



**La PREDICTION des équilibres liquide – vapeur des
Systèmes MULTICONSITUANTS à partir de la méthode
PPR78**

Romain PRIVAT

*École Nationale Supérieure des Industries Chimiques
Institut National Polytechnique de Lorraine
Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés (LTMP)
1, Rue Grandville - 54000 Nancy - FRANCE*



**Qu'est-ce qu'un
équilibre liquide - vapeur ?**

Equilibre liquide – vapeur du corps pur (1)

Considérons de l'EAU que l'on chauffe dans une casserole :



L'EAU est initialement LIQUIDE.

Si l'on chauffe suffisamment longtemps la casserole, l'eau va se mettre à bouillir (elle s'évapore).

La pression de l'eau est la pression atmosphérique ($P = 1,01325 \text{ bar}$)

La température à laquelle se forme la première BULLE vaut $100 \text{ }^\circ\text{C}$.
La température à laquelle s'évapore la dernière GOUTTE vaut $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Lorsque $T = 101 \text{ }^\circ\text{C}$, TOUTE l'eau est sous forme *vapeur*.

Equilibre liquide – vapeur du corps pur (2)

La Température à laquelle un liquide bout est appelée **TEMPERATURE D'EBULLITION**.

La Pression à laquelle un liquide bout est appelée **PRESSION DE VAPEUR SATURANTE**.

Exemple : Pour l'EAU, dans les conditions atmosphériques :

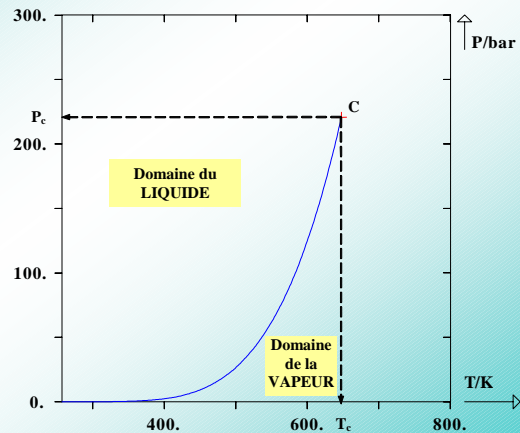
$$\begin{cases} T_{\text{eb}} = 100 \text{ }^\circ\text{C} \\ P^s = 1,01325 \text{ bar} \end{cases}$$

Equilibre liquide – vapeur du corps pur (3)

Variations de la pression de vapeur saturante en fonction de la température d'ébullition.



A température donnée, il n'existe qu'une seule pression (P^s) pour laquelle liquide et vapeur coexistent.



Le Point Critique C : Propriétés du Liq. = Propriétés de la Vap.

Equilibre liquide – vapeur d'un mélange binaire (1)

BINAIRE : Mélange à 2 constituants



Considérons 50 % d'EAU et 50 % d'ETHANOL dans une casserole que l'on chauffe.

Le mélange est initialement liquide. Sa pression vaut $P = 1,01325$ bar et ne varie pas au cours de l'expérience.

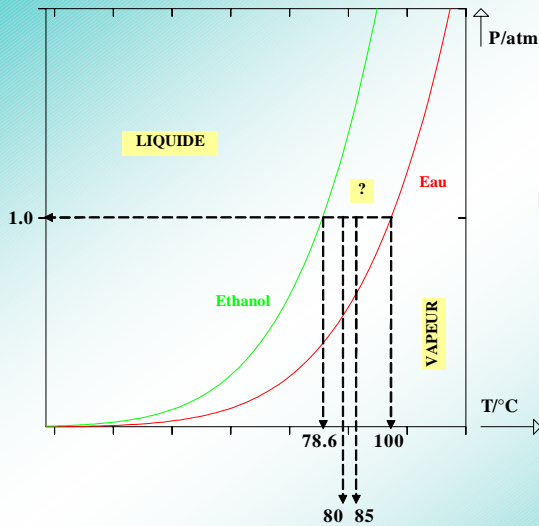
Si l'on chauffe suffisamment longtemps la casserole, le liquide va se mettre à bouillir (première bulle formée).

Si l'on continue de chauffer, il arrivera un instant où il ne restera presque plus de liquide (dernière goutte)

La température à laquelle se forme la première BULLE vaut 80°C (température de bulle).

La température à laquelle s'évapore la dernière GOUTTE vaut 85°C (température de rosée).

Equilibre liquide – vapeur d'un mélange binaire (2)



Au-dessus de la courbe de saturation de l'éthanol :
LIQUIDE

En-dessous de celle de l'eau :
VAPEUR

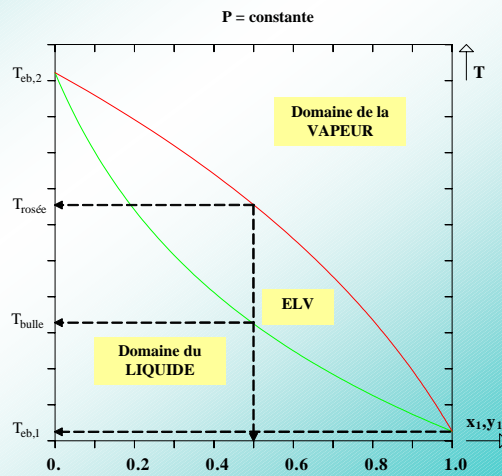
Entre les deux :
-Soit **LIQUIDE**
-Soit **VAPEUR**
-Soit **LIQUIDE + VAPEUR**

Equilibre liquide – vapeur d'un mélange binaire (3)

CAS GENERAL :

En rouge :
COURBE DE ROSEE

En vert :
COURBE DE BULLE



Equilibre liquide - vapeur :

A quoi ça sert ?

Domaines d'application (1)

- Distillation (séparation de plusieurs constituants)

Alcool,
Huiles essentielles,
Pétrole

→ Travaux financés par
grand groupe pétrolier

- Séchage
- Réfrigération, etc.



PROBLEMATIQUE

Problématique (1) :

Est-il possible de **PREDIRE** les caractéristiques de l'**EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR** d'un mélange multiconstituant (binaire, ternaire, quaternaire, etc.) ?

Problématique (2) :

Autrement dit :

Est-il possible de savoir à quelle température va bouillir n'importe quel mélange ? À quelle température il ne restera qu'une goutte de liquide ?

DONNEES du problème :

- Caractéristiques des constituants purs
- Formule chimique

Problématique (3) :

REPONSE : OUI

Modèle PPR78

P : Prédictif

PR : Peng & Robinson

78 : 1978

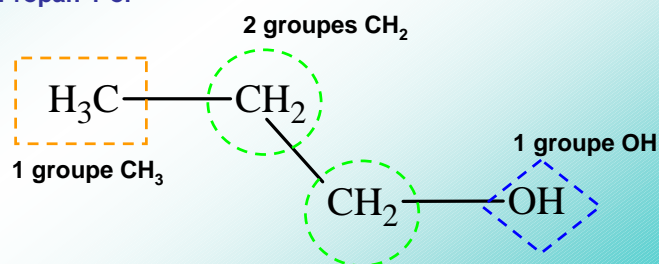
Comment fonctionne PPR78 ?

Fonctionnement (1)

Notion de groupes caractéristiques :

Chaque molécule est constituée de GROUPES
CARACTERISTIQUES.

Exemple : Propan-1-ol



Fonctionnement (2)

On indique au modèle :

- Le **type de groupe caractéristique** (CH_3 , CH_2 , CH , OH , C=O , etc.).
- Le **nombre de groupes** caractéristiques de chaque type.
- Quelques **propriétés physico-chimiques** propres aux constituants du mélange (température critique, pression critique, facteur acentrique)

En retour :

Le modèle **PREDIT** l'équilibre liquide – vapeur du mélange.

Fonctionnement (3)

L'équation de Peng et Robinson :


- Est une équation d'état (relie les variables P - pression, v – volume molaire et T - température)
- Dérive de l'équation d'état de van der Waals.

Fonctionnement (4)

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad : \text{Van der WAALS}$$

PENG & ROBINSON :

Dans le terme a se cache un paramètre appelée *COEFFICIENT D'INTERACTION BINAIRE* qui dépend du nombre et du type de groupes

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)}$$


Fonctionnement (5)

a : Coefficient de l'équation de PR

$$a = f(k_{ij})$$

k_{ij} : Coefficient d'interaction binaire entre la molécule i et la molécule j.

$$k_{ij} = f(A_{kl}, B_{kl})$$

A_{kl} et **B_{kl}** : Coefficients d'interaction entre le groupe k et le groupe l.

⇒ Il faut les déterminer pour mettre le modèle au point.

Fonctionnement (6)

Comment déterminer A_{kl} et B_{kl} ?

Utilisation de très grandes banques de données contenant beaucoup de points expérimentaux d'équilibres liquide – vapeur.

Méthode d'optimisation : Minimisation des écarts relatifs modèle – expérience

Résultats

Résultats (1)

Actuellement, toutes les coupes pétrolières sont modélisables à partir du modèle.

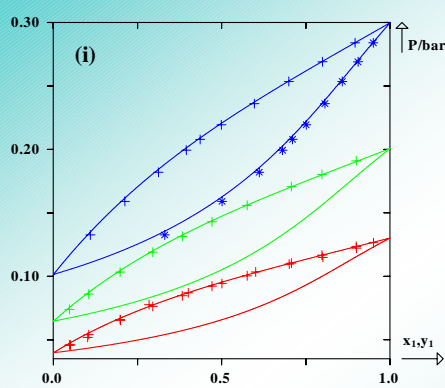
Groupes étudiés :

Groupe 1	CH ₃
Groupe 2	CH ₂
Groupe 3	CH
Groupe 4	C
Groupe 5	CH ₄
Groupe 6	C ₂ H ₆
Groupe 7	CH _{aro}

Groupe 8	C _{aro}
Groupe 9	C _{aro}
Groupe 10	C _{bicyclic}
Groupe 11	CH _{cyclic} ou C _{cyclic}
Groupe 12	CO ₂
Groupe 13	N ₂
Groupe 14	H ₂ S

Résultats (2)

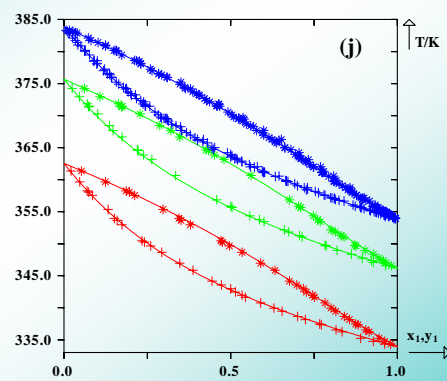
[composés de volatilités ~ égales]



$$T_1 = 298.15 \text{ K } (k_{ij} = 0.0244)$$

$$T_2 = 308.15 \text{ K } (k_{ij} = 0.0235)$$

$$T_3 = 318.15 \text{ K } (k_{ij} = 0.0226)$$



$$P_1 = 0.533 \text{ bar}$$

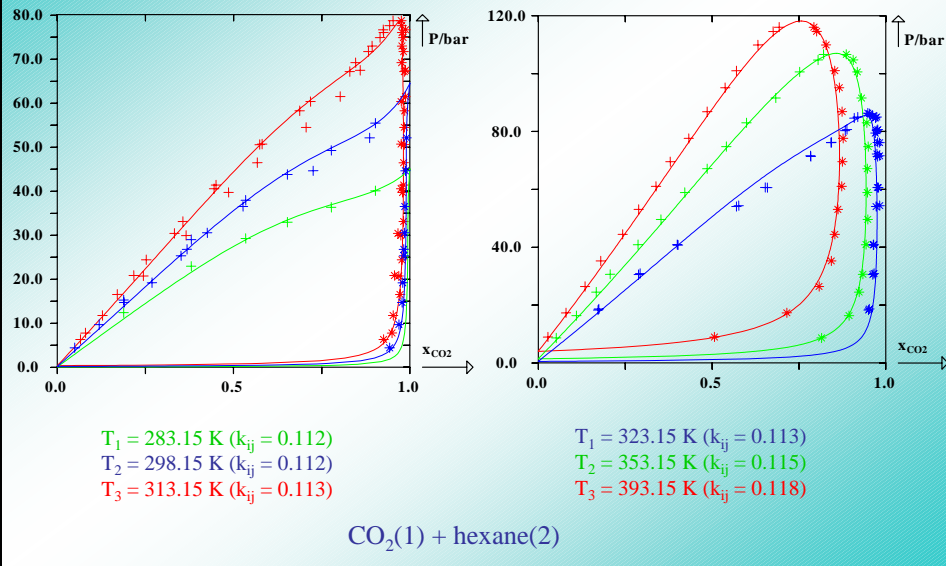
$$P_2 = 0.800 \text{ bar}$$

$$P_3 = 1.0132 \text{ bar}$$

Système cyclohexane(1) + toluène(2)

Résultats (3)

[composés de volatilités différentes]



Résultats (4)

[POINTS FORTS]

+ Résultats souvent très bons sur les systèmes binaires.

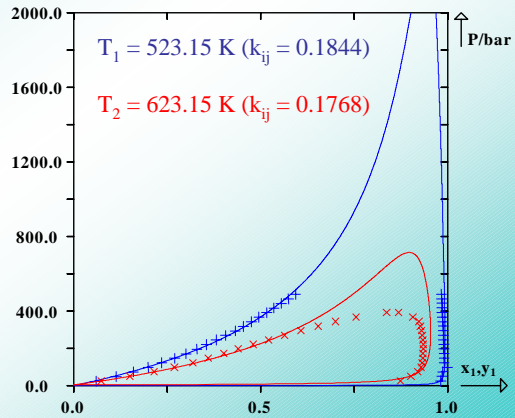
Erreur moyenne sur la prédiction :
Entre 4 % et 5 %.

+ Parmi les deux meilleures méthodes prédictives du moment.

+ Très bons résultats dans la prédiction d'équilibres liquide – vapeur de ternaires, quaternaires mesurés.

- Méthode parfois moins fiable dans la prévision des équilibres à haute température et haute pression (pour un certain type de système).

Système $N_2(1) + n-C_{16}(2)$:



Perspectives

Perspectives (1)

- Ajout de nouveaux groupes caractéristiques au modèle :

OH : Extension aux alcools

H₂O

- Mesure de données d'équilibre liquide – vapeur pour les systèmes pour lesquels les données font défaut.

Merci pour votre

Attention