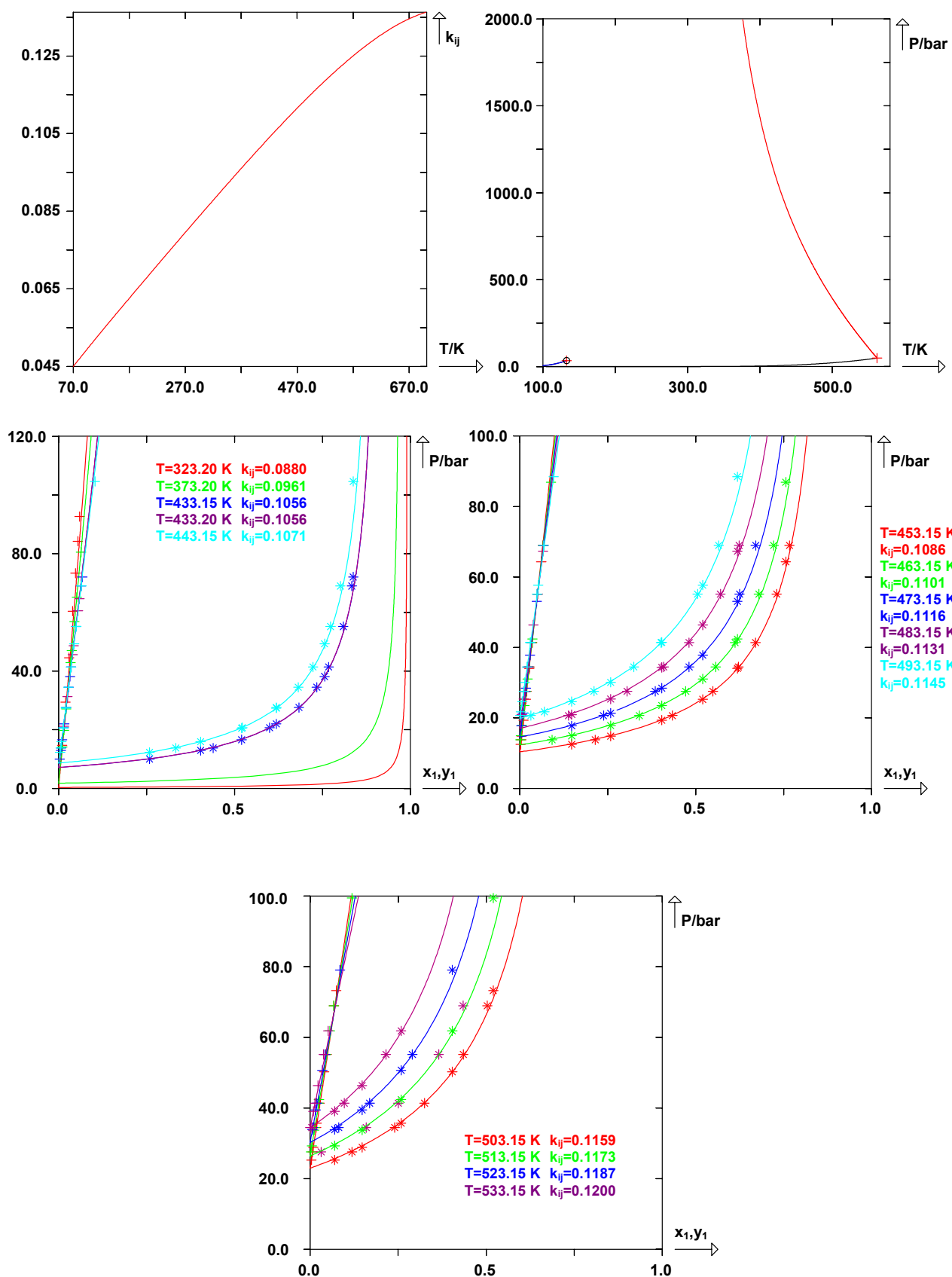
CO(1)+13mB(2)



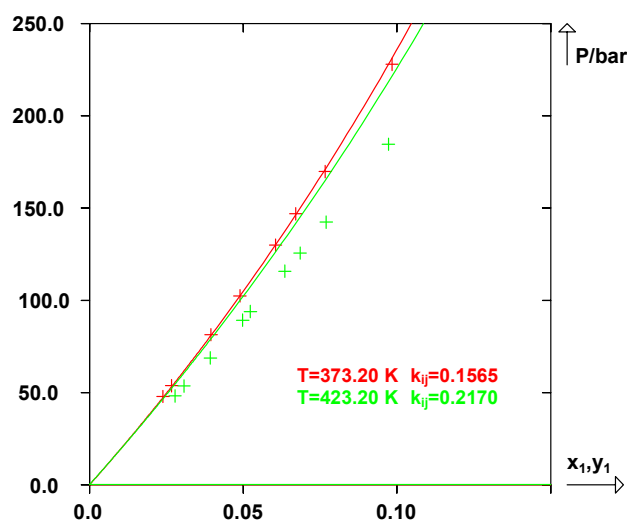
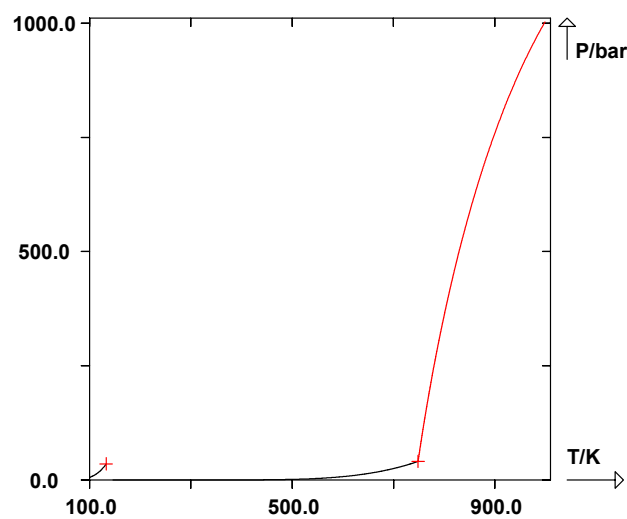
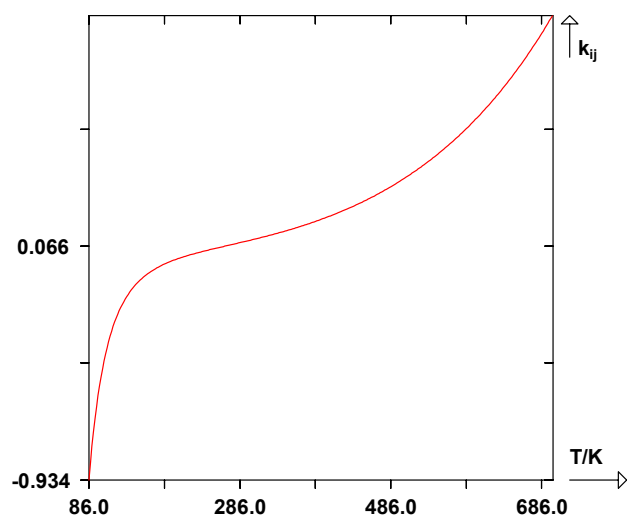
CO(1)+14mB(2)



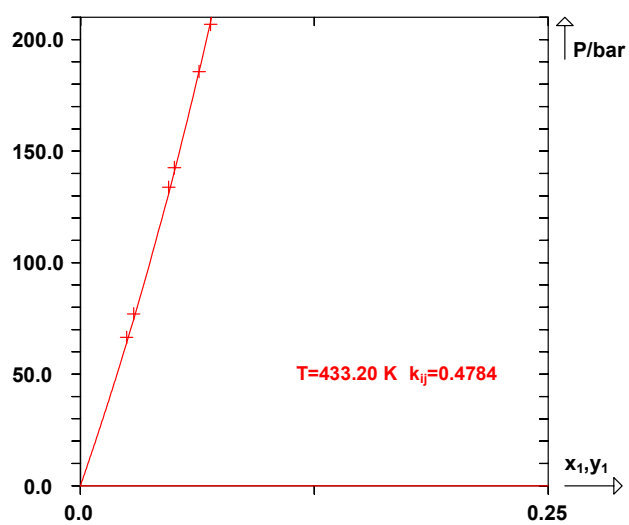
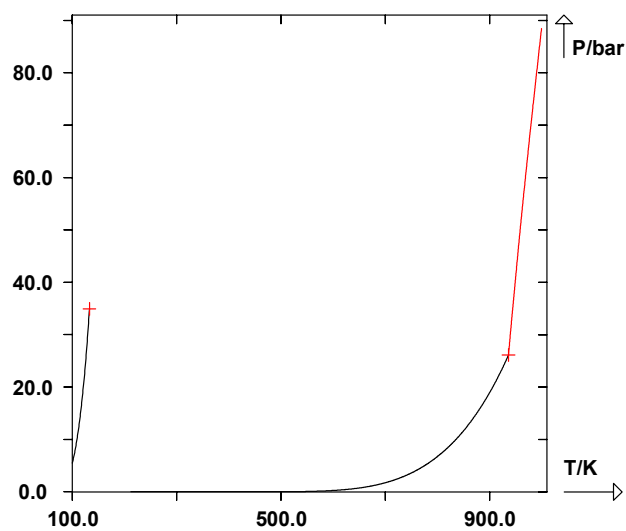
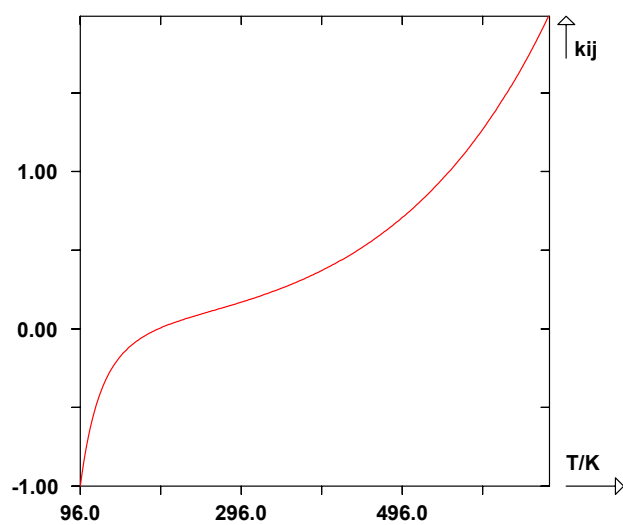
CO(1)+B(2)



CO(1)+BB(2)

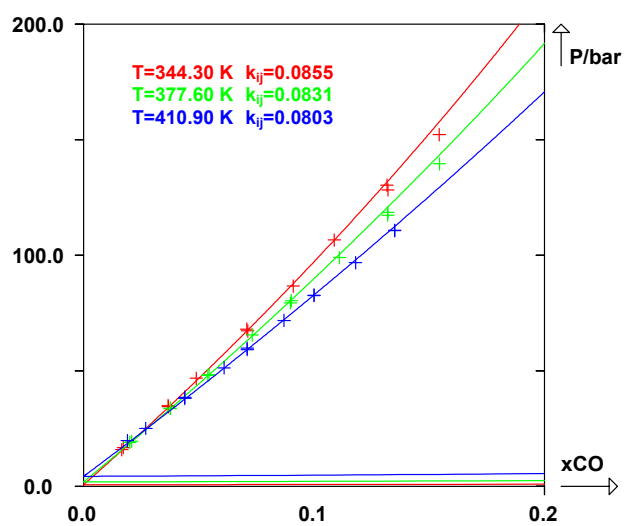
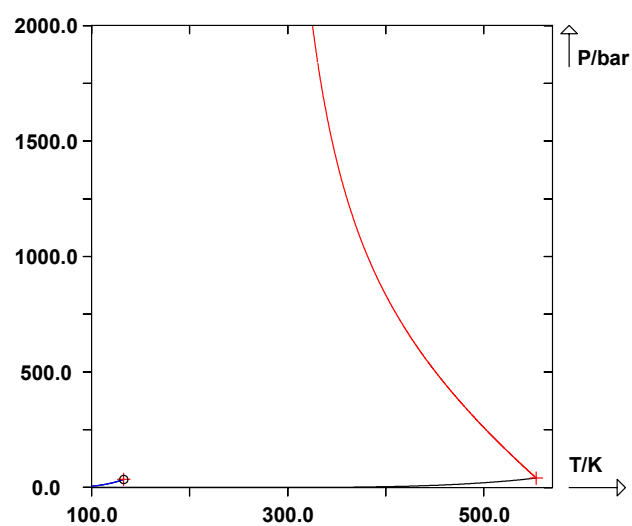
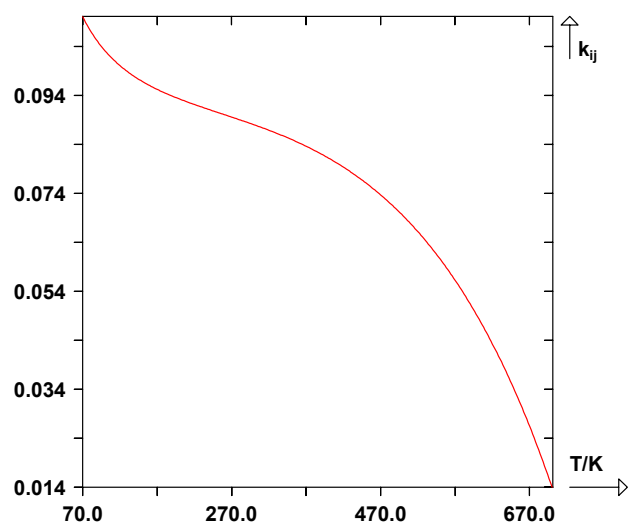


CO(1)+pyr(2)



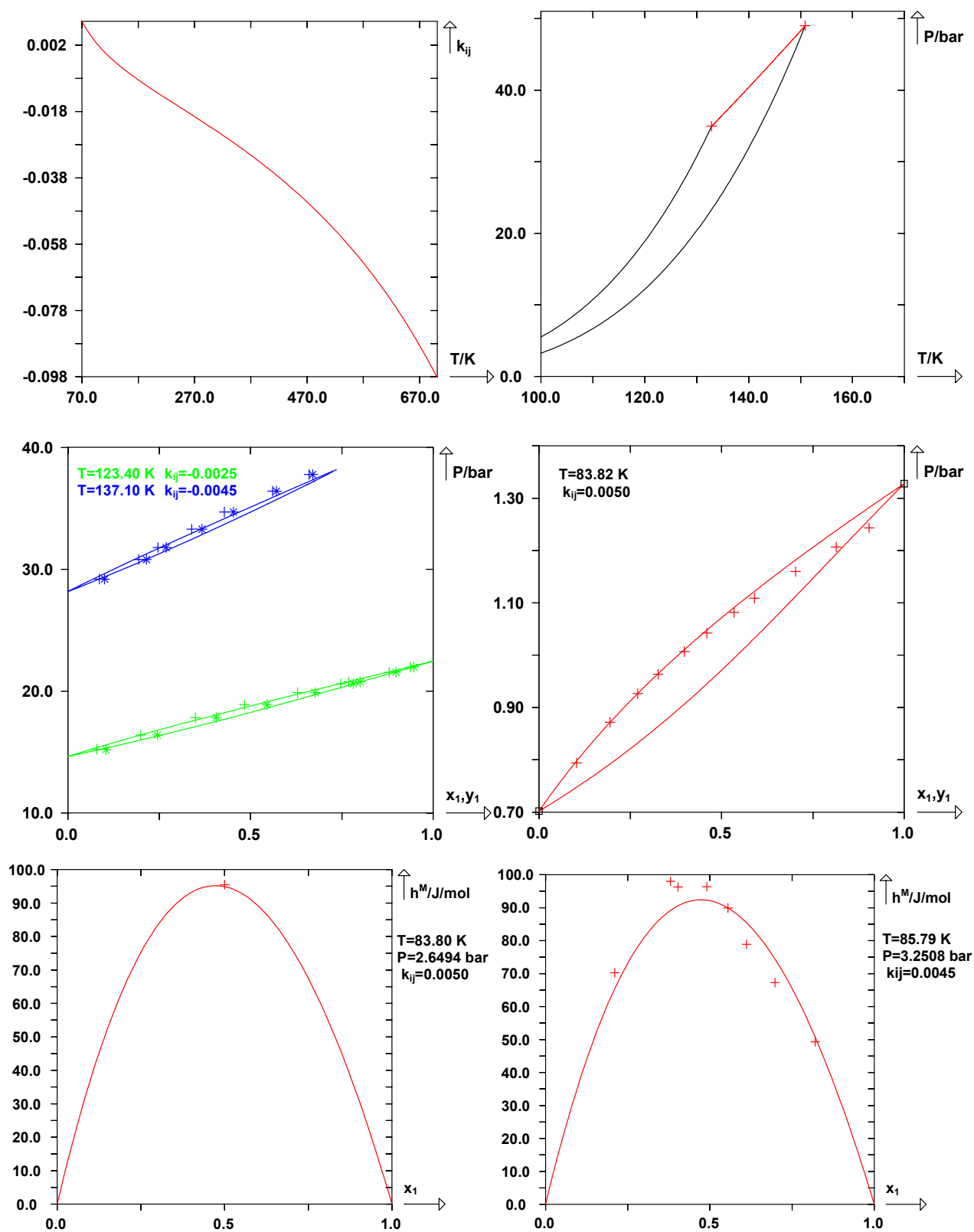
Monoxyde de carbone + Cycloalcanes

CO(1)+C6(2)

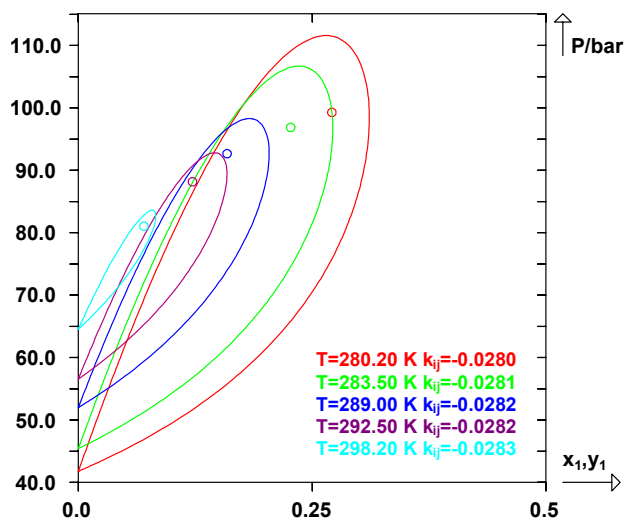
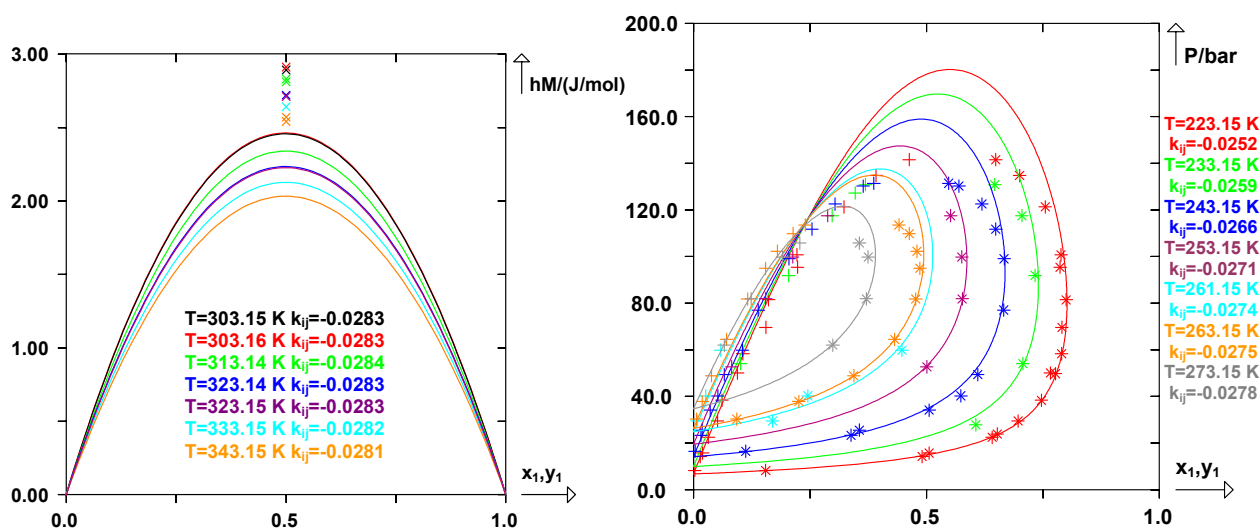
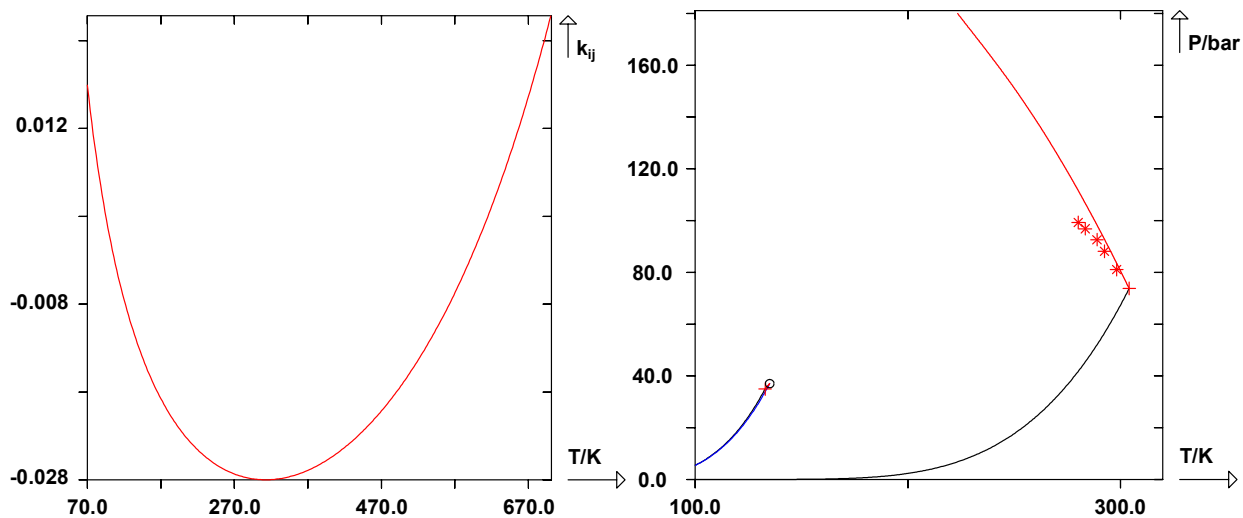


Monoxyde de carbone + Gaz permanents

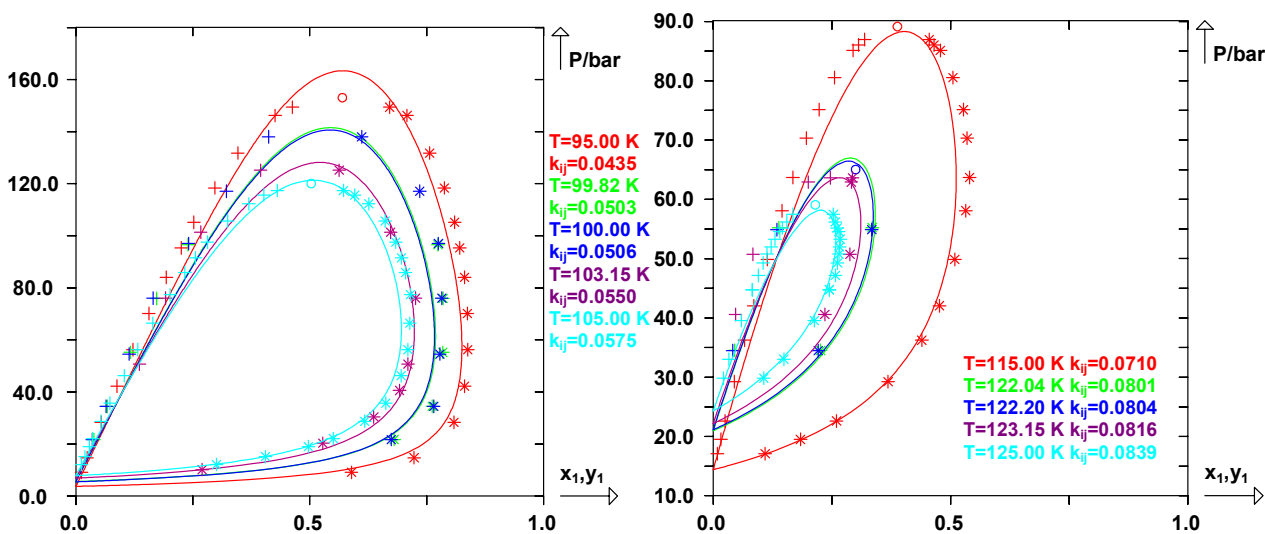
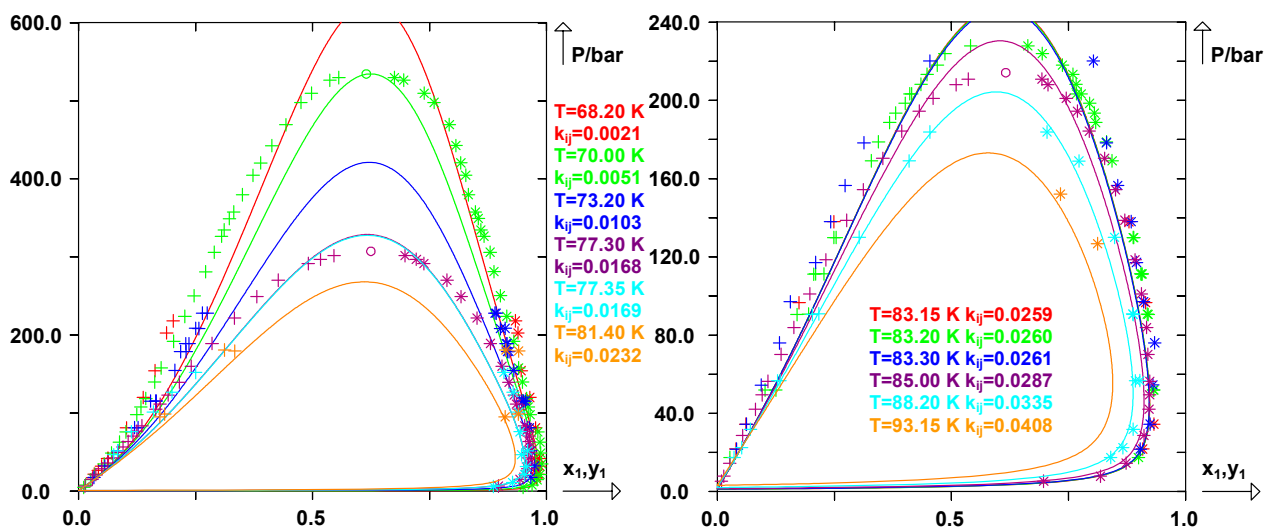
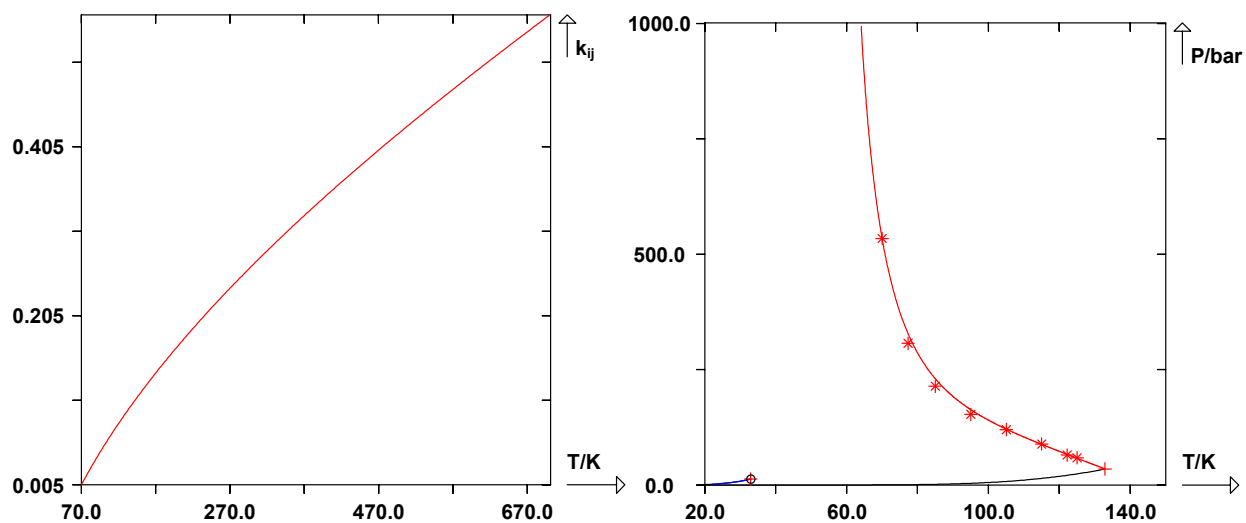
CO(1)+Ar(2)



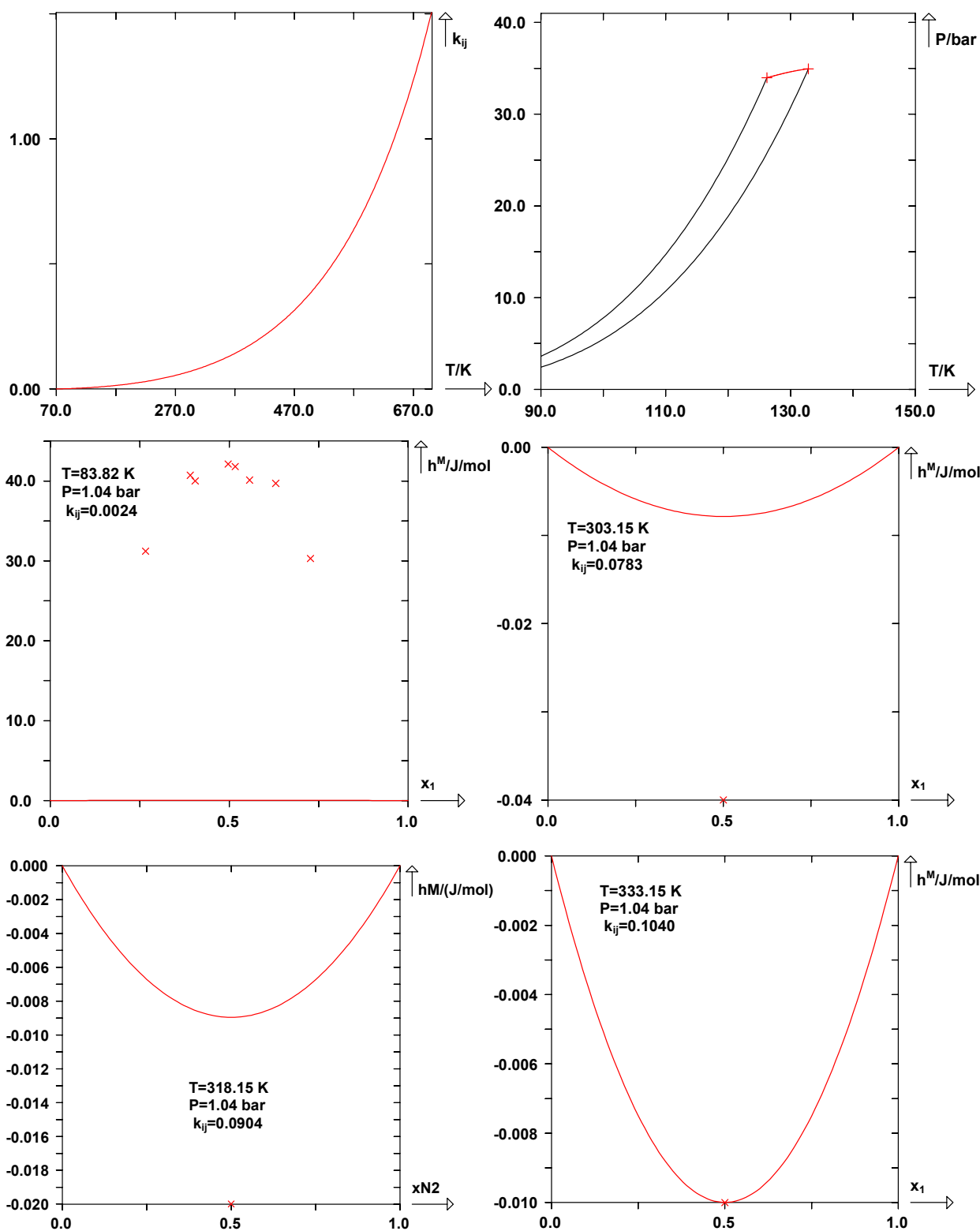
CO(1)+CO₂(2)

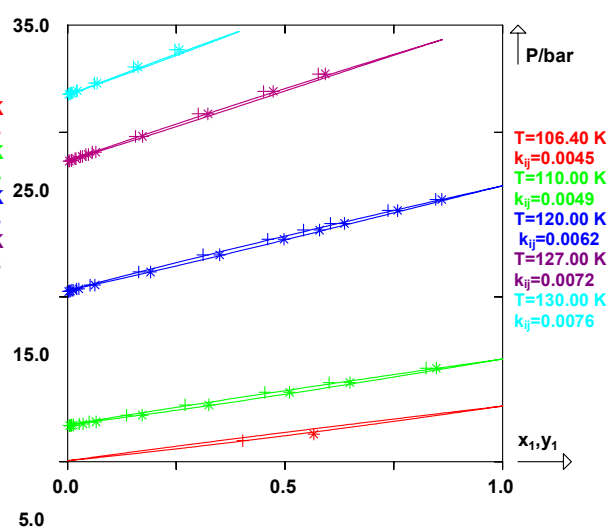
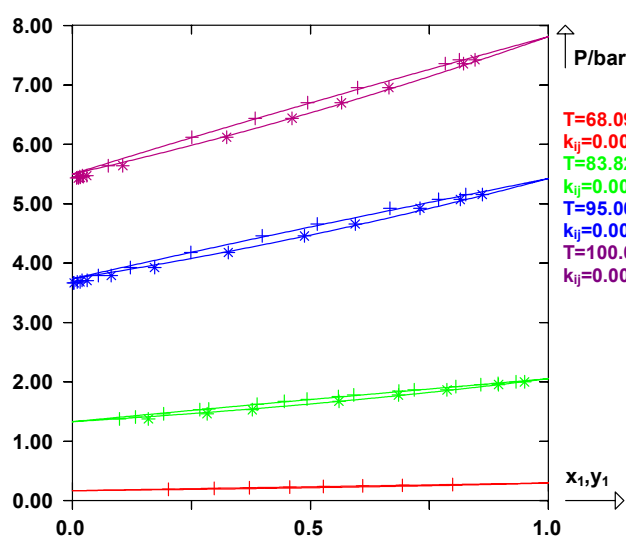
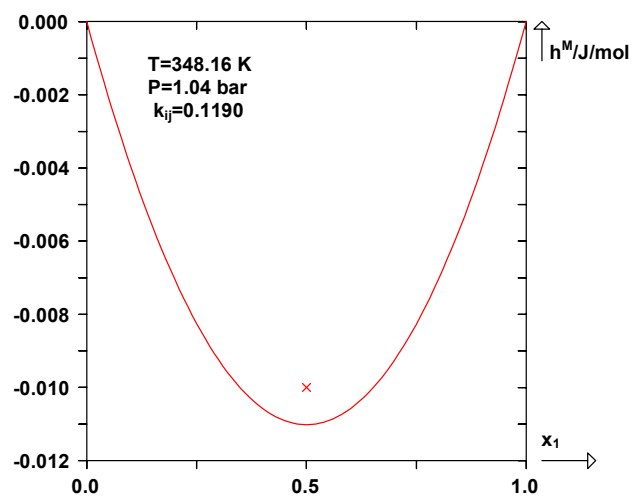


$\text{H}_2(1)+\text{CO}(2)$



$\text{N}_2(1)+\text{CO}(2)$

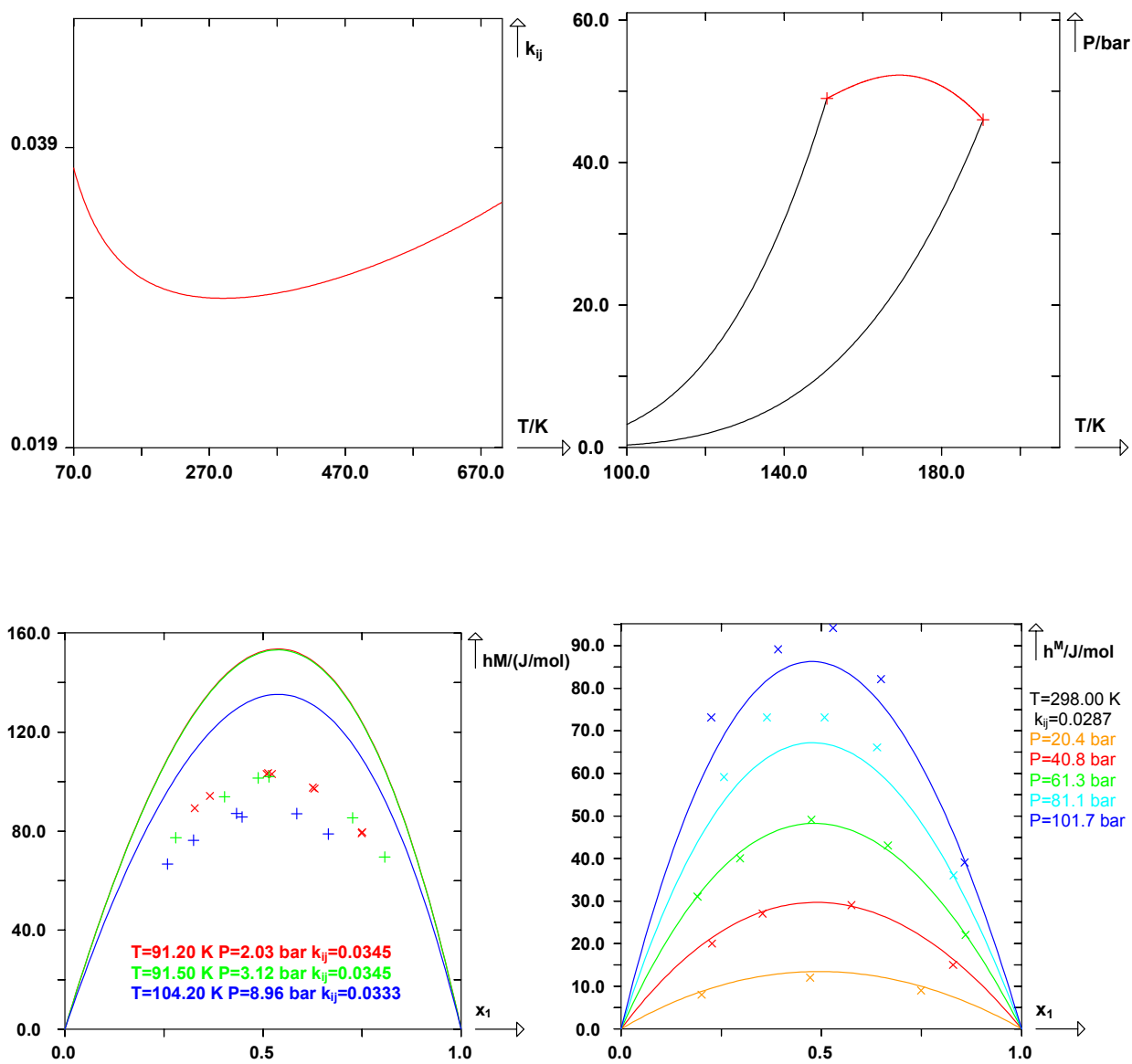


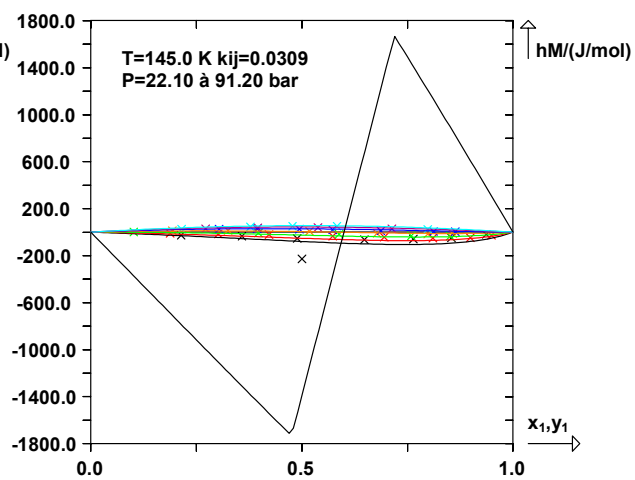
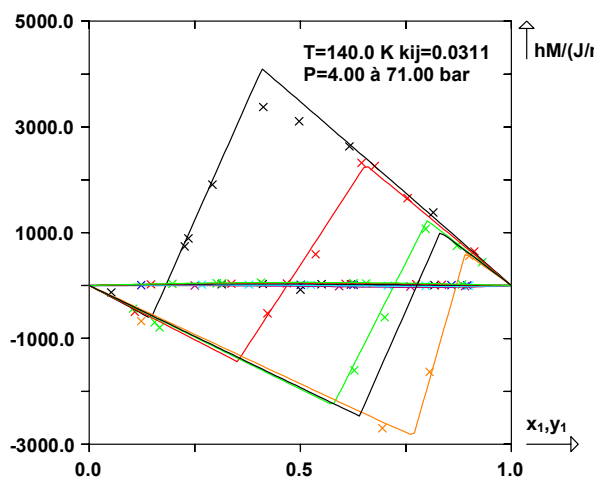
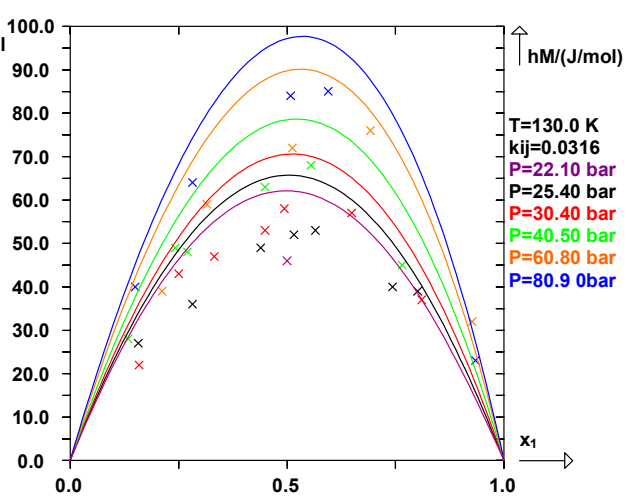
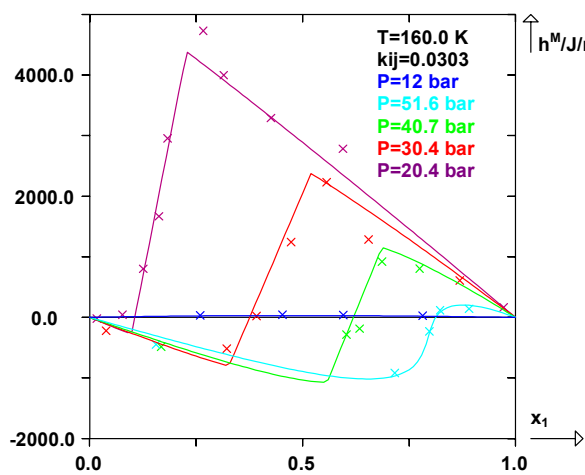
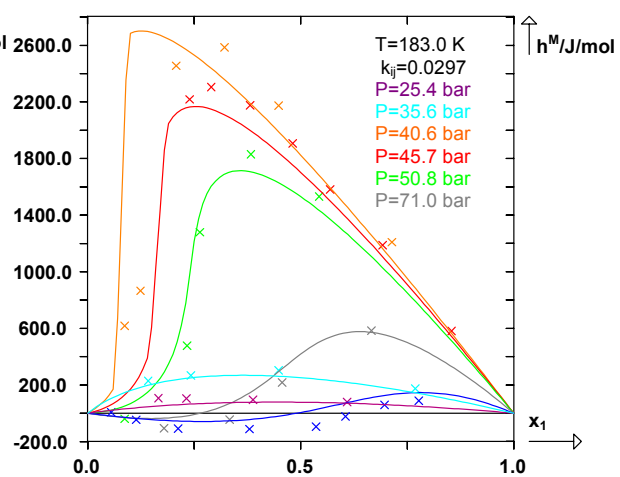
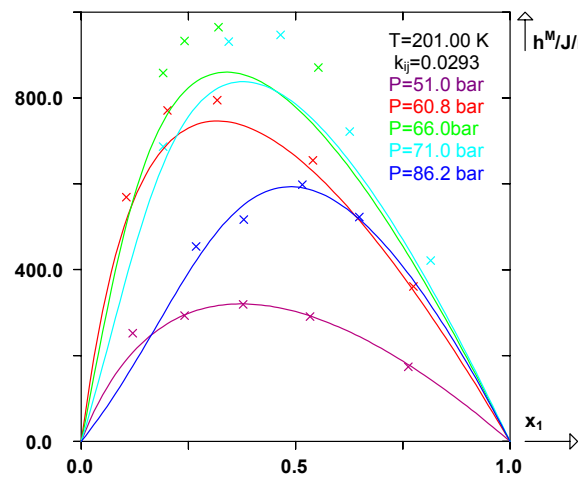


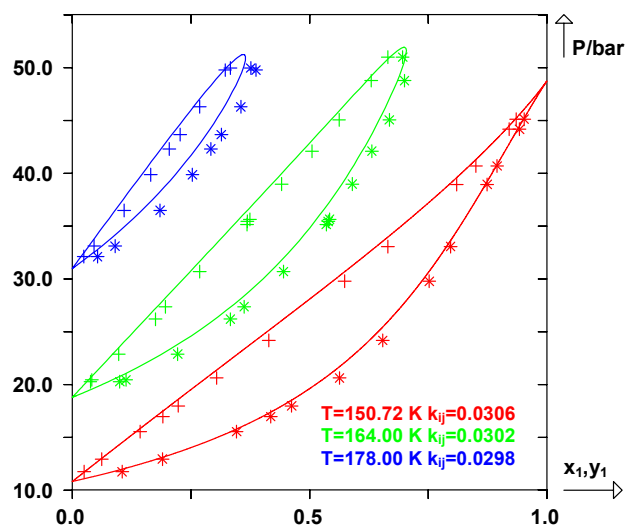
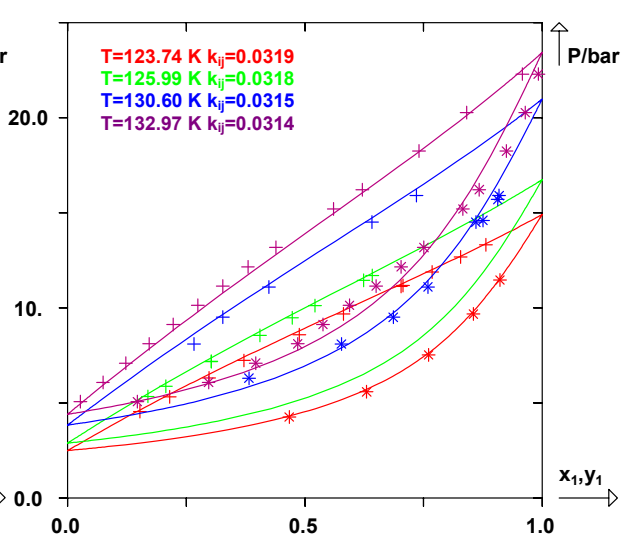
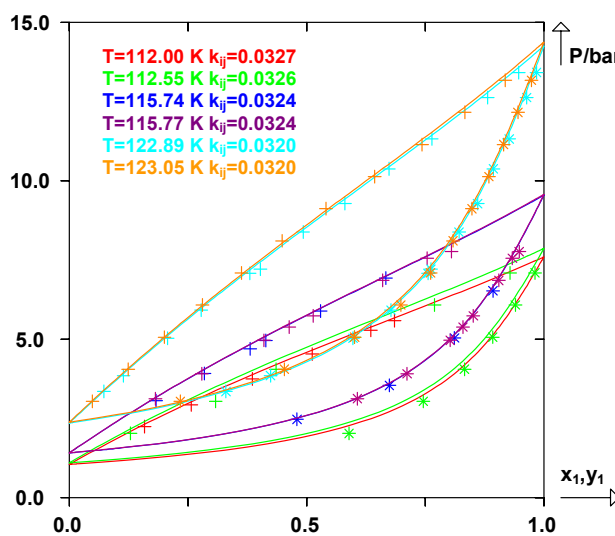
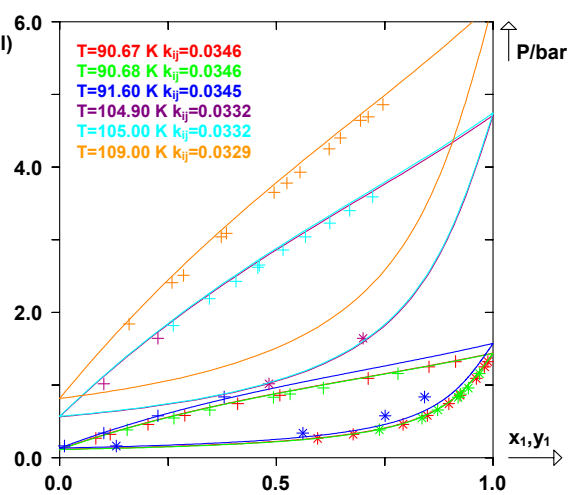
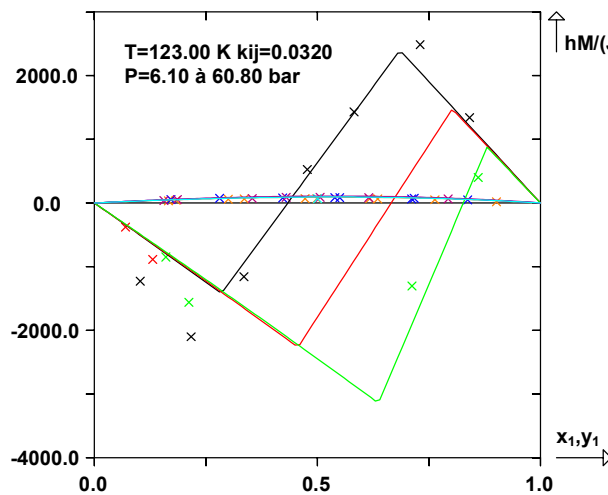
Résultats pour les systèmes binaires contenant de l'argon

Argon + Alcanes linéaires

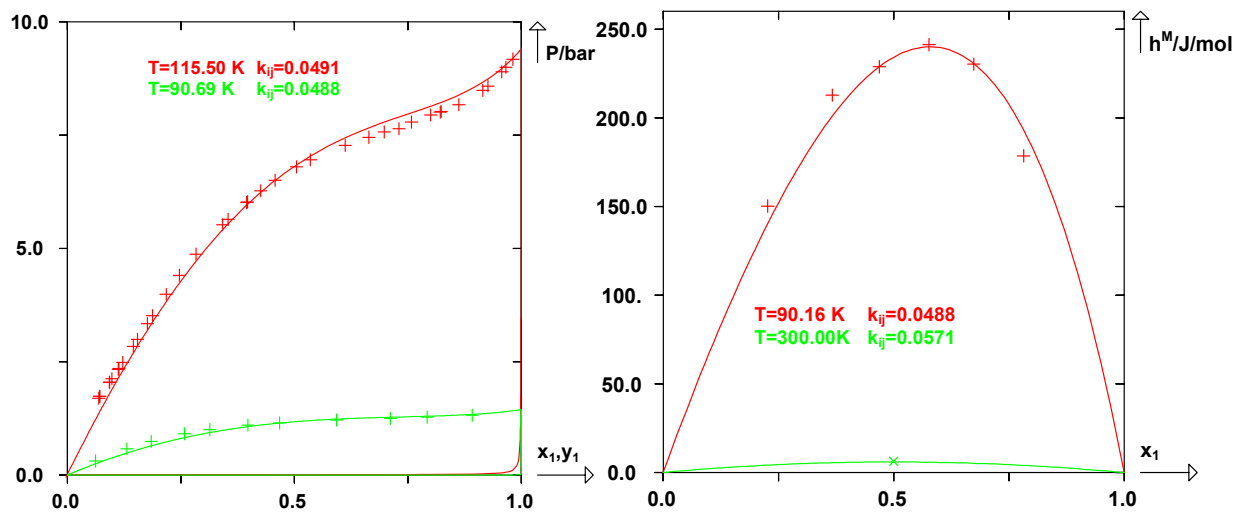
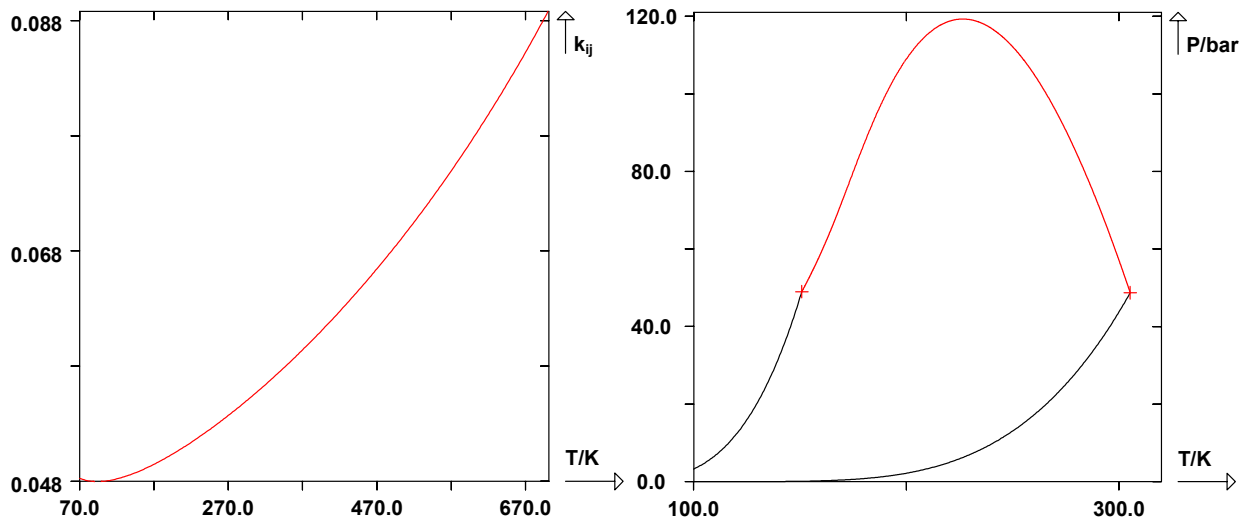
Ar(1)+CH₄(2)



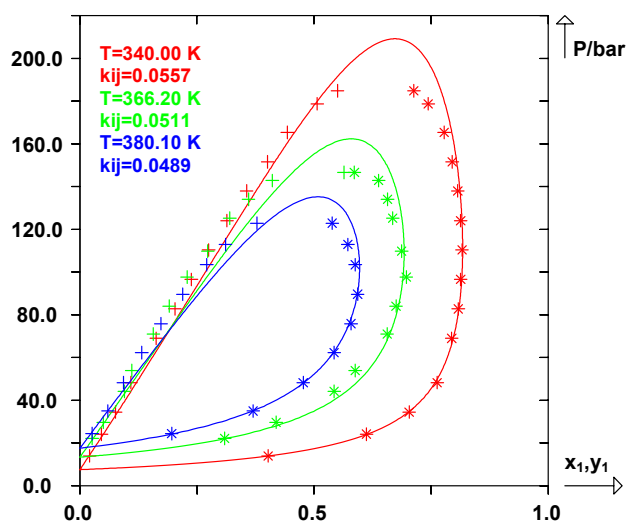
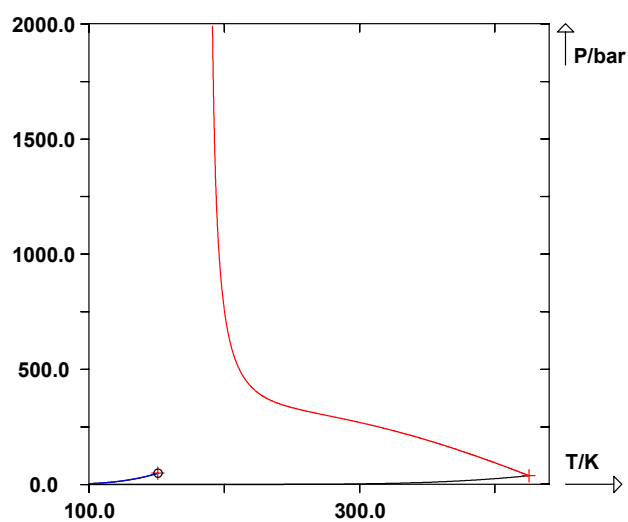
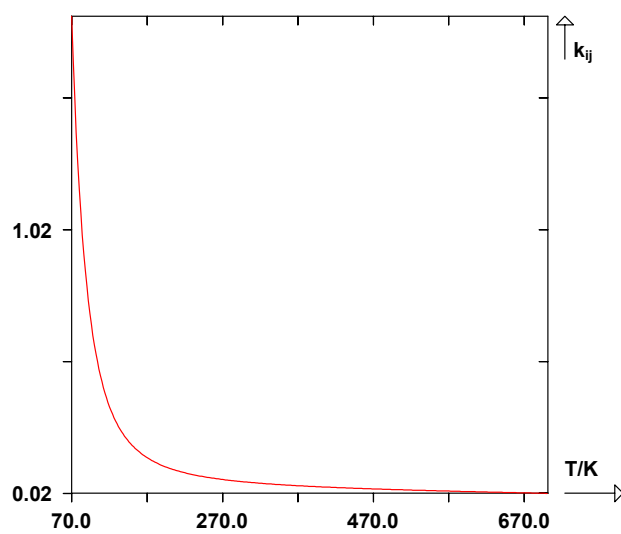




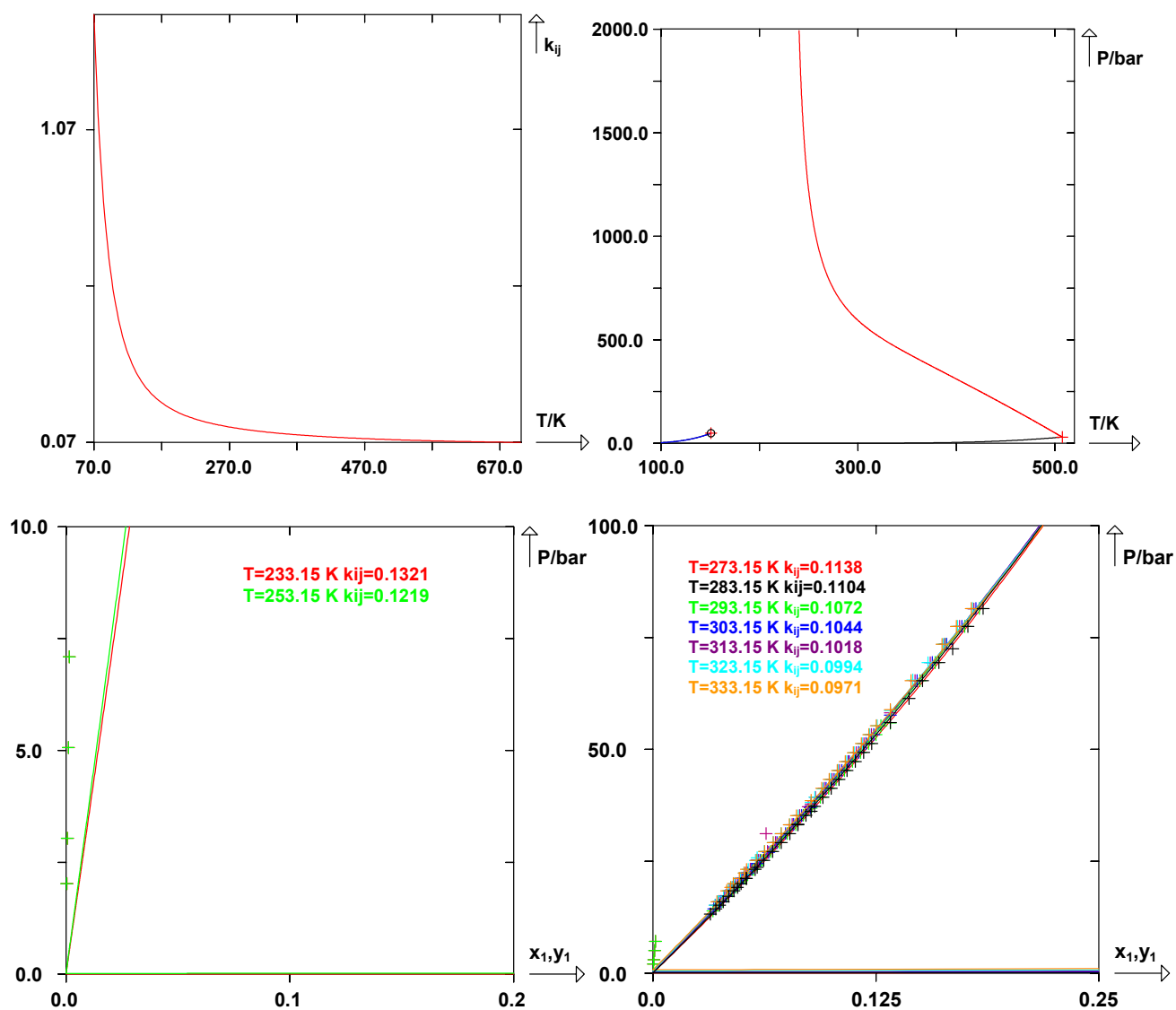
Ar(1)+C₂H₆(2)



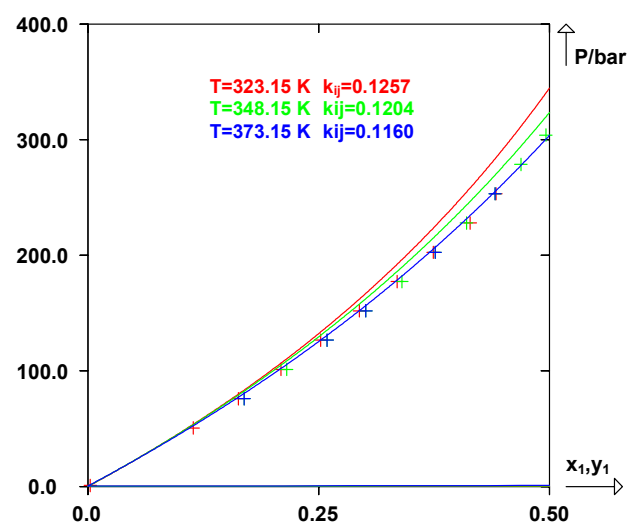
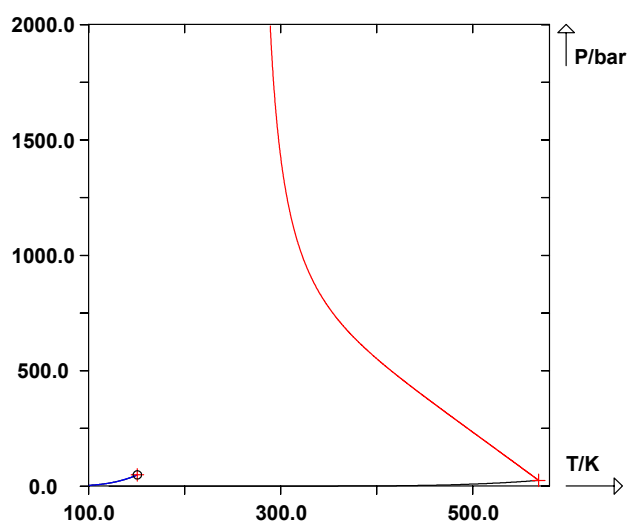
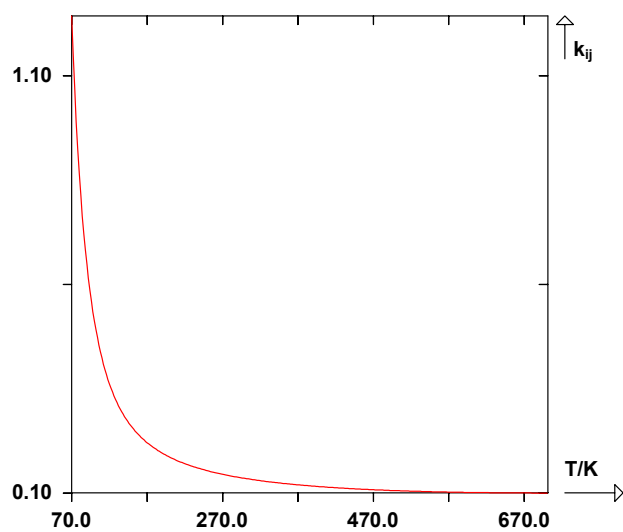
Ar(1)+4(2)



Ar(1)+6(2)

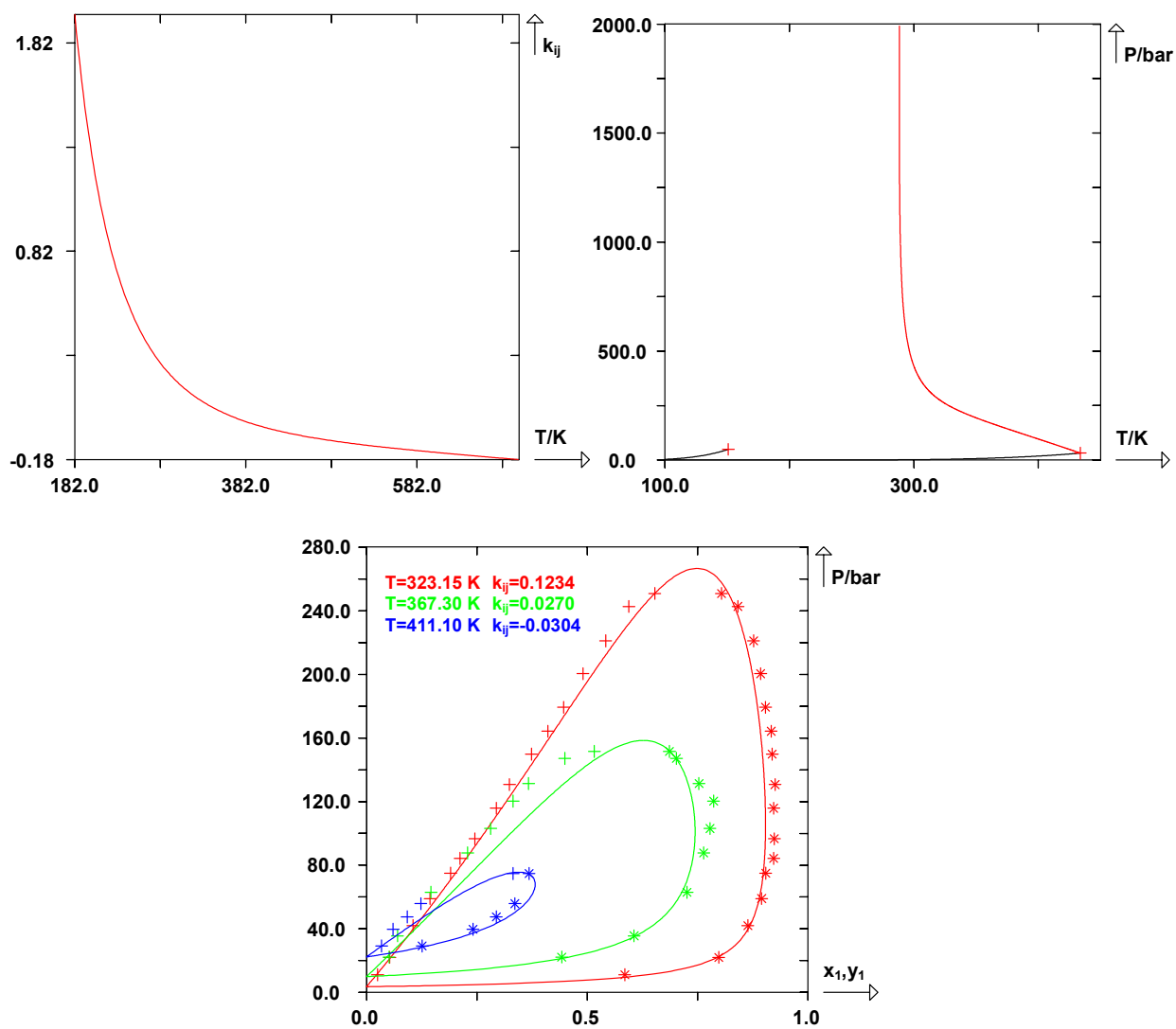


Ar(1)+8(2)

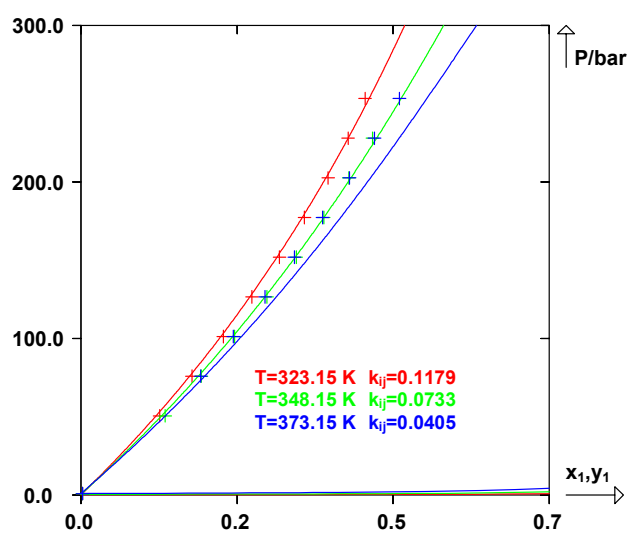
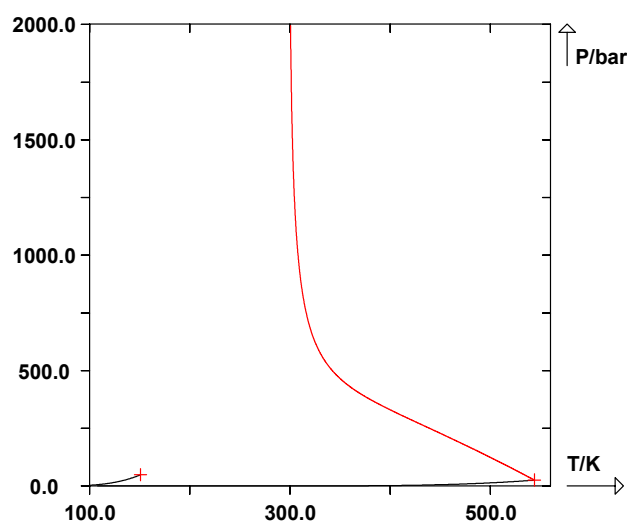
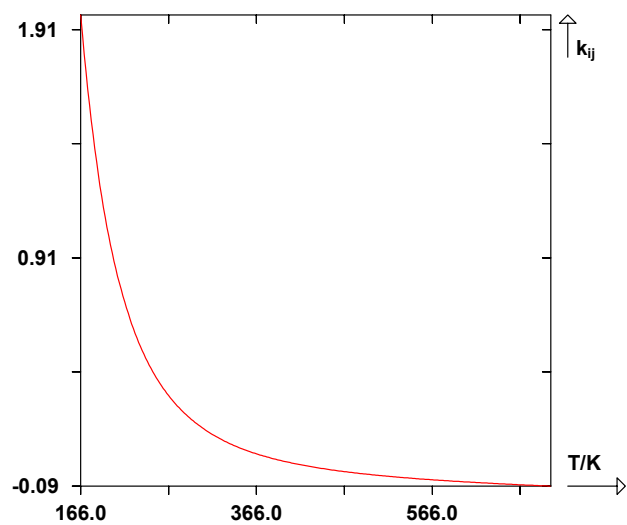


Argon + Alcanes ramifiés

Ar(1)+22m3(2)

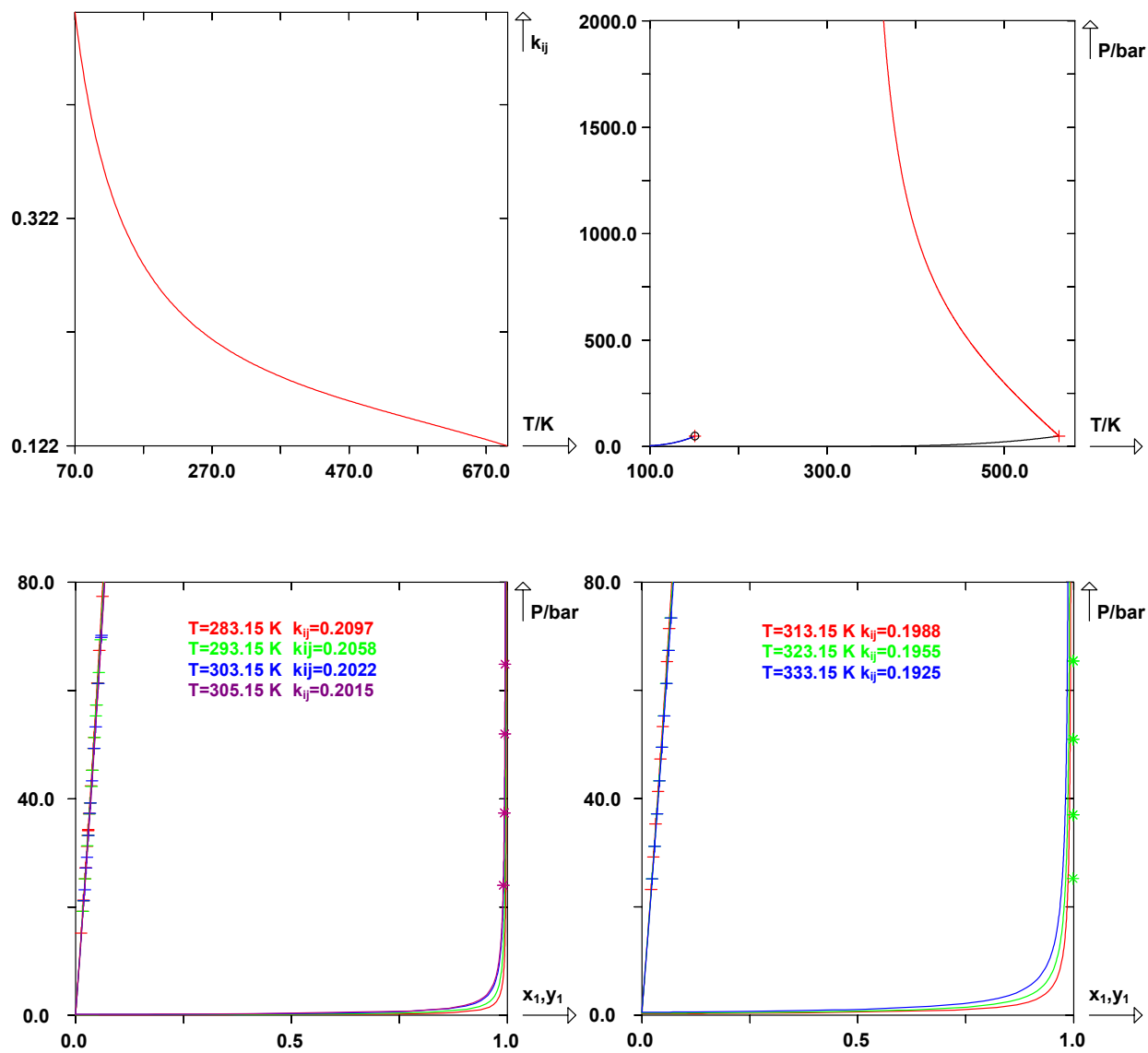


Ar(1)+224m5(2)



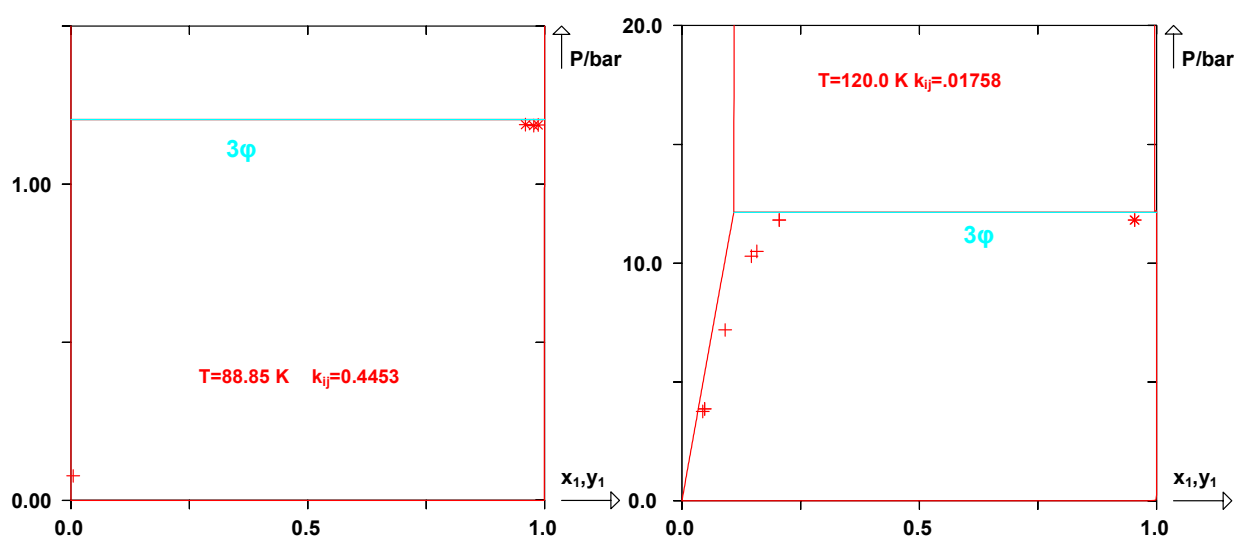
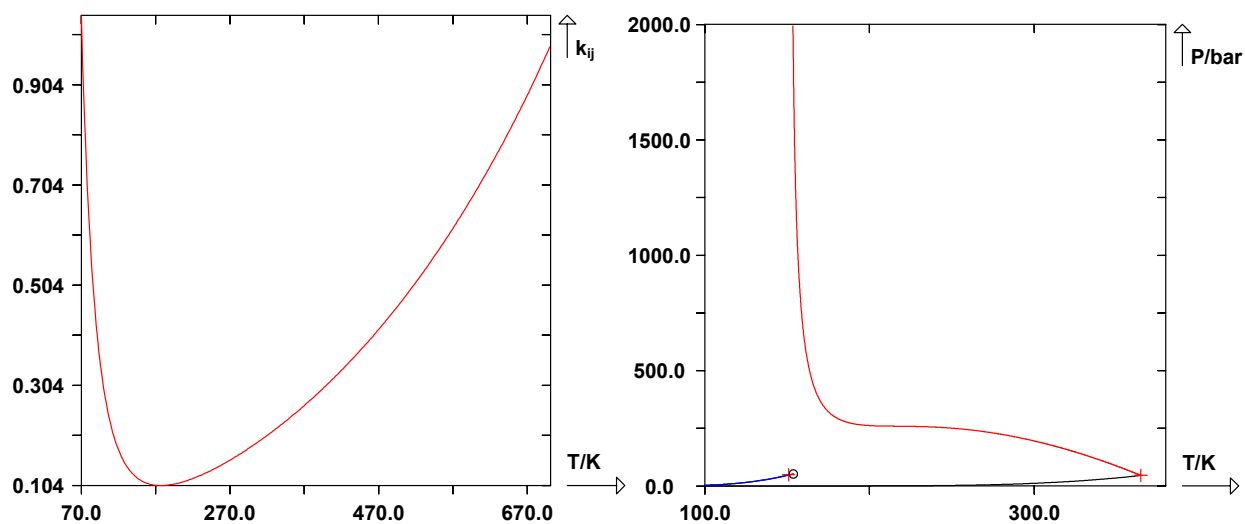
Argon + Aromatiques

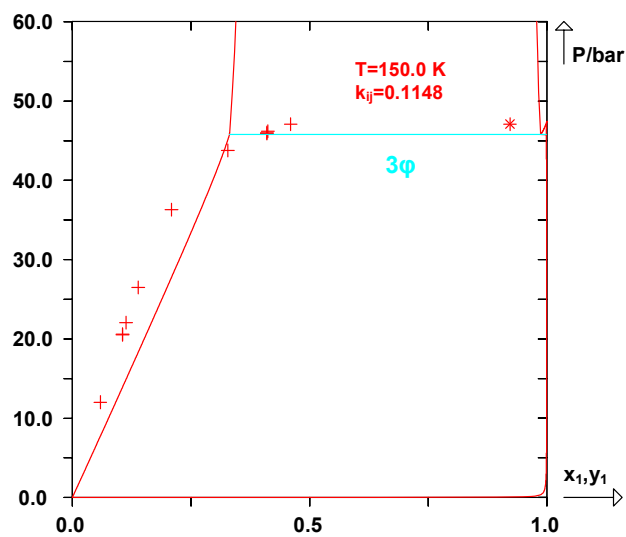
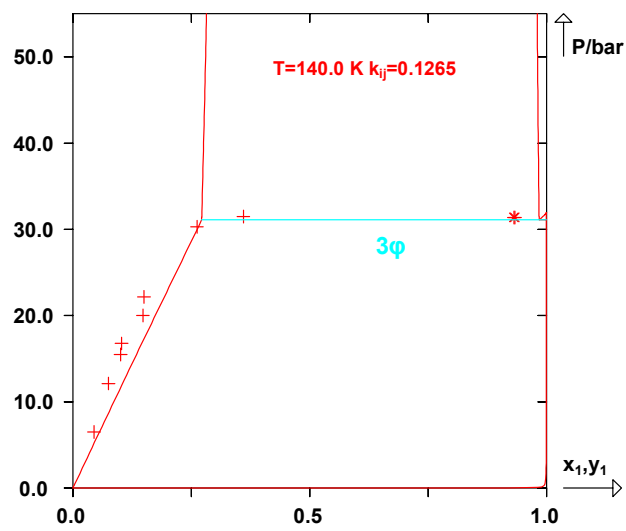
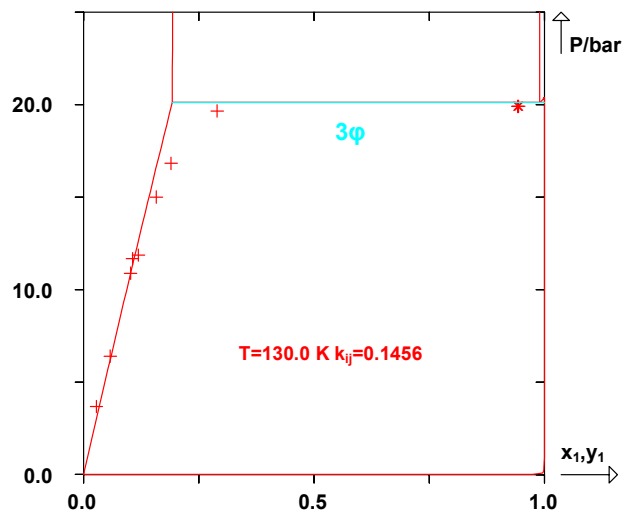
Ar(1)+B(2)



Argon + Alcènes

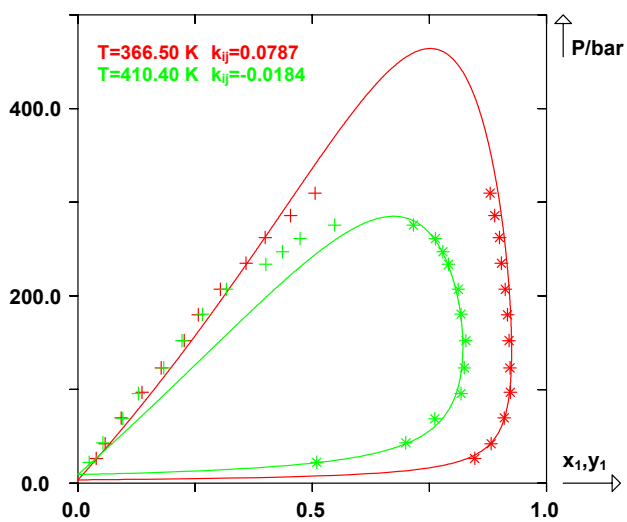
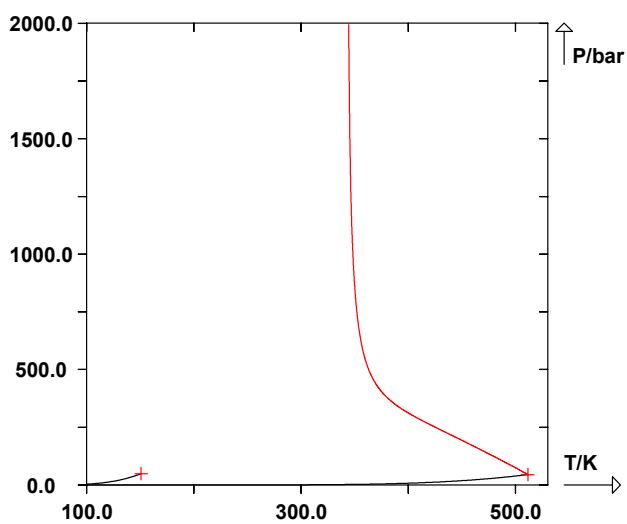
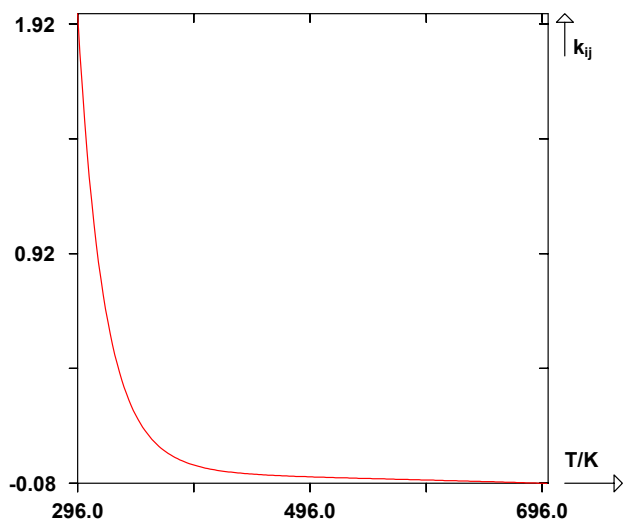
Ar(1)+a3(2)





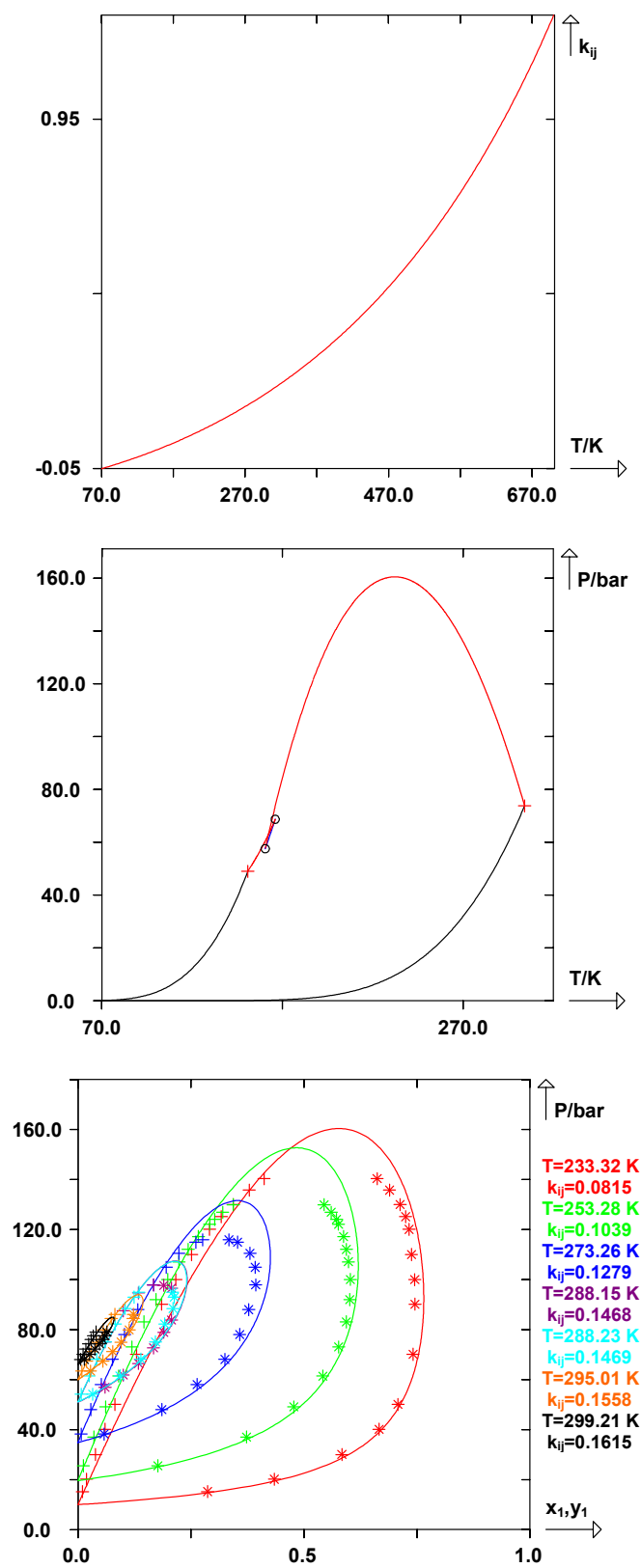
Argon + Cycloalkanes

Ar(1)+C5(2)

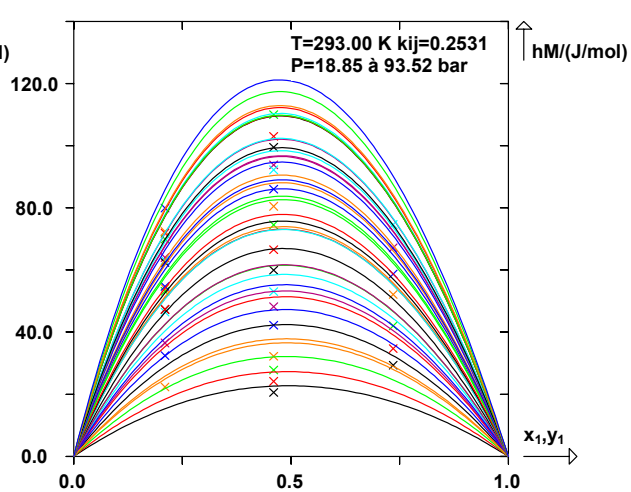
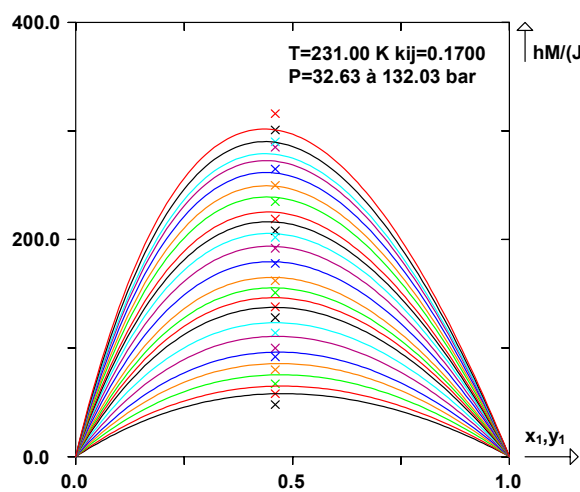
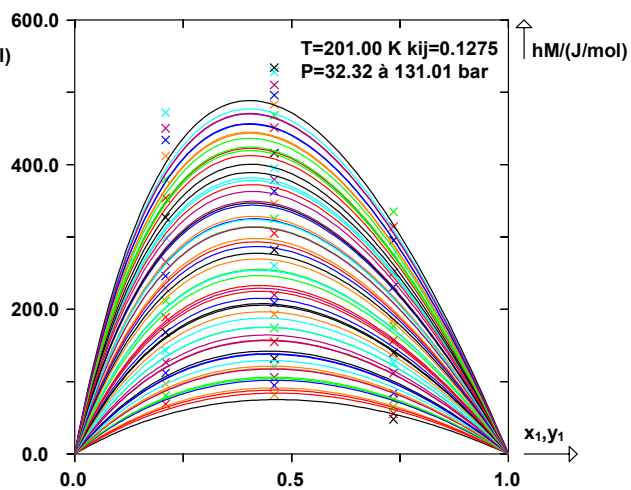
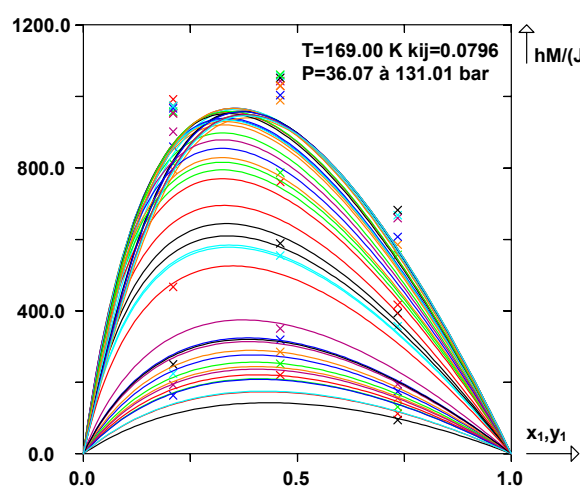
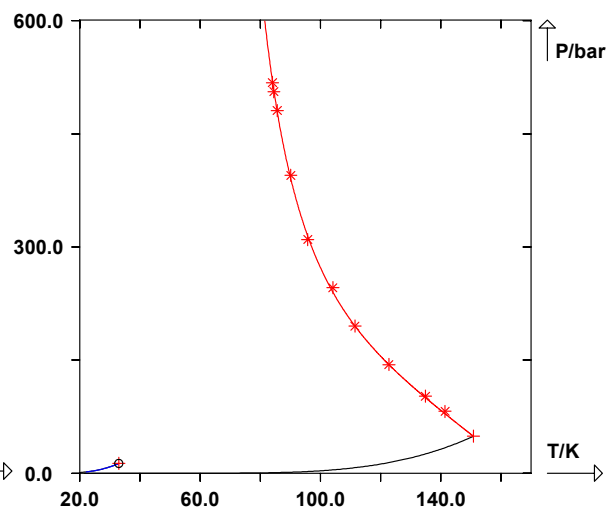
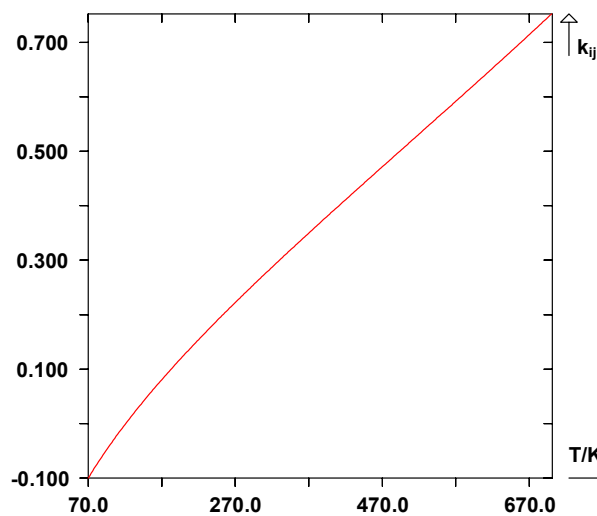


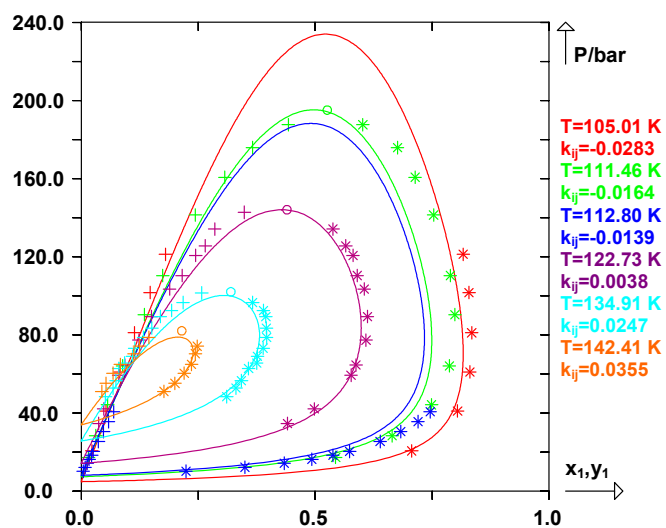
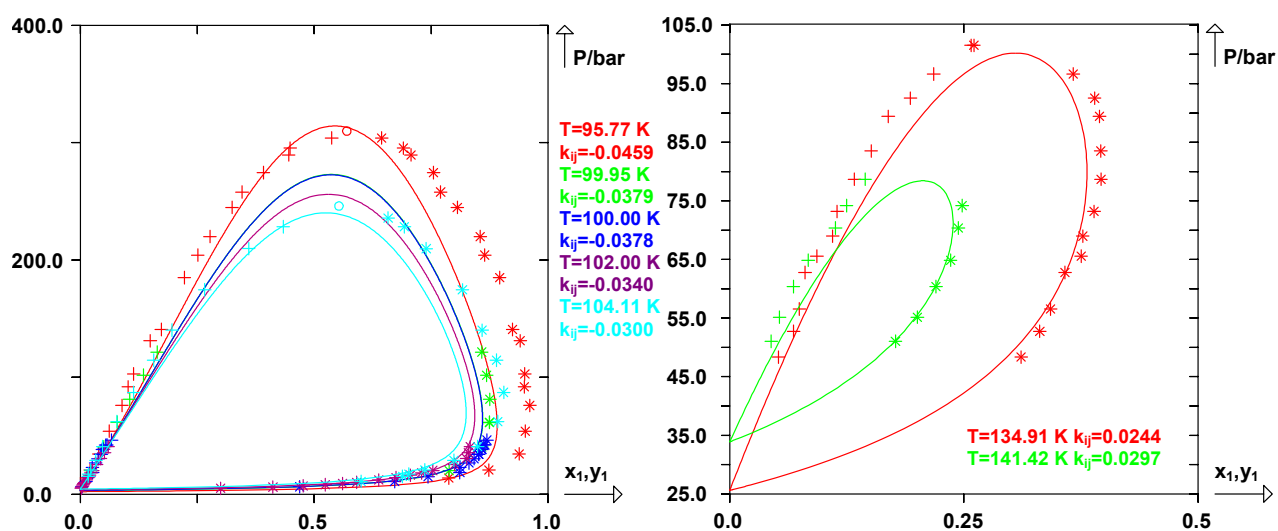
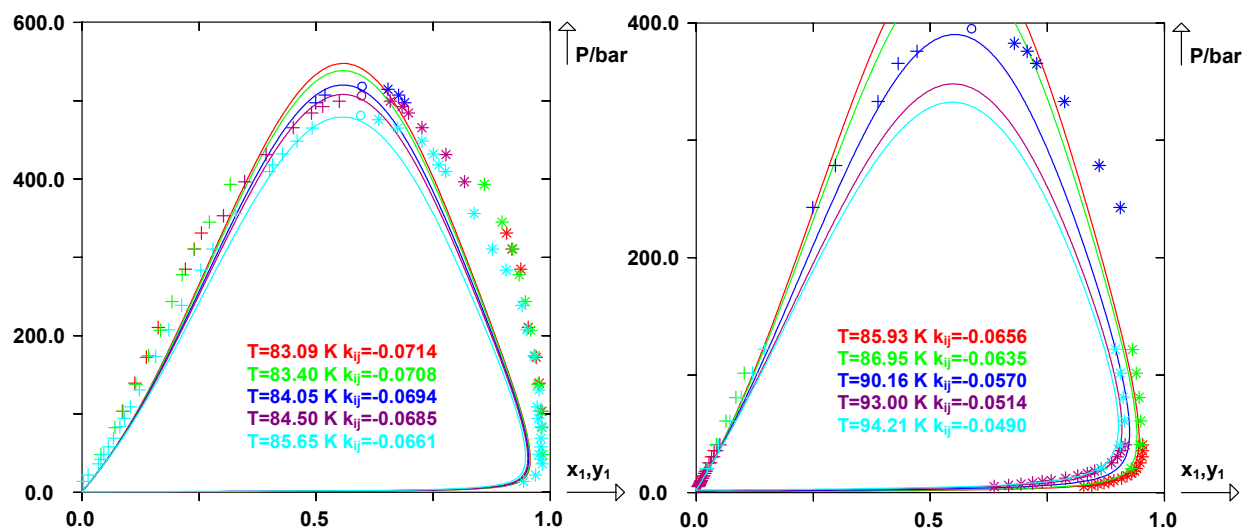
Argon + Gaz permanents

Ar(1)+CO₂(2)

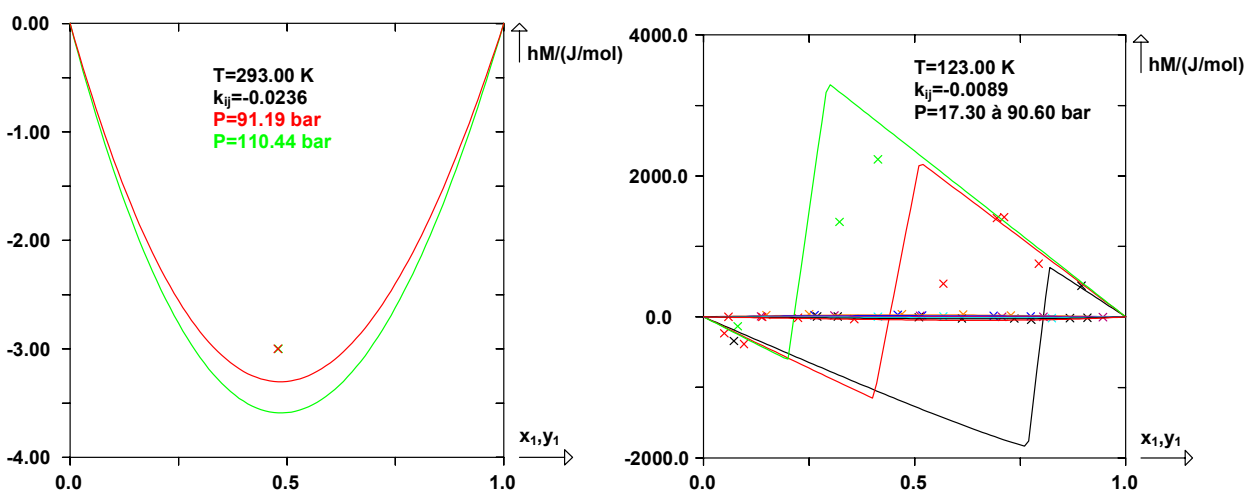
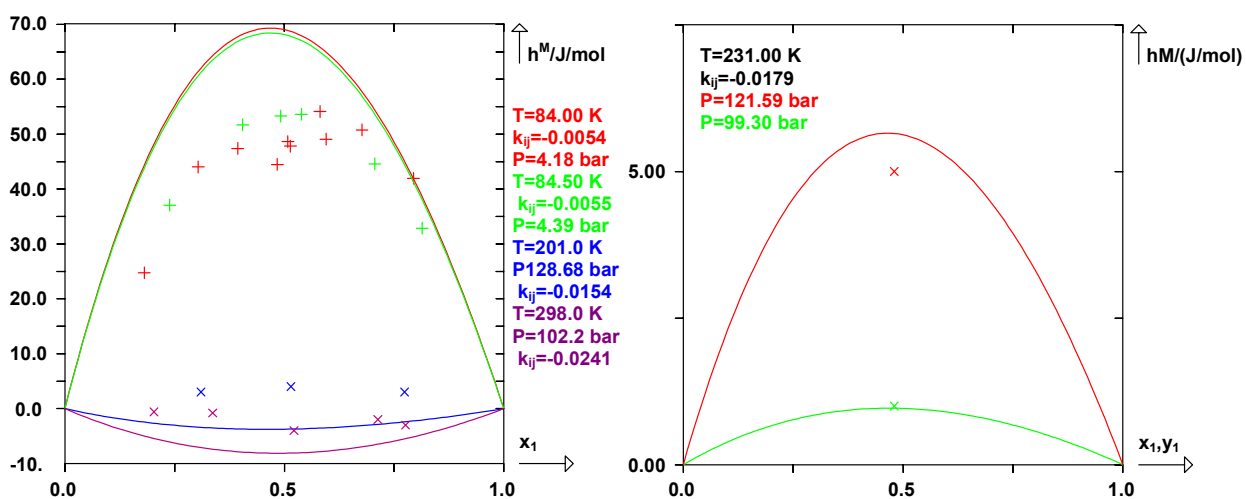
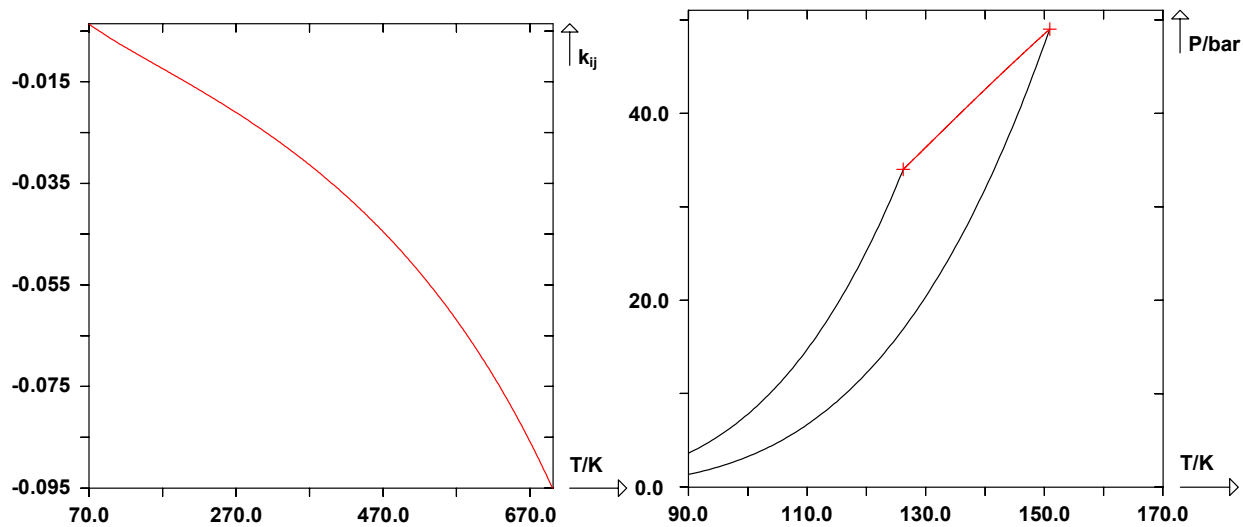


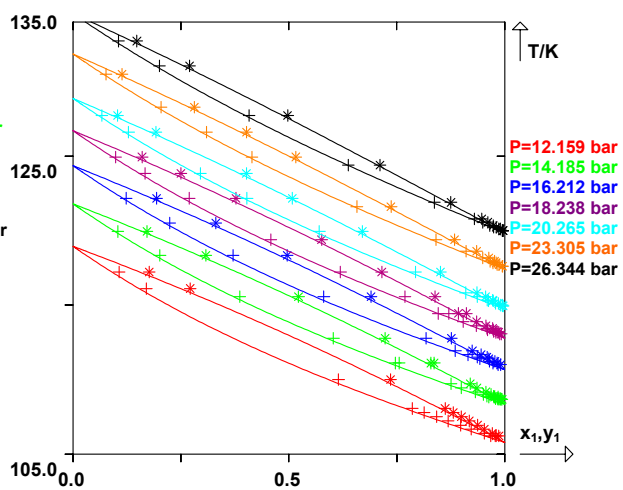
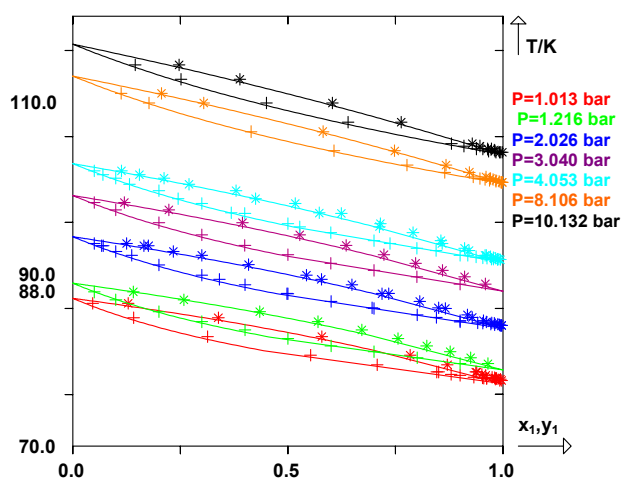
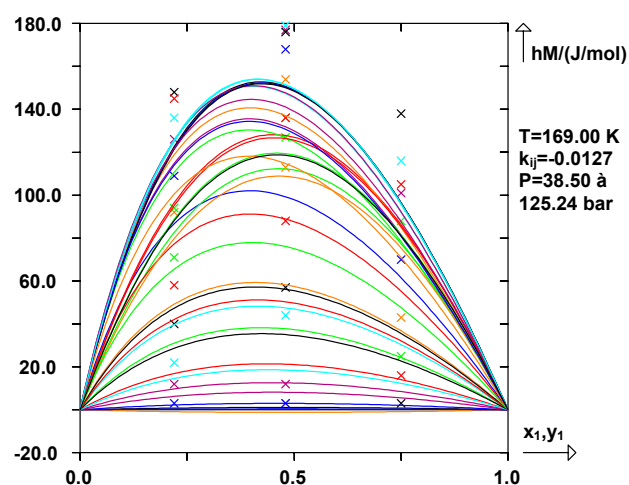
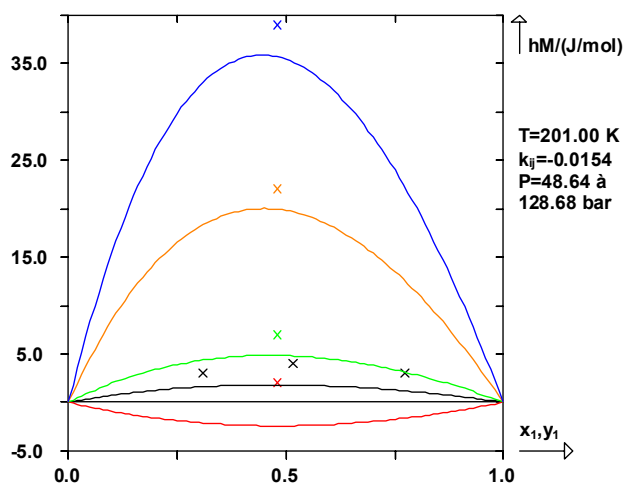
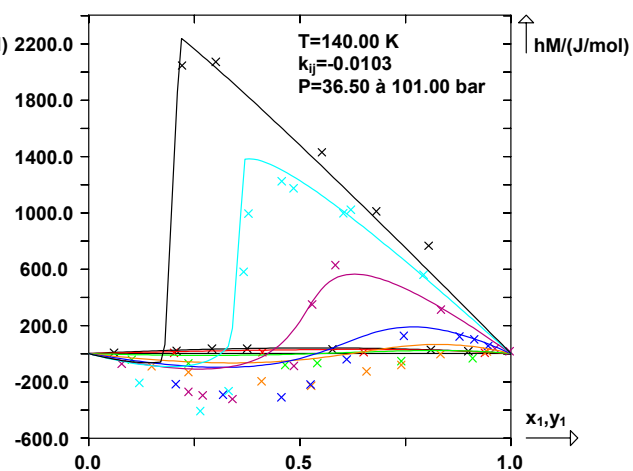
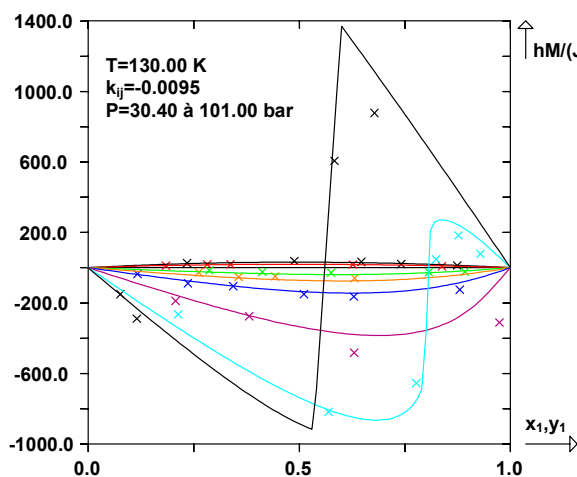
$\text{H}_2(1)+\text{Ar}(2)$

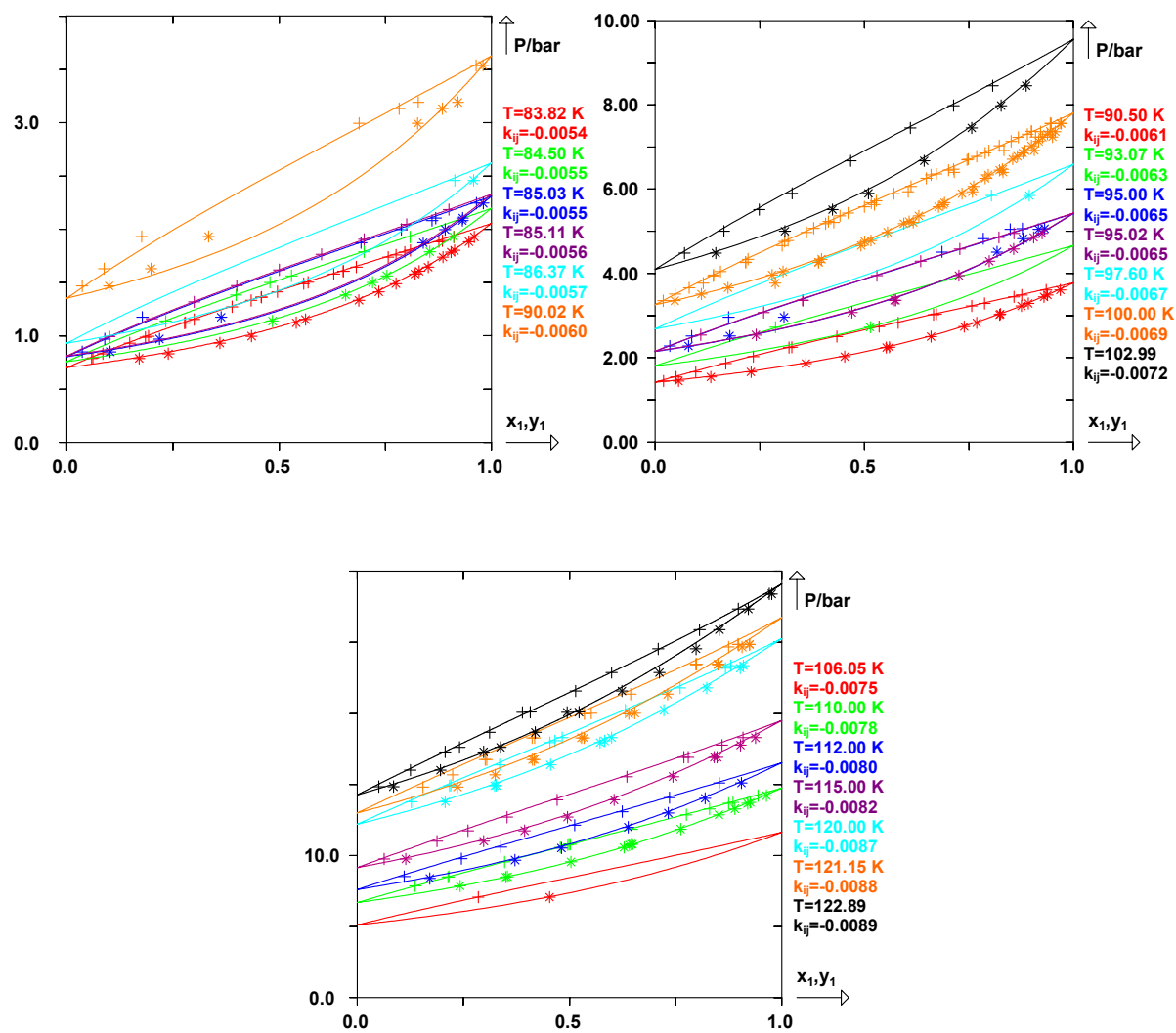




$\text{N}_2(1)+\text{Ar}(2)$







REFERENCES

- [1] D. T. B. Leather, A. Bahadori, C. Nwaoha, and D. A. Wood, "A review of Australia's natural gas resources and their exploitation," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 10, pp. 68–88, Jan. 2013.
- [2] M. Wendland, B. Saleh, and J. Fischer, "Accurate Thermodynamic Properties from the BACKONE Equation for the Processing of Natural Gas [†]," *Energy Fuels*, vol. 18, no. 4, pp. 938–951, Jul. 2004.
- [3] ISO 12213-1:2006, "Natural Gas - Calculation of compression factor- Part 1: Introduction and guidelines." .
- [4] K. Aasberg-Petersen, I. Dybkjær, C. V. Ovesen, N. C. Schjødt, J. Sehested, and S. G. Thomsen, "Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 423–459, May 2011.
- [5] M. Richter, M. A. Ben Souissi, R. Span, and P. Schley, "Accurate (p , ρ , T , x) Measurements of Hydrogen-Enriched Natural-Gas Mixtures at $T = (273.15, 283.15, \text{ and } 293.15)$ K with Pressures up to 8 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 6, pp. 2021–2029, Jun. 2014.
- [6] V. Louli, G. Pappa, C. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbraa, K. O. Christensen, and E. Voutsas, "Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 334, pp. 1–9, Nov. 2012.
- [7] K. Nasrifar, O. Bolland, and M. Moshfeghian, "Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State," *Energy Fuels*, vol. 19, no. 2, pp. 561–572, Mar. 2005.
- [8] K. Nasrifar and O. Bolland, "Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 51, no. 3–4, pp. 253–266, May 2006.
- [9] S. A. Martinez and K. R. Hall, "Thermodynamic Properties of Light Synthetic Natural Gas Mixtures Using the RK–PR Cubic Equation of State," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3684–3692, May 2006.
- [10] M. Cismondi and J. Møllerup, "Development and application of a three-parameter RK–PR equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 232, no. 1–2, pp. 74–89, May 2005.
- [11] N. C. Patel and A. S. Teja, "A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 3, pp. 463–473, Jan. 1982.
- [12] J. Gross and G. Sadowski, "Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 4, pp. 1244–1260, Feb. 2001.
- [13] M. F. Alfradique and M. Castier, "Calculation of Phase Equilibrium of Natural Gases with the Peng-Robinson and PC-SAFT Equations of State," *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. IFP*, vol. 62, no. 5, pp. 707–714, Sep. 2007.
- [14] F. Farshchi Tabrizi and K. Nasrifar, "Application of predictive equations of state in calculating natural gas phase envelopes and critical points," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 21–28, Mar. 2010.
- [15] J.-N. Jaubert and F. Mutelet, "VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 224, no. 2, pp. 285–304, Oct. 2004.
- [16] A. Haghtalab, P. Mahmoodi, and S. H. Mazloumi, "A modified Peng-Robinson equation of state for phase equilibrium calculation of liquefied, synthetic natural gas, and gas condensate mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 89, no. 6, pp. 1376–1387, Dec. 2011.

- [17] H. Saffari and A. Zahedi, "A New Alpha-function for the Peng-Robinson Equation of State: Application to Natural Gas," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 21, no. 10, pp. 1155–1161, Oct. 2013.
- [18] Y. S. Wei and R. J. Sadus, "Vapour-liquid and liquid-liquid phase equilibria of binary mixtures containing helium: comparison of experiment with predictions using equations of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 122, no. 1–2, pp. 1–15, Jul. 1996.
- [19] U. Weingerl, M. Wendland, J. Fischer, A. Müller, and J. Winkelmann, "Backbone family of equations of state: 2. Nonpolar and polar fluid mixtures," *AIChE J.*, vol. 47, no. 3, pp. 705–717, Mar. 2001.
- [20] O. Kunz and W. Wagner, "The GERG-2008 Wide-Range Equation of State for Natural Gases and Other Mixtures: An Expansion of GERG-2004," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 11, pp. 3032–3091, Nov. 2012.
- [21] B. E. Poling, *The properties of gases and liquids*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [22] J.-W. Qian, R. Privat, J.-N. Jaubert, and P. Duchet-Suchaux, "Enthalpy and Heat Capacity Changes on Mixing: Fundamental Aspects and Prediction by Means of the PPR78 Cubic Equation of State," *Energy Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 7150–7178, Nov. 2013.
- [23] L. C. Widdoes and D. L. Katz, "Vapor-Liquid Equilibrium Constants for Carbon Monoxide," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 40, no. 9, pp. 1742–1746, Sep. 1948.
- [24] H. Kremer and H. Knapp, "Three-phase conditions [during gas processing] are predictable," *Hydrocarb. Process.*, vol. 62, no. 4, pp. 79–83, Jan. 1983.
- [25] H. Cheung and D. I.-J. Wang, "Solubility of Volatile Gases in Hydrocarbon Solvents at Cryogenic Temperatures," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 3, no. 4, pp. 355–361, Nov. 1964.
- [26] D. B. Trust and F. Kurata, "Vapor-liquid and liquid-liquid vapor phase behavior of the carbon monoxide-propane and the carbon monoxide-ethane systems," *AIChE J.*, vol. 17, no. 2, pp. 415–419, Mar. 1971.
- [27] P. E. Bol'shakov and L. R. Linshits, "Phase equilibria in liquid-gas systems at high pressures," *Tr. GIAP*, vol. 3, pp. 18–27, 1954.
- [28] F. P. Stein, L. C. Claitor, and J. M. Geist, "A Study of the Phase Equilibria of the Hydrogen—Carbon Monoxide—Propane System at Low Temperatures," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 7, pp. 106–113, 1962.
- [29] L. Gao, Z. Hou, H. Zhang, J. He, Z. Liu, X. Zhang, and B. Han, "Critical Parameters of Hexane + Carbon Monoxide + Hydrogen and Hexane + Methanol + Carbon Monoxide + Hydrogen Mixtures in the Hexane-Rich Region," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 6, pp. 1635–1637, Nov. 2001.
- [30] R. Koelliker and H. Thies, "Solubility of carbon monoxide in n-hexane between 293 and 473 K and carbon monoxide pressures up to 200 bar," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 3, pp. 437–440, Jul. 1993.
- [31] J. F. Connolly, "Vapor-liquid equilibrium ratios for four binary systems," *Proc. Am. Pet. Inst. Sect. III*, vol. 45, no. 3, pp. 62–67, 1965.
- [32] J. F. Connolly and G. A. Kandalic, "Thermodynamic properties of dilute solutions of carbon monoxide in a hydrocarbon," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 16, no. 12, pp. 1129–1139, Dec. 1984.
- [33] S. Srivatsan, X. Yi, R. L. J. Robinson, and K. A. M. Gasem, "Solubilities of Carbon Monoxide in Heavy Normal Paraffins at Temperatures from 311 to 423 K and Pressures to 10.2 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 1, pp. 237–240, Jan. 1995.

- [34] W. Gao, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem, "High-Pressure Solubilities of Hydrogen, Nitrogen, and Carbon Monoxide in Dodecane from 344 to 410 K at Pressures to 13.2 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 1, pp. 130–132, Jan. 1999.
- [35] B. B. Breman, A. A. C. M. Beenackers, E. W. J. Rietjens, and R. J. H. Stege, "Gas-Liquid Solubilities of Carbon Monoxide, Carbon Dioxide, Hydrogen, Water, 1-Alcohols (1 .ltoreq. n .ltoreq. 6), and n-Paraffins (2 .ltoreq. n .ltoreq. 6) in Hexadecane, Octacosane, 1-Hexadecanol, Phenanthrene, and Tetraethylene Glycol at Pressures up to 5.5 MPa and Temperatures from 293 to 553 K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 4, pp. 647–666, Oct. 1994.
- [36] S. H. Huang, H. M. Lin, F. N. Tsai, and K. C. Chao, "Solubility of synthesis gases in heavy n-paraffins and Fischer-Tropsch wax," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 27, no. 1, pp. 162–169, Jan. 1988.
- [37] M. Lambert and M. Simon, "Excess thermodynamic properties of the liquid systems A-CH₄ and CO-CH₄," *Physica*, vol. 28, no. 11, pp. 1191–1196, Nov. 1962.
- [38] R. A. H. Pool and L. A. K. Staveley, "A calorimeter for measuring the heat of mixing of liquefied gases. The heat and excess entropy of mixing of liquid methane and carbon monoxide," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 53, pp. 1186–1197, 1957.
- [39] W. R. Adams, P. Gopal, J. A. Zollweg, and W. B. Streett, "Excess properties of (ethane + propane)(l) and (carbon monoxide + methane)(l)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 19, no. 1, pp. 39–46, Jan. 1987.
- [40] A. Toyama, P. S. Chapple, T. W. Leland, and R. Kobayashi, "Vapor-liquid equilibria at low temperatures: The carbon monoxide-methane system," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 7, pp. 125–136, 1962.
- [41] F. B. Sprow and J. M. Prausnitz, "Vapor-Liquid equilibria for five cryogenic mixtures," *AIChE J.*, vol. 12, no. 4, pp. 780–784, Jul. 1966.
- [42] M. Yorzane, S. Sadamoto, S. Yoshimura, H. Masuoka, N. Shiki, T. Kimura, and A. Toyama, "Vapor-liquid Equilibria at Low Temperature," *Kagaku Kogaku*, vol. 32, pp. 257–264, 1968.
- [43] V. Mathot, L. A. K. Staveley, J. A. Young, and N. G. Parsonage, "Thermodynamic properties of the system methane + carbon monoxide at 90.67° K," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 52, pp. 1488–1500, 1956.
- [44] L. J. Christiansen, A. Fredenslund, and J. Mollerup, "Vapour-liquid equilibrium of the CH₄-Ar, CH₄-CO, and Ar-CO systems at elevated pressures," *Cryogenics*, vol. 13, no. 7, pp. 405–413, Jul. 1973.
- [45] J. Park, X. Yi, K. A. M. Gasem, and R. L. J. Robinson, "Solubilities of Carbon Monoxide in Aromatic Hydrocarbons at Temperatures from 323 to 433 K and Pressures to 23.3 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 1, pp. 245–247, Jan. 1995.
- [46] E. Wilhelm and R. Battino, "The solubility of gases in liquids. 5. The solubility of N₂, O₂, CO, and CO₂ in cyclohexane at 283 to 313 K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 5, no. 1, pp. 117–120, Jan. 1973.
- [47] W. Gao, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem, "Solubilities of Hydrogen in Hexane and of Carbon Monoxide in Cyclohexane at Temperatures from 344.3 to 410.9 K and Pressures to 15 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 3, pp. 609–612, May 2001.
- [48] P. J. McElroy and J. Moser, "Excess and unlike-Interaction second virial coefficients and excess molar enthalpy of (0.500CO + 0.500CO₂)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 27, no. 3, pp. 267–271, Mar. 1995.
- [49] S. Huamin, *Huaxue Gongcheng*, vol. 19, pp. 61–69, 1991.
- [50] G.-I. Kaminishi, Y. Arai, S. Saito, and S. Maeda, "VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA FOR BINARY AND TERNARY SYSTEMS CONTAINING CARBON DIOXIDE," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 1, no. 2, pp. 109–116, 1968.

- [51] L. J. Christiansen, A. Fredenslund, and N. Gardner, "Gas-Liquid Equilibria of the CO₂-CO and CO₂-CH₄-CO Systems," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 19, pp. 309–319, 1974.
- [52] J. Ke, B. Han, M. W. George, H. Yan, and M. Poliakoff, "How Does the Critical Point Change during a Chemical Reaction in Supercritical Fluids? A Study of the Hydroformylation of Propene in Supercritical CO₂," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 16, pp. 3661–3670, Apr. 2001.
- [53] P. J. McElroy and S. Buchanan, "Second virial coefficients of fuel-gas components: (carbon monoxide + nitrogen) and (carbon monoxide + ethene)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 27, no. 7, pp. 755–761, Jul. 1995.
- [54] P. Gopal, W. G. Chapman, J. A. Zollweg, P. Clancy, and W. B. Streett, "Excess enthalpies of {xN₂ + (1 - x)CO}(I) at 83.82 K: experiment and theory," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 19, no. 5, pp. 527–534, May 1987.
- [55] F. Steckel, "Dew- and boiling-point curves of nitrogen-carbon monoxide mixtures up to 17 atmospheres," *Phys. Z. Sowjetunion*, vol. 8, pp. 337–341, 1935.
- [56] A. G. Duncan and L. A. K. Staveley, "Thermodynamic functions for the liquid systems argon + carbon monoxide, oxygen + nitrogen, and carbon monoxide + nitrogen," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 62, pp. 548–552, 1966.
- [57] R. A. H. Pool, G. Saville, T. M. Herrington, B. D. C. Shields, and L. A. K. Staveley, "Some excess thermodynamic functions for the liquid systems argon + oxygen, argon + nitrogen, nitrogen + oxygen, nitrogen + carbon monoxide, and argon + carbon monoxide," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 58, pp. 1692–1704, 1962.
- [58] P. Arpentinier and C. Coquelet, *private communication*, 2014.
- [59] E. El Ahmar, A. Valtz, N. Ferrando, C. Coquelet, and P. Mougin, "Vapor–Liquid Equilibrium (*PT_{xy}*) Measurements and Modeling for the CO–C₂H₄ Binary System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 10, pp. 2744–2749, Oct. 2012.
- [60] R. A. Aronovich, I. I. Vasil'eva, S. M. Loktev, A. A. Naumova, A. A. Polyakov, E. V. Slivinskii, T. N. Tyvina, and V. V. Fokina, "Phase equilibria in p-xylene-1-butene-carbon monoxide systems," *Neftekhimiya*, vol. 28, no. 5, pp. 670–673, 1988.
- [61] L. Zhao, Y. Zhao, Z. Lu, and B. Zhang, "Solubility of H₂ and CO in Mixed Xylene," *Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi*, vol. 16, no. 4, pp. 396–400, 2000.
- [62] L. Zhao, Y. Zhao, C. Lu, and B. Zhang, "Solubility of Synthesis Gases in m-Xylene," *Huaxue Gongcheng Xian China*, vol. 29, no. 2, pp. 58–61, 2001.
- [63] W. R. Parrish and W. G. Steward, "Vapor-liquid equilibriums data for helium-carbon monoxide and helium-nitrous oxide systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 20, no. 4, pp. 412–416, Oct. 1975.
- [64] J. E. Sinor and F. Kurata, "Solubility of Helium in Liquid Argon, Oxygen, and Carbon Monoxide," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 11, no. 4, pp. 537–539, Oct. 1966.
- [65] E. J. S. G. Azevedo, L. Q. Lobo, L. A. K. Staveley, and P. Clancy, "Thermodynamics of liquid mixtures of argon+ carbon monoxide," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 9, no. 3, pp. 267–277, Jan. 1982.
- [66] C. Y. Tsang and W. B. Streett, "Phase equilibria in the H₂-CO system at temperatures from 70 to 125 K and pressures to 53 MPa," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 6, no. 3–4, pp. 261–273, Jan. 1981.
- [67] M. Yorizane, S. Yoshimura, and H. Masuoka, "Low Temperature Vapor-Liquid Equilibria of Hydrogen - Containing Binaries," *Proc Int Cryog Eng Conf*, vol. 1, pp. 57–62, 1968.
- [68] D. R. Augood, "The Separation of HD and H₂ by Absorptive Fractionation," *Trans Inst Chem Eng*, vol. 35, pp. 394–408, 1957.
- [69] W. W. Akers and L. Eubanks, "Vapor-Liquid Equilibria in the System Hydrogen - Nitrogen - Carbon Monoxide," *Adv Cryog Eng*, vol. 3, pp. 275–293, 1957.

- [70] T. T. H. Verschoyle, "The Ternary System Carbon Monoxide-Nitrogen-Hydrogen and the Component Binary Systems between Temperatures of - 185 degrees and - 215 degrees C., and between Pressures of 0 and 225 Atm.," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 230, no. 681-693, pp. 189-220, Jan. 1932.
- [71] M. Yorizane, S. Yoshimura, H. Masuoka, I. Funada, C. T. Fu, and B. C. Y. Lu, "Phase Behavior of three Hydrogen-Containing Ternary Systems," *Adv Cryog Eng*, vol. 24, pp. 654-661, 1979.
- [72] H. M. Lin, R. J. Lee, and M. J. Lee, "High-temperature vapor-liquid equilibria of helium + 1-methylnaphthalene and helium + n-hexadecane," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 111, no. 1, pp. 89-99, Oct. 1995.
- [73] I. E. Nikitina, V. G. Skripka, G. F. Gubkina, and O. A. Ben'yaminovich, "Solubility of helium in iso- and n-butane at low temperatures and pressures," *Gazov. Promyshlennost*, vol. 14, no. 12, pp. 35-37, 1969.
- [74] F. F. Kharakhonin, "Liquid-vapor equilibrium in a helium-methane system," *Inzhenerno-Fiz. Zhurnal*, vol. 2, no. 5, pp. 55-59, 1959.
- [75] J. E. Sinor, D. L. Schindler, and F. Kurata, "Vapor-Liquid Phase Behavior Of The Helium-Methane System," 1965.
- [76] P. C. Tully, W. E. DeVaney, and H. L. Rhodes, "Phase equilibrium data for helium-methane system," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 16, no. 2, pp. 158-161, Apr. 1971.
- [77] C. K. Heck and M. J. Hiza, "Liquid-vapor equilibrium in the system helium-methane," *AIChE J.*, vol. 13, no. 3, pp. 593-599, May 1967.
- [78] H. L. Rhodes, W. E. DeVaney, and P. C. Tully, "Phase equilibriums data for helium-methane in the vapor-liquid and fluid-fluid region," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 16, no. 1, pp. 19-23, Jan. 1971.
- [79] M. G. Gonikberg and V. G. Fastovskii, "Solubility of gases in liquids at low temperatures and high pressures. IV. Solubility of helium in liquid methane at 90.3 and 106.0°K. and at pressures up to 160 atmospheres," *Acta Physicochim. URSS*, vol. 13, pp. 399-404, 1940.
- [80] W. B. Street, A. L. Erickson, and J. L. E. Hill, "Phase equilibria in fluid mixtures at high pressures: The He-CH₄ system," *Phys Earth Planet Inter*, vol. 6, pp. 69-77, 1972.
- [81] C. M. Bignell and P. J. Dunlop, "Second virial coefficients for seven fluoroethanes and interaction second virial coefficients for their binary mixtures with helium and argon," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 6, pp. 4889-4891, 1993.
- [82] C. K. Heck, "Experimental and Theoretical Liquid-Vapor Equilibria in Some Binary Systems," *Thesis*, 1968.
- [83] M. J. Hiza and A. G. Duncan, "Equilibrium Gas-Phase Compositions of Ethane and Ethylene in Binary Mixtures with Helium and Neon Below 150 K and a Correlation for Deviations from the Geometric Mean Combining Rule," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 15, pp. 30-40, 1969.
- [84] V. Y. Maslennikova, N. A. Vdovine, and D. S. Tsiklis, "Gas-gas equilibrium in the helium-ethane system," *Tr Nauch-Issled Proekt Inst Azotn Prom Prod Org Sin*, vol. 12, pp. 143-146, 1971.
- [85] I. E. Nikitina, V. G. Skripka, G. F. Gubkina, A. G. Sirotin, and O. A. Ben'yaminovich, "Solubility of helium in liquid ethane at low temperatures and pressures to 120 kg/cm²," *Gazov. Promyshlennost*, vol. 15, no. 6, pp. 35-37, 1970.
- [86] C. R. Coan and A. D. King, "Second cross virial coefficients of benzene-gas mixtures from high pressure solubility measurements," *J. Chromatogr. A*, vol. 44, pp. 429-436, Jan. 1969.

- [87] H.-M. Lin, M.-J. Lee, and R.-J. Lee, "High-Temperature Phase Equilibria for Asymmetric Mixtures of Helium + m-Xylene and Nitrogen + m-Xylene," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 4524–4530, Dec. 1995.
- [88] H. Lin, M.-J. Lee, and R.-J. Lee, "Phase Equilibria of Toluene in Mixtures with Helium or Nitrogen at High Temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 3, pp. 653–656, May 1995.
- [89] J. D. Garber and W. T. Ziegler, "Gas-liquid equilibrium for the helium-ethylene and helium-propylene systems below 260 K and 120 atm," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 24, no. 4, pp. 330–338, Oct. 1979.
- [90] N. V. Kuskova, V. G. Martynets, and E. V. Matizen, "Experimental pressure-density-temperature-composition dependences of dilute binary solutions of helium in carbon dioxide near the critical vaporization line," *Teplofiz Svoistva Veshchestv Mater Mosk.*, no. 27, pp. 82–95, 1989.
- [91] D. W. Burfield, H. P. Richardson, and R. A. Guereca, "Vapor-liquid equilibria and dielectric constants for the helium-carbon dioxide system," *AIChE J.*, vol. 16, no. 1, pp. 97–100, Jan. 1970.
- [92] F. K. Liu, "Phase Equilibria in the Helium - Carbon Dioxide, - Argon, - Methane, - Nitrogen, and - Oxygen Systems," *Thesis*, pp. 11–78, 1969.
- [93] R. F. Mackendrick, C. K. Heck, and P. L. Barrick, "Liquid-vapor equilibriums of the helium-carbon dioxide system," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 13, no. 3, pp. 352–353, Jul. 1968.
- [94] A. Kordikowski, D. G. Robertson, and M. Poliakoff, "Acoustic Determination of the Helium Content of Carbon Dioxide from He Head Pressure Cylinders and FT-IR Studies of the Density of the Resulting Supercritical CO₂: Implications for Reproducibility in Supercritical Experiments," *Anal. Chem.*, vol. 68, no. 24, pp. 4436–4440, Jan. 1996.
- [95] I. A. Davydov and S. S. Budnevich, "Investigation of the equilibrium composition of a nitrogen-helium mixture," *J. Eng. Phys.*, vol. 20, no. 6, pp. 776–779, Jun. 1971.
- [96] W. B. Streett, "Gas-liquid and fluid-fluid phase separation in the system helium-nitrogen near the critical temperature of nitrogen," *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, vol. 63, no. 81, pp. 37–42, 1967.
- [97] M. G. Gonikberg and V. G. Fastovskii, "The solubility of gases in liquids at low temperatures and high pressure," *Zh Fiz Khim*, vol. 14, pp. 1128–1131, 1940.
- [98] R. J. Burch, "Low Temperature Phase Equilibria of the Gas-Liquid System Helium-Neon-Nitrogen," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 9, no. 1, pp. 19–24, Jan. 1964.
- [99] J. A. Davis, N. Rodewald, and F. Kurata, "AN APPARATUS FOR PHASE STUDIES BETWEEN 20° K. AND 300° K.," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, no. 11, pp. 36–42, Nov. 1963.
- [100] B. Dalton, "Vapor-Liquid Equilibria of the Helium-Nitrogen System," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 8, no. 4, pp. 473–478, Oct. 1963.
- [101] M. G. Gonikberg and V. G. Fastovskii, "Solubility of gases in liquids at low temperatures and high pressures. II. Solubility of helium in liquid nitrogen at temperatures from 78.0 to 109.0°K. and at pressures up to 295 atm.," *Acta Physicochim. URSS*, vol. 12, pp. 67–72, 1940.
- [102] W. B. Streett and J. L. E. Hill, "Phase Equilibria in Fluid Mixtures at High Pressures: The Helium–Nitrogen System," *J. Chem. Phys.*, vol. 52, no. 3, pp. 1402–1406, 1970.
- [103] G. Buzyna, R. A. Macriss, and R. T. Ellington, "Vapor-Liquid Equilibrium in the Helium - Nitrogen System," *Chem Eng Progr Symp Ser*, vol. 59, pp. 101–111, 1963.
- [104] F. F. Kharakhonin, *Zh Tekhn Fiz*, vol. 10, pp. 15–33, 1940.
- [105] N. C. Rodewald, J. A. Davis, and F. Kurata, "The heterogeneous phase behavior of the helium-nitrogen system," *AIChE J.*, vol. 10, no. 6, pp. 937–943, Nov. 1964.

- [106] W. B. Streett and A. L. Erickson, "Phase equilibria in gas mixtures at high pressures: Implications for planetary structures," *Phys. Earth Planet. Inter.*, vol. 5, pp. 357–366, Jan. 1972.
- [107] P. C. Tully, W. E. DeVaney, and H. L. Rhodes, "Phase Equilibria of the Helium-Nitrogen System from 122 to 126°K," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 16, pp. 88–95, 1971.
- [108] V. G. Skripka and N. M. Dykhno, "Solubility of helium and neon in liquid oxygen, nitrogen, and argon from 67 to 90°K. and 6 to 26 atmospheres," *Tr Vses Nauchn-Issled Inst Kislorodn Mashinostr*, no. 8, pp. 163–179, 1964.
- [109] L. C. Van Den Bergh and J. A. Schouten, "The critical line and the three-phase line in a molecular helium-nitrogen mixture up to 100 kbar," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 145, no. 5, pp. 471–474, Apr. 1988.
- [110] R. E. Sonntag, G. J. Van Wylen, and R. W. Crain, "Liquid—Vapor Equilibrium in the System Equilibrium Hydrogen—Helium," *J. Chem. Phys.*, vol. 41, no. 8, pp. 2399–2402, 1964.
- [111] W. B. Streett, R. E. Sonntag, and G. J. Van Wylen, "Liquid—Vapor Equilibrium in the System Normal Hydrogen—Helium," *J. Chem. Phys.*, vol. 40, no. 5, pp. 1390–1395, 1964.
- [112] C. M. Sneed, R. E. Sonntag, and G. J. Van Wylen, "Helium—Hydrogen Liquid—Vapor Equilibrium to 100 atm," *J. Chem. Phys.*, vol. 49, no. 5, pp. 2410–2414, 1968.
- [113] S. R. Smith, "I. Gas-Liquid Phase Equilibrium in the System He - H₂. II. Development of Mass Spectrograph Techniques for Analysis of He - H₂ and Their Isotopes," *Thesis*, 1952.
- [114] W. B. Streett, "Phase Equilibria in Molecular Hydrogen-Helium Mixtures at High Pressures," *Astrophys. J.*, vol. 186, pp. 1107–1125, Dec. 1973.
- [115] M. J. Hiza, "Liquid-vapor equilibria in binary systems containing 4He or 3He with nH₂ or nD₂," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 6, no. 3–4, pp. 203–227, Jan. 1981.
- [116] T. Yamanishi, K. Okuno, Y. Naruse, and E. Sada, "Liquid-vapor equilibrium in binary systems for He in n-H₂, HD, and n-D₂ under ordinary pressure," *J. Phys. Chem.*, vol. 96, no. 5, pp. 2284–2289, 1992.
- [117] V. V. Pashkov, Y. P. Blagoi, M. P. Lobko, and V. S. Marinin, "Liquid-vapor phase equilibrium in helium-parahydrogen solutions," *Fiz. Nizk. Temp.*, vol. 7, no. 5, pp. 549–559, 1981.
- [118] E. Naumowicz, K. Olesiak, and W. Wóycicki, "Excess enthalpy of (argon + helium)," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 13, no. 9, pp. 899–900, Sep. 1981.
- [119] W. B. Streett, "Gas-liquid and fluid-fluid phase separation in the system helium + argon at high pressures," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, pp. 696–702, 1969.
- [120] W. B. Streett and J. L. E. Hill, "Phase equilibria in fluid mixtures at high pressures: the helium + argon system," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 67, pp. 622–630, 1971.
- [121] V. G. Skripka and N. N. Lobanova, "Phase and volume ratios at low temperatures and high pressures. I. Solubility of helium and neon in liquid oxygen, nitrogen, and argon," *Tr Vses Nauch-Issled Inst Kriog Mashinostr*, vol. 13, pp. 90–103, 1971.
- [122] J. C. Mullins and W. T. Ziegler, "Phase equilibria in the argon-helium and argon-hydrogen systems from 68° to 108°K. and pressures to 120 atmospheres," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 10, pp. 171–181, 1965.
- [123] P. Marathe and S. I. Sandler, "High-pressure vapor-liquid equilibrium of some binary mixtures of cyclopentane, argon, nitrogen, N-butane, and neopentane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 36, no. 2, pp. 192–197, Apr. 1991.
- [124] M. K. F. Malewski and S. I. Sandler, "High-pressure vapor-liquid equilibria of the binary mixtures nitrogen + n-butane and argon + n-butane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 34, no. 4, pp. 424–426, Oct. 1989.

- [125] Z. N. Baranovich, L. P. Bogdanova, and A. M. Smirnova, "Solubility of argon in n-hexane at low temperatures," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 1393–1396, 1969.
- [126] N. L. Yarym-Agaev, V. G. Matvienko, and L. Grozner Yu, "Argon solubility in benzene and hexane at elevated pressures," *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 68, no. 2, pp. 168–171, 1995.
- [127] E. B. Graham and K. E. Weale, "The Solubility of Compressed Gases in Non-Polar Liquids," in *Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties*, Elsevier, 1962, pp. 153–158.
- [128] B. L. Rogers and J. M. Prausnitz, "High pressure vapor-liquid equilibria for argon + neopentane and methane + neopentane," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 3, no. 2, pp. 211–216, Mar. 1971.
- [129] K. L. Lewis, S. E. Mosedale, and C. J. Wormald, "The enthalpies of mixing of methane + argon, methane + nitrogen, and methane + hydrogen in the gaseous and two-phase regions," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 9, no. 2, pp. 121–131, Feb. 1977.
- [130] C. J. Wormald, K. L. Lewis, and S. Mosedale, "The excess enthalpies of hydrogen + methane, hydrogen + nitrogen, methane + nitrogen, methane + argon, and nitrogen + argon at 298 and 201 K at pressures up to 10.2 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 9, no. 1, pp. 27–42, Jan. 1977.
- [131] S. E. Mosedale and C. J. Wormald, "The enthalpy of mixing of argon + methane at 123, 130, 140, and 145 K, at pressures up to 9.12 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 9, no. 5, pp. 483–490, May 1977.
- [132] A. J. Kidnay, K. L. Lewis, J. C. G. Calado, and L. A. K. Staveley, "The thermodynamics of liquid mixtures of argon + methane," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 7, no. 9, pp. 847–854, Sep. 1975.
- [133] K. L. Lewis, G. Saville, and L. A. K. Staveley, "Excess enthalpies of liquid oxygen + argon, oxygen + nitrogen, and argon + methane," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 7, no. 4, pp. 389–400, Apr. 1975.
- [134] S. F. Barreiros, M. Nunes Da Ponte, and J. C. G. Calado, "Excess thermodynamic properties of argon + methane: a standard simple liquid system," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 49, pp. 9–20, Jan. 1989.
- [135] I. M. Elshayal and B. C.-Y. Lu, "Measurement of total pressures for ethylene - propane mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 53, no. 1, pp. 83–87, Feb. 1975.
- [136] J. C. G. Calado and L. A. K. Staveley, "Excess Gibbs Energy of Argon-Methane Liquid Mixtures at 115.77°K," *J. Chem. Phys.*, vol. 56, no. 9, pp. 4718–4719, 1972.
- [137] L. J. Christiansen and A. Fredenslund, "Vapour-liquid equilibria of the CH₄-Ar-CO system," *Cryogenics*, vol. 14, no. 1, pp. 10–14, Jan. 1974.
- [138] L. V. Shatskaya and N. A. Zhirnova, "Liquid-vapor phase equilibriums in two-component systems at low temperatures. I. Argon-methane system," *Russ. J. Phys. Chem.*, vol. 50, no. 2, p. 515, 1976.
- [139] Z. Jin, K. Liu, and W. Sheng, "Vapor-liquid equilibrium in binary and ternary mixtures of nitrogen, argon, and methane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 38, no. 3, pp. 353–355, Jul. 1993.
- [140] H. Kehlen, F. U. Schneider, S. Haufe, and W. Barnitzke, "Analysis of Dew Point Measurements of Binary Systems in the Range of Medium Pressures," *Z Phys Chem Leipz.*, vol. 264, pp. 801–806, 1983.
- [141] A. G. Duncan and M. J. Hiza, "Heat of Mixing Derived from Liquid-Vapor Equilibrium Data: A Study of the Argon-Methane, Normal Hydrogen-Neon, and Normal Deuterium-Neon Systems," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 11, no. 1, pp. 38–45, Feb. 1972.

- [142] K. L. Lewis and L. A. K. Staveley, "Excess enthalpies of the liquid mixtures nitrogen + oxygen, nitrogen + argon, argon + ethane, and methane + carbon tetrafluoride," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 7, no. 9, pp. 855–864, Sep. 1975.
- [143] E. J. S. Gomes de Azevedo, J. A. Zollweg, and J. C. G. Calado, "Thermodynamics of liquid mixtures: (argon + ethane)," *J Chem Thermodyn*, vol. 26, no. 8, pp. 847–856, 1994.
- [144] I. M. Elshayal and B. C.-Y. Lu, "Vapour—liquid equilibria in the argon—ethane and argon—methane—ethane systems at 15.5 K," *Cryogenics*, vol. 11, no. 4, pp. 285–289, Aug. 1971.
- [145] K. L. Lewis, S. E. Mosedale, and C. J. Wormald, "The enthalpy of mixing of argon + nitrogen at 123, 130, and 140 K at pressures up to 10.1 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 9, no. 3, pp. 221–229, Mar. 1977.
- [146] M. Knoester, K. W. Taconis, and J. J. M. Beenakker, "Excess enthalpies of gaseous mixtures of hydrogen, nitrogen and argon between 150 and 293°K and at pressures up to 130 ATM," *Physica*, vol. 33, no. 2, pp. 389–409, Jan. 1967.
- [147] P. L. Thorpe, "Liquid-vapour equilibrium of the system nitrogen + argon at pressures up to 10 atm," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 64, pp. 2273–2280, 1968.
- [148] D. R. Massengill and R. C. Miller, "Temperature dependence of excess volumes for simple liquid mixtures: N₂ + Ar, N₂ + Ar + CH₄," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 5, no. 2, pp. 207–217, Mar. 1973.
- [149] V. G. Fastovskii, Y. V. Petrovskii, and V. I. Lenin, "Investigation of the argon-nitrogen liquid- and vapor-phase equilibrium. II," *Zhurnal Fiz. Khimii*, vol. 30, pp. 76–78, 1956.
- [150] G. M. Wilson, P. M. Silverberg, and M. G. Zellner, "Argon - Oxygen - Nitrogen Three-Component System: Experimental Vapor-Liquid Equilibrium Data," *Adv. Cryog. Eng.*, vol. 10, pp. 192–208, 1964.
- [151] G. B. Narinskii, "Liquid-vapor equilibrium in the argon–nitrogen system, I. Experimental data, and their verification," *Russ J Phys Chem*, vol. 40, pp. 1093–1096, 1966.
- [152] J. Xiao and K. Liu, "H₂ - N₂ - Ar ...," *Huaxue Gongcheng*, vol. 18, pp. 08–12, 1990.
- [153] R. C. Miller, A. J. Kidnay, and M. J. Hiza, "Liquid-vapor equilibria at 112.00 K for systems containing nitrogen, argon, and methane," *AIChE J.*, vol. 19, no. 1, pp. 145–151, Jan. 1973.
- [154] S. G. J. Mastera, "Vapor-Liquid Equilibrium Data of the Systems Ar - N₂, Kr - Ar, Kr - N₂ and Xe - Kr and Limits of Solubility of Solid Xenon and Solid Krypton in Liquid Components of Air," *Dissertation*, pp. 1–114, 1976.
- [155] F. Dolezalek, "On the Theory of Binary Mixtures. V. Vapor Tension and Molecular Constitution of Liquid Argon and Argon - Nitrogen Mixtures," *Z Phys. Chem*, vol. 93, pp. 585–595, 1919.
- [156] A. Baba-Ahmed, P. Guilbot, and D. Richon, "New equipment using a static analytic method for the study of vapour–liquid equilibria at temperatures down to 77 K," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 166, no. 2, pp. 225–236, Dec. 1999.
- [157] E. Sarashina, Y. Arai, and S. Sasto, "THE P-V-T-X RELATION FOR THE CARBON DIOXIDE-ARGON SYSTEM," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 4, no. 4, pp. 379–381, 1971.
- [158] C. Coquelet, A. Valtz, F. Dieu, D. Richon, P. Arpentinier, and F. Lockwood, "Isothermal P, x, y data for the argon+carbon dioxide system at six temperatures from 233.32 to 299.21K and pressures up to 14MPa," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 273, no. 1–2, pp. 38–43, Nov. 2008.
- [159] Y. P. Blagoi and M. P. Orobinskii, "Vapor-Liquid Equilibrium of the System Propylene – Argon," *Ukr. Fiz. Zhurnal*, vol. 8, no. 12, pp. 1378–1385, 1963.

- [160] N. A. Orobinskii, Y. P. Blagoi, and E. L. Sem'yannikova, "Liquid-vapor phase equilibrium of the propylene-argon and propylene-krypton systems at high temperatures," *Ukr. J. Phys.*, vol. 13, no. 3, pp. 263–268, 1968.
- [161] H. Volk and G. D. Halsey, "Solubility of Hydrogen and Deuterium in Liquid Argon," *J. Chem. Phys.*, vol. 33, no. 4, pp. 1132–1139, 1960.
- [162] J. C. G. Calado and W. B. Streett, "Liquid—vapor equilibrium in the system H₂-Ar at temperatures from 83 to 141 K and pressures to 52 MPa," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 2, no. 4, pp. 275–282, Jan. 1979.
- [163] M. G. Ostronov, L. V. Shatskaya, R. A. Finyagina, L. F. Brodskaya, and N. A. Zhirnova, "Gas-Liquid Phase Equilibrium in the Argon - Hydrogen System at Intermediate Pressures," *Russ J Phys Chem*, vol. 51, pp. 1407–1409, 1977.
- [164] P. H. V. Konynenburg and R. L. Scott, "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures," *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 298, no. 1442, pp. 495–540, Dec. 1980.
- [165] R. Privat and J.-N. Jaubert, "Classification of global fluid-phase equilibrium behaviors in binary systems," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 10, pp. 1807–1839, Oct. 2013.
- [166] S. Vitu, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing naphtenic compounds," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 243, no. 1–2, pp. 9–28, May 2006.
- [167] S. Vitu, R. Privat, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Predicting the phase equilibria of CO₂+hydrocarbon systems with the PPR78 model (PR EOS and k_{ij} calculated through a group contribution method)," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 45, no. 1, pp. 1–26, May 2008.
- [168] J.-W. Qian, J.-N. Jaubert, and R. Privat, "Prediction of the phase behavior of alkene-containing binary systems with the PPR78 model," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 354, pp. 212–235, Sep. 2013.
- [169] J.-N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, and J.-P. Corriou, "Extension of the PPR78 model (predictive 1978, Peng–Robinson EOS with temperature dependent k_{ij} calculated through a group contribution method) to systems containing aromatic compounds," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 237, no. 1–2, pp. 193–211, Oct. 2005.
- [170] R. Privat, J.-N. Jaubert, and F. Mutelet, "Addition of the Nitrogen Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng Robinson EOS with Temperature-Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 6, pp. 2033–2048, Mar. 2008.
- [171] J.-W. Qian, J.-N. Jaubert, and R. Privat, "Phase equilibria in hydrogen-containing binary systems modeled with the Peng–Robinson equation of state and temperature-dependent binary interaction parameters calculated through a group-contribution method," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 75, pp. 58–71, Mar. 2013.
- [172] R. Privat, F. Mutelet, and J.-N. Jaubert, "Addition of the Hydrogen Sulfide Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng–Robinson Equation of State with Temperature Dependent k_{ij} Calculated through a Group Contribution Method)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, no. 24, pp. 10041–10052, Dec. 2008.

CONCLUSION

Le but de cette étude a été de déterminer un ensemble de paramètres permettant d'inclure trois nouveaux groupes dans le modèle E-PPR78, le monoxyde de carbone, l'hélium et l'argon. Pour cela, il a été nécessaire d'élaborer une base de données expérimentales contenant des mesures d'équilibres de phase et d'enthalpies de mélange la plus exhaustive possible pour ajuster au mieux les paramètres. Les données présentant des contradictions avec d'autres mesures ont dû être retirées de l'étude. Cette base de données de mesures expérimentales a par la suite été utilisée pour ajuster les paramètres A_{kl} et B_{kl} qui interviennent dans le calcul du paramètre d'interaction binaire k_{ij} .

Dans notre approche, ce paramètre d'interaction binaire ne dépend que de la température et de quelques caractéristiques des molécules présentes dans le système étudié : pression critique, température critique, facteur acentrique. Le modèle E-PPR78 n'a pas besoin d'autres informations pour résoudre l'équation d'état de Peng-Robinson.

Bien que tous les paramètres n'aient pas été déterminés avec les groupes précédemment inclus depuis la création du modèle faute de données expérimentales, il apparaît clairement que le modèle E-PPR78 est capable de prédire le comportement du gaz naturel dans des conditions de températures et de pressions particulièrement larges.

Résumé en français

Le développement du modèle prédictif *E*-PPR78, basé sur une méthode de contribution de groupe, a été entrepris depuis plus de dix ans pour prédire le comportement de systèmes multiconstituants. Ce modèle repose sur l'équation d'état de Peng-Robinson dans sa version de 1978 et les règles de mélanges de Van der Waals. Il utilise un seul paramètre d'interaction binaire, k_{ij} , qui dépend de la température. Afin de permettre au modèle *E*-PPR78 de prédire le comportement du gaz naturel, trois nouveaux groupes sont ajoutés : le monoxyde de carbone, l'hélium et l'argon. Pour cela, il a été nécessaire de former une base de données expérimentales la plus large possible contenant les mesures d'équilibres de phase et d'enthalpies de mélange pour les systèmes binaires constitués par ces trois groupes ainsi que ceux définis dans les études précédentes et présents dans le gaz naturel. Après une description de la classification des diagrammes de phase de Van Konynenburg et Scott, le modèle *E*-PPR78 est présenté. La troisième partie est consacrée à l'ajout des trois nouveaux groupes au sein du modèle. Les résultats sont obtenus avec une précision satisfaisante. Il apparaît clairement que le modèle *E*-PPR78 est capable de prédire le comportement du gaz naturel dans des conditions de températures et de pressions particulièrement larges.

Mots-clés : modèle prédictif, équation d'état, règles de mélange, coefficient d'interaction binaire, équilibre de phase, enthalpie de mélange.

English summary

The development of the predictive *E*-PPR78 model, based on a contribution group method, has been undertaken since ten years to predict accurately the behaviour of multi-component systems. This model lies on the Peng-Robinson equation of state with classical Van der Waals mixing rules. It uses a unique binary interaction parameter, k_{ij} , which is temperature dependant. To enable the *E*-PPR78 model to predict the behavior of natural gases, three new groups are added: carbon monoxide, helium and argon. It was necessary to build an experimental database, as exhaustive as possible, containing phase equilibrium and enthalpies of mixing data for binary systems formed by these groups and those defined in previous studies and present in natural gases. After a description of the classification scheme of Van Konynenburg and Scott, the *E*-PPR78 model is described. The third part is about the addition of the three new groups to the model. It clearly appears that the *E*-PPR78 model is able to predict the fluid-phase behavior of natural gases over wide ranges of temperatures and pressures.

Keywords: predictive model, equation of state, mixing rules, binary interaction parameter, phase equilibrium, mixing enthalpy.