



ÉQUATION D'ÉTAT PC-SAFT APPLIQUÉE AUX FLUIDES PURS ET AUX MÉLANGES BINAIRES

Kh. Mejbri, A. Bellagi *

U.R. Thermique et Thermodynamique des Procédés Industriels, E.N.LM, Av. Ibn Jazzar, 5060 Monastir, Tunisie

(Reçu le 2 Décembre 2003, accepté le 26 Octobre 2004)

RESUME : Dans le présent travail, l'équation d'état PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theorie) est appliquée dans la modélisation des propriétés thermodynamiques des fluides purs et des mélanges binaires. Les paramètres des substances pures sont régressés avec les données de l'équilibre liquide-vapeur et les données *PVT* de la phase liquide comprimé. Les données de saturation, volumiques et caloriques sont toutes reproduites avec une excellente précision jusqu'à des températures et des pressions très élevées pour tous les fluides purs considérés. Utilisant un paramètre d'interaction indépendant de la température k_{ij} , l'équation d'état montre une grande capacité dans la corrélation des propriétés des mélanges binaires. Appliquée à 71 couples à base de fluides non-associés, elle s'avère très performante dans la prédiction de l'équilibre liquide-vapeur avec une déviation absolue moyenne de l'ordre de 1.2% dans le calcul de la composition molaire liquide x et 1.0% pour la composition vapeur y .

Mots clés : équation d'état, PC-SAFT, fluides purs, mélanges binaires, équilibre liquide-vapeur.

ABSTRACT : In the present work PC-SAFT (Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theorie) equation of state is applied in the modelling of thermodynamic properties of pure fluids and binary mixtures. Pure parameters substances are regressed with saturation data and *PVT* data of compressed liquid phase. The vapor-liquid equilibrium, the *PVT* and caloric data are reproduced with a very good accuracy up to higher temperature and pressure values for all pure fluids. Using a temperature-independent interaction parameter k_{ij} , PC-SAFT equation of state gives good correlations of the appropriate phase behavior of binary mixtures over wide temperature range. Applied to 71 binary systems, this equation is shown to be very performant in the prediction of vapor-liquid equilibrium data. The overall average absolute deviations are of the order of 1.2% and 1.0%, respectively, in the calculation of the liquid mole fraction x and the vapor mole fraction y .

Key words : equation of state, PC-SAFT, pure fluids, binary mixtures, vapor-liquid equilibrium.

1 INTRODUCTION

L'étude des opérations unitaires des procédés industriels telles que la distillation, l'absorption, l'extraction liquide-liquide, etc. nécessite la prédiction et la corrélation des propriétés thermodynamiques des fluides mis en jeu. Les équations d'état restent l'outil de choix à cet effet car elles permettent le calcul aussi bien des propriétés thermodynamiques que des équilibres de phases. De nombreuses équations d'état sont dérivées du modèle cubique semi-empirique de VAN DER WAALS.

Les équations d'état dérivant de la théorie de VAN DER WAALS et basées sur un modèle de sphère rigide de référence pour les interactions repulsives et un terme d'attraction pour modéliser les effets de dispersion sont particulièrement adaptées pour les fluides simples dont les molécules

* correspondant : e-mail : A.Bellagi@anim.rnu.tn



sont pas de forme sphérique et possédant en outre des sites d'association, forme non-sphérique des molécules et forces d'association ayant un effet déterminant sur les propriétés du fluide.

L'équation d'état SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) [1] est une équation à base théorique dérivée de la mécanique statistique et qui prend en compte la forme de la molécule et les effets d'association. Par l'application de la théorie de perturbation de BARKER et HENDERSON à un fluide de chaînes dures de référence, GROSS et SADOWSKI [2-3] ont développé l'équation PC-SAFT (*Perturbed-Chain SAFT*), une modification du modèle SAFT de base. Une nouvelle expression pour l'effet de dispersion est développée par l'application de la théorie de perturbation et l'établissement d'un modèle à constantes universelles par regression des données des n -alcane purs.

Notre intérêt pour cette équation est issu des études que nous menons sur les machines frigorifiques à absorption fonctionnant avec des mélanges d'hydrocarbures, le couple eau-ammoniac etc. ainsi que les cycles frigorifiques à monopression où des mélanges ternaires sont utilisés. Des données fiables et cohérentes des corps purs et des mélanges sont indispensables pour la simulation et le dimensionnement de ces machines.

2 EQUATION D'ETAT PC-SAFT

Dans l'équation d'état PC-SAFT les molécules sont considérées comme des assemblages en chaînes d'éléments sphériques dont les interactions sont décrites par le potentiel de CHEN et KREGLEWSKI [2] :

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) < r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma, \end{cases} \quad (1)$$

où r est la distance entre deux segments, σ le diamètre effectif d'un segment, ε la profondeur du puits de potentiel d'attraction et s_1 et λ deux paramètres dont les valeurs sont fixées à 0.12σ et 1.5 respectivement. Un fluide pur est caractérisé par trois paramètres : le nombre m d'éléments sphériques dans sa molécule, le diamètre σ d'un élément à $T = 0$, et le potentiel d'attraction ε . L'état du fluide est décrit à l'aide de l'énergie de HELMHOLTZ réduite a que l'on écrit comme la somme de deux contributions :

$$a \equiv \frac{F}{RT} = a^0 + a^r.$$

La première, a^0 , est relative aux énergies de translation, de rotation et de vibration propres à la molécule elle-même ; il s'agit de l'énergie libre molaire réduite du fluide à l'état de gaz parfait. La deuxième contribution, a^r , est la partie *résiduelle* qui rend compte des interactions intermoléculaires.

Les variables canoniques de a sont – comme celles de F – la température T et la densité molaire ρ et, dans le cas de mélanges, les compositions molaires x_i (ou y_i) des constituants.

2.1 Fonction a^0

L'énergie de HELMHOLTZ molaire d'un gaz parfait s'écrit :

$$F^0(T, \rho) = (U_0^0 - TS_0^0) + \int_{T_0}^T C_v^0 dT + T \int_{T_0}^T \frac{C_v^0}{T} dT + RT \ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \quad (2)$$

où $(T_0, \rho_0, U_0^0, S_0^0)$ sont les coordonnées d'un état arbitraire de référence et $C_v^0(T)$, la capacité thermique à volume constant. Pour $C_v^0(T)$ nous adoptons dans ce travail un modèle polynomial



simple :

$$C_v^0(T) = c_0 + c_1T + c_2T^2 + c_3T^3. \quad (3)$$

Le potentiel thermodynamique d'un mélange de gaz parfaits s'écrira donc :

$$a^0 = \sum_i \left(\frac{F_i^0}{RT} + y_i \ln y_i \right). \quad (4)$$

2.2 Fonction résiduelle a^r

Les interactions *répulsives* entre molécules sont évaluées en se référant à un fluide constitué de chaînes de sphères dures de diamètre effectif d :

$$d(T) = \int_0^\sigma \left(1 - \exp \left[-\frac{u(r)}{kT} \right] \right) dr, \quad (5)$$

qui, pour le potentiel d'interaction donné par l'équation (1), s'écrit :

$$d(T) = \sigma \left[1 - 0.12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon}{kT} \right) \right]. \quad (6)$$

Les interactions *attractives* sont considérées comme des perturbations de ce modèle de base. La fonction a^r est écrite alors comme la somme de la contribution de la chaîne de sphères dures (*hc*) d'un côté, et de la perturbation (*d*) résultant des interactions attractives, de l'autre [2] :

$$a^r = \frac{F^r}{RT} = a^{hc} + a^d. \quad (7)$$

Dans le cas où le fluide est un corps associé (comme l'eau ou l'ammoniac), un terme correspondant à l'énergie de HELMHOLTZ réduite d'association (*as*) est ajouté dans l'équation (7) :

$$a^r = a^{hc} + a^d + a^{as}. \quad (8)$$

2.3 Equation d'état de la chaîne dure de référence

Pour un mélange de c constituants, le nombre moyen \bar{m} de segments par molécule s'écrit :

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^c x_i m_i, \quad (9)$$

et la contribution a^{hc} d'une chaîne de sphères dures à a^r [2],

$$a^{hc} = \bar{m} a^{hs} - \sum_{i=1}^c x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}$$

où a^{hs} est l'énergie libre molaire réduite par segment :

$$a^{hs} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{1-\xi_3} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3^2} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right], \quad (10)$$

et g_{ii}^{hs} , la fonction de distribution radiale du fluide de sphères dures :

$$g_{ii}^{hs} = \frac{1}{(1-\xi_3)} + \left(\frac{d_i}{2} \right) \frac{3\xi_2}{(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{d_i}{2} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1-\xi_3)^3}. \quad (11)$$



Pour un couple i et j de fluides différents, la distribution g_{ij}^{hs} s'écrit :

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3}. \quad (12)$$

Les fonctions ξ_n dans les deux équations précédentes sont définies comme suit :

$$\xi_n = \frac{\pi N_A}{6} \rho \sum_{i=1}^c x_i m_i d_i^n, \quad n = 0, 3 \quad (13)$$

N_A désignant le nombre d'AVOGADRO. Dans le cas d'un corps pur, la somme dans (13) est à remplacer par le terme $(m d^n)$. Il est à remarquer que la fonction ξ_3 , notée par la suite η , est le rapport du volume molaire intrinsèque du mélange à son volume molaire macroscopique. Pour un fluide pur, ξ_3 varie entre 0 pour un gaz parfait et 0.74 pour un empilement hexagonal compact de particules sphériques.

2.4 Contribution de dispersion a^d

Selon la théorie de perturbation de BARKER et HENDERSON [2], a^d est la somme des perturbations de premier et second ordre :

$$a^d = f_1 + f_2. \quad (14)$$

Cette théorie, au départ développée pour des molécules sphériques, est étendue aux chaînes moléculaires composées de segments de forme sphérique en considérant l'interaction totale entre deux chaînes moléculaires comme la somme de toutes les interactions segment-segment. CHIEW [2] a introduit une fonction de distribution radiale moyenne segment-segment, g^{hc} , entre deux chaînes différentes où les segments d'une même chaîne sont indiscernables. L'interaction totale entre deux chaînes s'écrit alors [2] :

$$f_1 = -2\pi \overline{\rho m^2 \epsilon \sigma^3} I_1(\eta, m) \quad (15)$$

$$f_2 = -\pi \overline{\rho m C_1 m^2 \epsilon^2 \sigma^3} I_2(\eta, m) \quad (16)$$

où

- $\overline{m^2 \epsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3$, et $\overline{m^2 \epsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3$,
- C_1 , le terme de compressibilité défini par

$$\frac{1}{C_1} = 1 + \overline{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \overline{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2}, \quad (17)$$

- $I_1(\eta, m)$ et $I_2(\eta, m)$ sont des fonctions universelles de η et m :

$$I_1(\eta, m) = \int_1^{\infty} \left(\frac{u}{\epsilon} \right) g^{hc} x^2 dx; \quad I_2(\eta, m) = \frac{\partial}{\partial \rho} [\rho I_1(\eta, m)]$$

avec $x = r/\sigma$, la distance radiale réduite autour d'un segment.

Les règles de mélange conventionnelles sont utilisées pour les paramètres mixtes σ_{ij} et ϵ_{ij} [3] :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad \epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}). \quad (18)$$

Le terme k_{ij} rend compte des interactions binaires.

2.5 Association dans les fluides purs

La prise en compte de la contribution, a^{as} , de l'association à l'énergie de HELMHOLTZ réduite introduit trois paramètres spécifiques à chaque fluide : le nombre M de sites d'association dans la molécule ainsi que le volume et l'énergie d'association κ^{AB} et ε^{AB} [1] :

$$a^{as} = \sum_A \left[\ln x^A - \frac{x^A}{2} \right] + \frac{M}{2} \quad (19)$$

où x^A désigne la fraction molaire des molécules qui ne sont pas en interaction avec le site A ,

$$x^A = \frac{1}{1 + N_A \sum_B \rho x^B \Delta^{AB}} \quad (20)$$

Les sommes dans les deux relations précédentes sont à étendre à tous les sites d'association dans la molécule. Δ^{AB} est la taille du site d'association, reliée à κ^{AB} et ε^{AB} par l'équation :

$$\Delta^{AB} = \sigma^3 \kappa^{AB} g_{ii}^{hs} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{AB}}{kT} \right) - 1 \right] \quad (21)$$

Dans le cas d'un mélange binaire dont l'un des deux constituants est un corps associé, les mêmes expressions pour a^{as} et x^A sont adoptées (éq. 19 et 20), mais en remplaçant ρ dans l'expression x^A par la densité molaire partielle du fluide associé et en pondérant le membre droit dans (19) par sa fraction molaire [4].

2.6 Propriétés thermodynamiques

Les différentes propriétés thermodynamiques du mélange sont déduites de l'énergie de HELMHOLTZ réduite à l'aide des relations suivantes :

$$\text{Pression : } P = RT\rho \left[1 + \rho \left(\frac{\partial a^r}{\partial \rho} \right)_{T, x_i} \right],$$

$$\text{Coefficient de fugacité : } \ln \varphi_k = a^r + (Z-1) + \left(\frac{\partial a^r}{\partial x_k} \right)_{T, \rho, x_i \neq k} - \sum_{j=1}^c x_j \left(\frac{\partial a^r}{\partial x_j} \right)_{T, \rho, x_i \neq j} - \ln Z,$$

$$\text{Enthalpie : } \frac{h(T, P, x_i)}{RT} = \frac{h^0}{RT} - T \left(\frac{\partial a^r}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + (Z-1),$$

$$\text{Entropie : } \frac{s(T, P, x_i)}{R} = \frac{s^0}{R} - T \left[\left(\frac{\partial a^r}{\partial T} \right)_{\rho, x_i} + \frac{a^r}{T} \right] + \ln Z,$$

$$\text{Enthalpie libre : } \frac{g(T, P, x_i)}{RT} = \frac{g^0}{RT} + a^r + (Z-1) - \ln Z.$$

3 APPLICATIONS

Les paramètres de l'équation d'état PC-SAFT d'une substance pure – au nombre de 3 pour un fluide non-associé (m , σ et ε/k) et de 5 pour un fluide associé (m , σ , ε/k , ε^{AB}/k et κ^{AB}) – auxquels s'ajoute le terme d'interaction k_{ij} dans le cas de mélange, sont déterminés par régression des données d'équilibre liquide-vapeur et des données P - ρ - T du liquide comprimé. La procédure numérique consiste en la minimisation de la somme des écarts relatifs (quadratiques ou en valeurs absolues) entre valeurs calculées et données de ses propriétés. Un code de calcul en FORTRAN a été développé dans le cadre du présent travail ; il combine les programmes ODRPACK de moindres carrés généralisés [5] et CONLES de résolution des systèmes d'équations non linéaires [6].

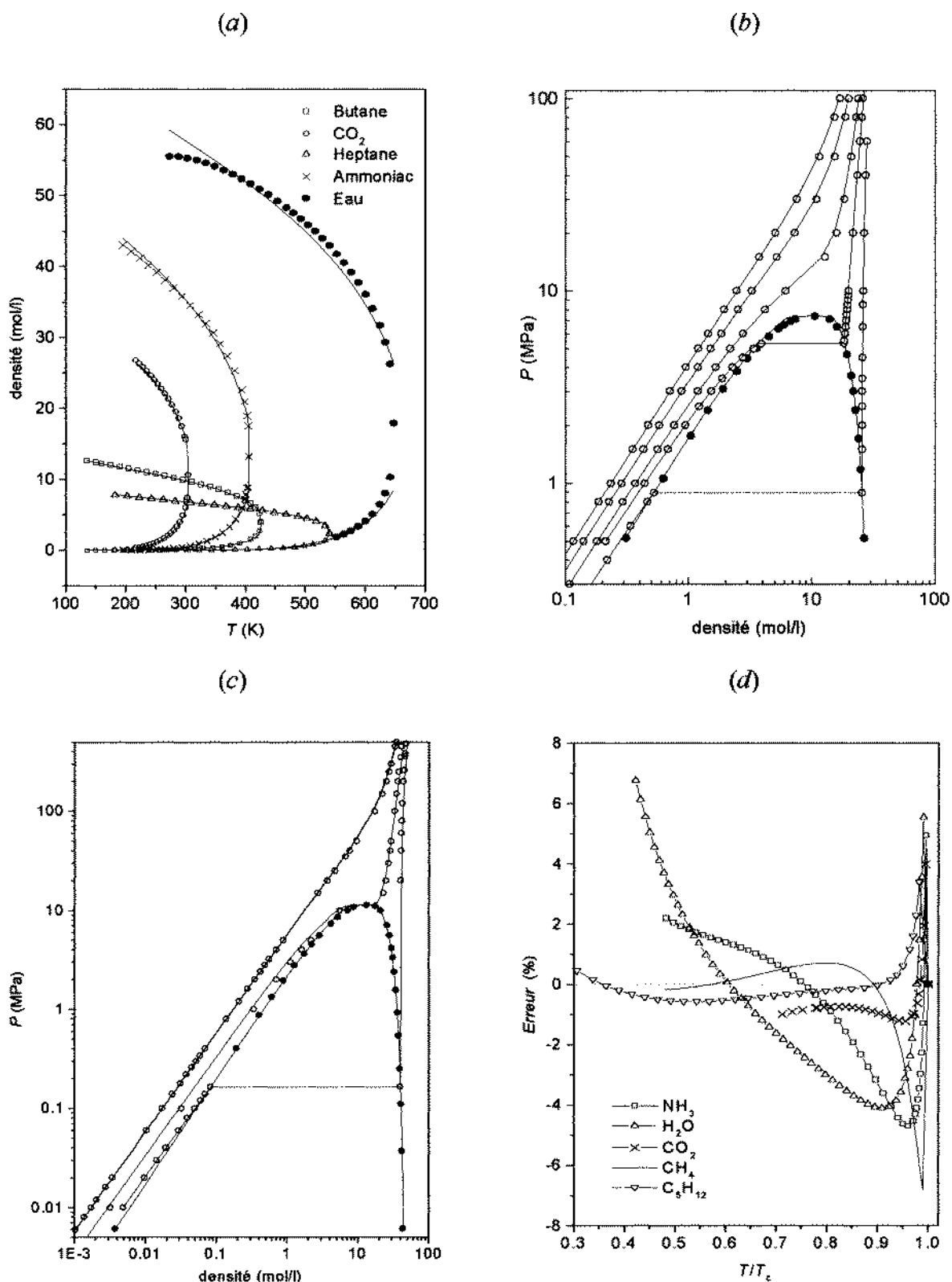


Figure 1 - (a)– Courbes d'équilibre liquide-vapeur ($\rho - T$); (b)– Diagramme ($P - \rho$) du CO_2 ; (c)– Diagramme ($P - \rho$) du NH_3 ; (d)– Erreurs relatives sur la prédiction de la densité molaire du liquide saturé.



Tableau I – Paramètres de l'équation PC-SAFT pour les fluides purs.

Fluide	m	σ U	ε/k (K)	ε^{AB}/k (K)	κ^{AB}	AAD%		Domaine T (K)
						P_{sat}	ρ	
Méthane	1.0060	3.6950	149.56			0.30	0.55	92 – 611
Ethane	1.6126	3.5082	191.05			0.64	0.96	90 – 625
Propane	2.0100	3.6141	207.46			0.93	0.73	85 – 606
<i>n</i> -Butane	2.3116	3.7182	223.75			1.23	0.83	135 – 575
<i>n</i> -Pentane	2.6667	3.7640	232.44			0.98	0.77	144 – 600
<i>n</i> -Hexane	3.0707	3.7957	235.75			1.43	1.04	178 – 600
<i>n</i> -Heptane	3.4769	3.7884	238.78			1.08	1.18	182 – 600
<i>i</i> -Butane	2.2805	3.7480	215.36			0.80	0.67	113 – 573
Ethylene	1.6037	3.3909	176.57			0.72	0.88	104 – 450
Propylene	1.9549	3.5279	207.59			0.60	0.74	100 – 600
CO ₂	2.7006	2.5202	148.12			1.16	1.04	216 – 1100
CCl ₃ F (<i>R11</i>)	2.3457	3.6622	244.68			1.06	0.80	170 – T_c
CCl ₂ F ₂ (<i>R12</i>)	2.2765	3.5357	202.81			1.28	1.04	173 – T_c
CClF ₃ (<i>R13</i>)	2.2223	3.3521	160.78			0.85	0.97	133 – T_c
CHClF ₂ (<i>R22</i>)	2.5466	3.1092	185.47			1.80	1.50	130 – T_c
CHF ₃ (<i>R23</i>)	2.9599	2.7404	140.91			2.16	2.41	200 – T_c
C ₂ HCl ₂ F ₃ (<i>R123</i>)	3.0694	3.4493	211.26			0.79	0.61	170 – T_c
C ₂ HF ₅ (<i>R125</i>)	3.2713	3.0726	152.37			1.37	1.22	175 – T_c
C ₂ H ₂ F ₄ (<i>R134a</i>)	3.3834	2.9808	166.49			2.28	1.83	170 – T_c
H ₂ O	3.5060	1.8484	185.51	1869.8	0.51820	1.74	2.61	273 – T_c
NH ₃	3.3263	2.0506	113.25	1081.5	0.66715	1.50	1.84	195 – T_c
H ₂ S	1.3613	3.2895	252.13	572.44	0.00284	0.72	0.90	189 – T_c
					(AAD%)	1.16	1.04	

3.1 Fluides purs

Dans le cas d'équilibre liquide-vapeur à température donnée T , les densités molaires du liquide et de la vapeur saturés, ρ_l et ρ_v , sont déterminées théoriquement à l'aide de l'équation d'état en résolvant le système de deux équations :

$$F(T, \rho_l) + \frac{P(T, \rho_l)}{\rho_l} = F(T, \rho_v) + \frac{P(T, \rho_v)}{\rho_v}, \quad (22)$$

$$P(T, \rho_l) = P(T, \rho_v). \quad (23)$$

La pression de vapeur saturante se déduit de la dernière équation.

Hors de l'équilibre liquide-vapeur, la densité est calculée, à température et pression données (T, P), par résolution de l'égalité :

$$P(T, \rho) = P. \quad (24)$$

La fonction objectif, Q^2 , à minimiser s'écrit :

$$Q_1^2 = \sum_{i=1}^{n_{sat}} \left[\left(\frac{P_i^{sat} - P_{i,cal}}{P_i^{sat}} \right)^2 + \left(\frac{\rho_{l,i} - \rho_{l,i,cal}}{\rho_{l,i}} \right)^2 + \left(\frac{\rho_{v,i} - \rho_{v,i,cal}}{\rho_{v,i}} \right)^2 \right] + \sum_{i=n_{sat}+1}^n \left(\frac{\rho_i - \rho_{i,cal}}{\rho_i} \right)^2 \quad (25)$$

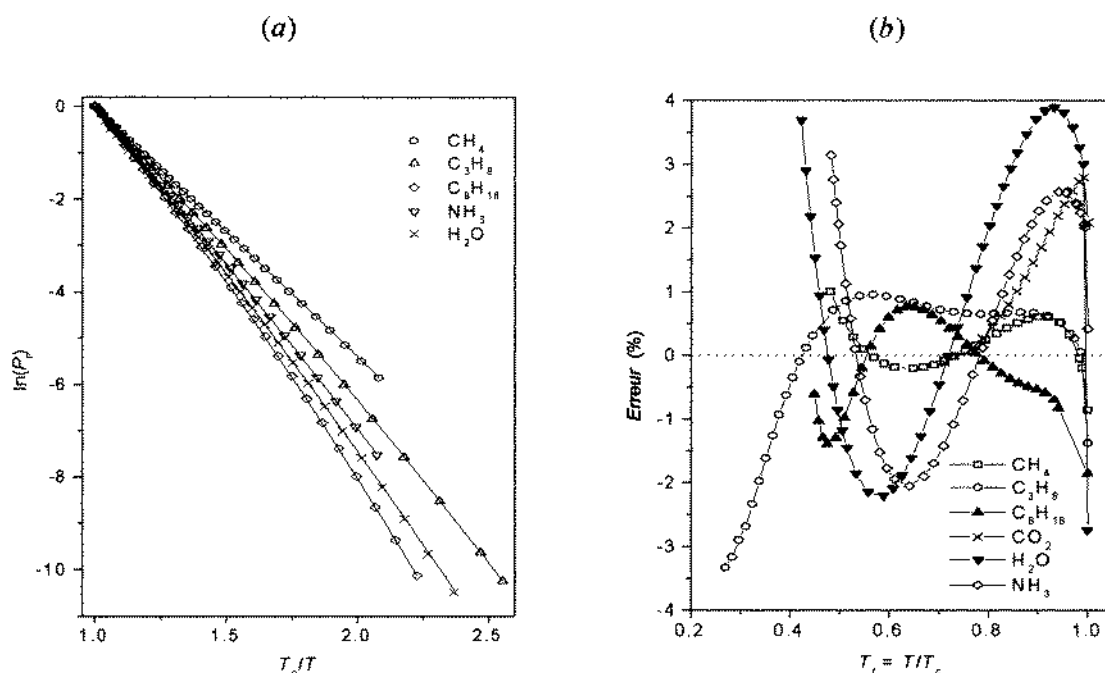


Figure 2 – (a)– Pression de saturation dans le diagramme $(\ln P_r, 1/T_r)$; (b)– Erreurs relatives sur la prédiction de la pression de saturation.

où l'expression entre crochets se réfère aux données d'équilibre liquide-vapeur, au nombre de n_{sat} , le nombre total de données utilisées étant n .

Résultats et discussion

L'équation d'état PC-SAFT est utilisée pour représenter les propriétés

- de fluides purs non-associés : n -alcanes $C1$ à $C7$, i -butane, éthylène, propylène, CO_2 et les fréons $R11$, $R12$, $R13$, $R22$, $R123$, $R125$ et $R134a$,
- de fluides associés : eau, ammoniac et sulfure d'hydrogène. Pour ces derniers le schéma d'association $3B$ pour l'eau et l'ammoniac, et $4B$ pour le H_2S est adopté [1].

Le critère retenu pour évaluer la qualité de restitution d'une propriété thermodynamique Ψ du fluide par l'équation d'état est l'écart relatif moyen $ARD\%$,

$$ARD\% = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\Psi_i - \Psi_{i,cal}}{\Psi_i} \right| \quad (26)$$

entre données et valeurs calculées.

Le tableau I donne les valeurs trouvées des paramètres m , σ , ε/k , ainsi que ε^{AB}/k et κ^{AB} pour les corps associés, le domaine de température couvert par les données utilisées et, à titre indicatif, les $ARD\%$ pour la pression de saturation et la densité molaire. Au vu de l'étendue du domaine de température considéré, les écarts moyens pour les différentes substances sont remarquablement faibles.

Une attention particulière doit être portée à la reproduction la plus fidèle possible par l'équation d'état des données d'équilibre liquide-vapeur des fluides purs, car toute erreur systématique commise ici se propagera, amplifiée, dans le calcul des mélanges. Comme la figure 1 – a le montre à l'exemple d'équilibre liquide-vapeur du butane, de l'heptane, du dioxyde de carbone

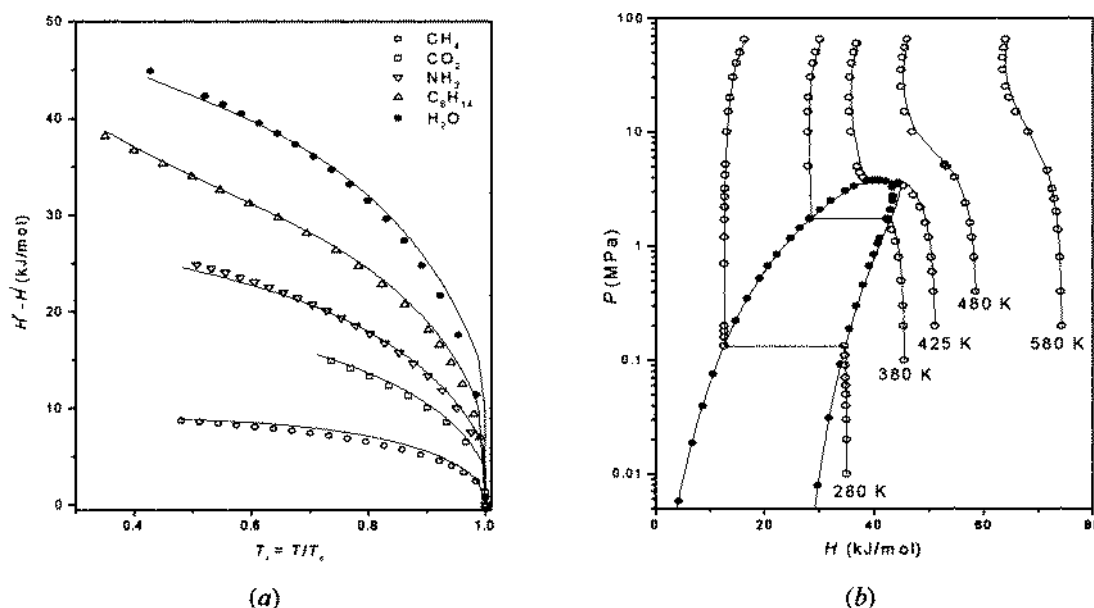


Figure 3 – (a)– Enthalpies de vaporisation de quelques fluides purs; (b)– Diagramme ($P - H$) du *n*-butane.

et de l'ammoniac dans le diagramme $T - \rho$, une bonne concordance est atteinte entre les courbes calculées (traits continus) et les données bibliographiques (symboles). Pour l'eau, corps associé, les deux courbes ne coïncident pas parfaitement dans la région le liquide saturé; néanmoins l'écart relatif moyen correspondant reste faible, de l'ordre 2.6%.

Sur les figures 1–*b* et 1–*c*, sont représentés les diagrammes ($P - \rho$) calculés, en comparaison avec les données bibliographiques du dioxyde de carbone et de l'ammoniac à l'état liquide, vapeur et gaz supercritique. Comme on le remarque, l'équation d'état PC-SAFT décrit le comportement de ces deux fluides avec une bonne précision jusqu'à des pressions très élevées de 100 MPa. La figure 1–*d* montre les erreurs relatives pour la densité molaire du liquide saturé de l'ammoniac, de l'eau, du dioxyde de carbone, du méthane et du *n*-pentane : les valeurs les plus importantes ($\pm 6\%$) sont observées au voisinage immédiat du point critique.

Les tensions de vapeur de quelques fluides en fonction de la température sont portées sur la figure 2 – (a) dans le repère $(\ln P_r, 1/T_r)$. Les courbes calculées sont en bon accord avec les données expérimentales. Les déviations relatives entre les valeurs calculées et les données expérimentales restent inférieures à 4% comme le montre la figure 2 – (b).

Le calcul des propriétés caloriques fait appel à la dérivée de l'énergie de HELMHOLTZ par rapport à la température et constitue de ce fait un test sévère de l'équation d'état, en particulier pour le terme de dispersion – et d'association pour les corps associés– dont la dépendance en température est plus forte que pour le terme de répulsion. Ce test est d'autant plus significatif que les données caloriques n'ont pas été prises en considération lors de la détermination des paramètres de l'équation. Sur la figure 3 – *a* sont comparées les données bibliographiques de l'enthalpie de vaporisation [7] à ses valeurs calculées : on constate un bon accord aussi bien pour les substances non-associées (CH_4 , C_6H_{14} et CO_2) qu'associées (H_2O et NH_3). La figure 3 – (b) montre, à l'exemple du *n*-butane, que le diagramme $P - H$ est calculé avec une très



bonne précision jusqu'à de très hautes températures et pressions.

3.2 Mélanges binaires

Les paramètres de l'équation d'état pour un mélange binaire se calculent à partir des paramètres des fluides purs (équation (18)). Le terme d'interaction k_{ij} est déterminé par régression des données d'équilibre liquide-vapeur du mélange à l'aide d'une procédure de minimisation numérique; la fonction objectif, Q_2 , s'écrit :

$$Q_2 = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N (|x_{cal,i} - x_i| + |y_{cal,i} - y_i|), \quad (27)$$

dans laquelle N est le nombre de données utilisées. Les valeurs calculées x_{cal} et y_{cal} des compositions molaires des phases liquide et vapeur (ainsi que les densités molaires ρ^l et ρ^v) sont obtenues en résolvant le système d'équations :

$$x_1\varphi_1^l = y_1\varphi_1^v; \quad x_2\varphi_2^l = y_2\varphi_2^v; \quad P_{cal}^l = P; \quad P_{cal}^v = P. \quad (28)$$

Les deux premières équations expriment l'équilibre chimique (égalité des fugacités dans les deux phases pour chaque constituant), et les deux dernières, l'équilibre mécanique (égalité des pressions).

Résultats et discussion

74 mélanges binaires de fluides associés et non-associés ont été étudiés. Il s'agit, d'un côté, des mélanges hydrocarbure-hydrocarbure, CO₂-hydrocarbure, azote-hydrocarbure, et des mélanges CO₂-R12, N₂-R12, R13-R12, CO₂-H₂S, *i*-butane-H₂S et *n*-pentane-H₂S, de l'autre. Les valeurs des paramètres des fluides purs ne figurant pas dans le tableau I sont prises à la référence [3].

La qualité de la description de l'équilibre liquide-vapeur est exprimée par la déviation absolue moyenne entre les données expérimentales et les valeurs calculées de la composition molaire, ζ , dans chacune des phases :

$$D\zeta = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N |\zeta_{cal,i} - \zeta_i|. \quad (29)$$

Les résultats des calculs sont consignés sur les tableaux II et III. Les mélanges d'hydrocarbures se rapprochent plus du modèle des solutions idéales, ce qui se traduit par des valeurs plus faibles de $|k_{ij}|$, que les systèmes hydrocarbure-CO₂, car ce dernier possède un moment quadripolaire. On constate par ailleurs que les écarts Dx et Dy sont faibles pour tous les couples binaires considérés, avec une valeur moyenne de 1.2% pour Dx et de 1.0% pour Dy .

Sur les figures 4 - a, 4 - b et 4 - c sont représentés les isothermes d'équilibre liquide-vapeur ($P - x$) des mélanges méthane-heptane, éthane-pentane et butane-décane. Une très bonne concordance est constatée entre les courbes calculées et les données expérimentales. La figure 4 - d montre l'isobare à la pression atmosphérique des deux couples pentane-benzène et pentane-cyclohexane [93] où, pour ce deuxième système, par manque de données, le paramètre d'interaction k_{ij} a été pris égal à 0. Un bon accord est observé entre les valeurs calculées et les données expérimentales.

La figure 5 - a présente le diagramme d'équilibre liquide-vapeur du couple CO₂-éthane à trois isothermes [94], avec un point azéotrope chaque fois. Pour ce système, le calcul de la pression P et la composition molaire de la vapeur y est effectué en fixant la température et la composition molaire x du mélange liquide. La valeur optimale de k_{ij} obtenue sur le domaine de température

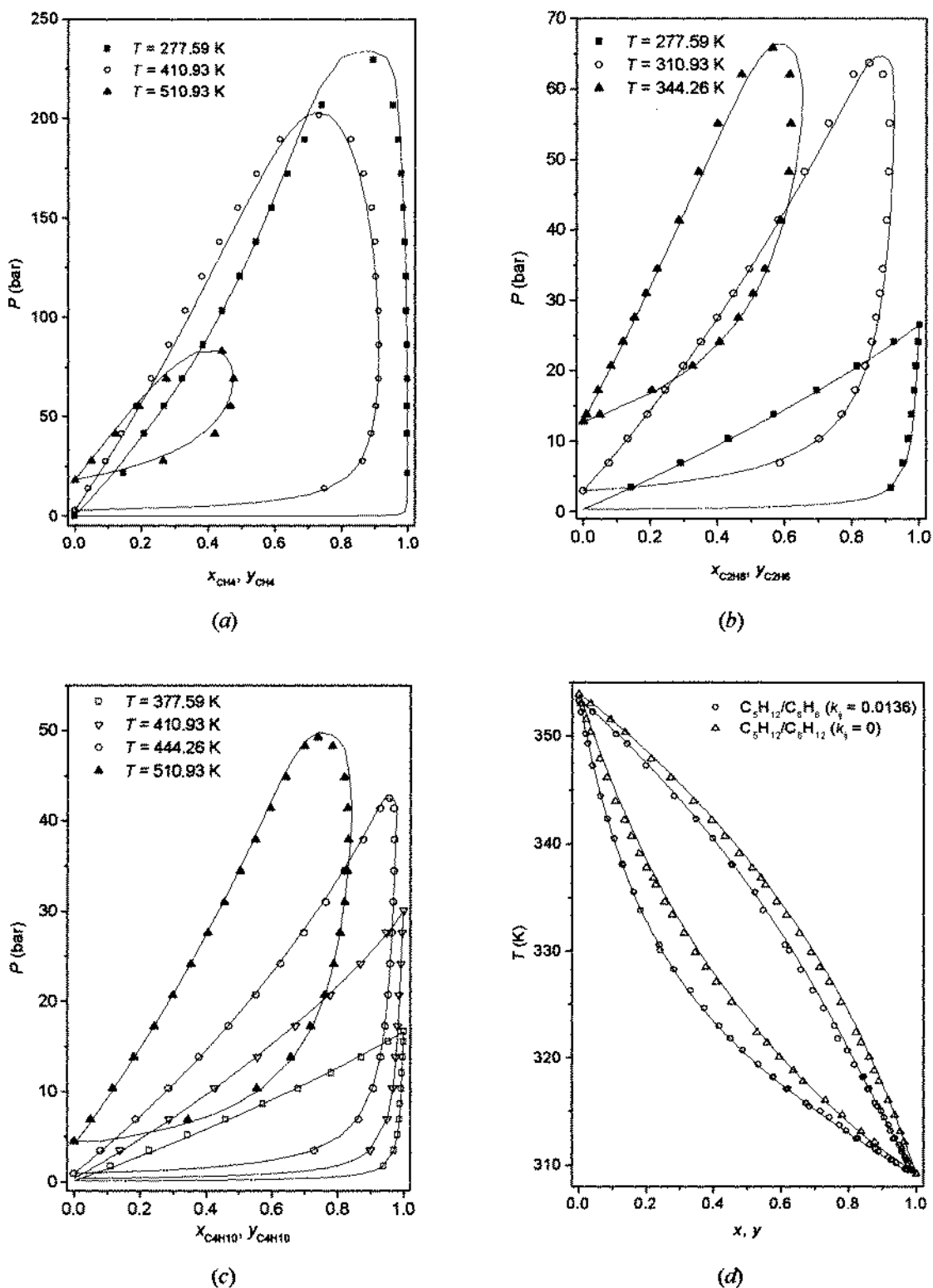
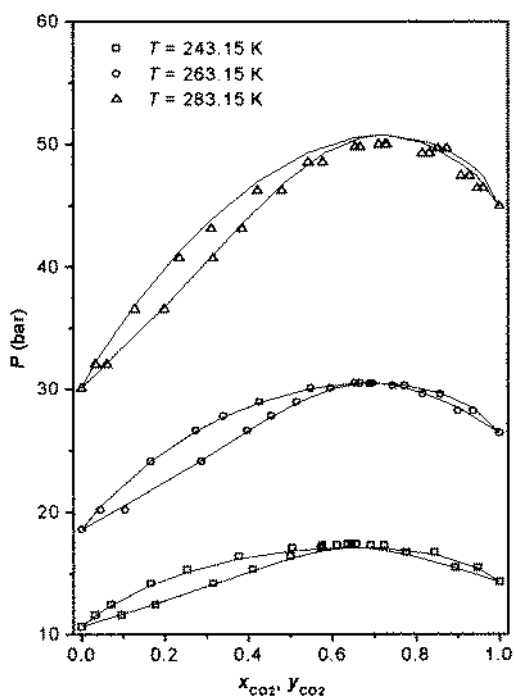
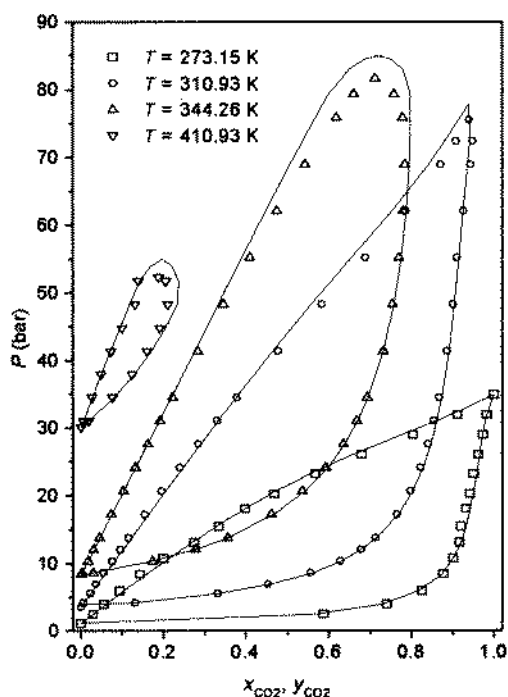


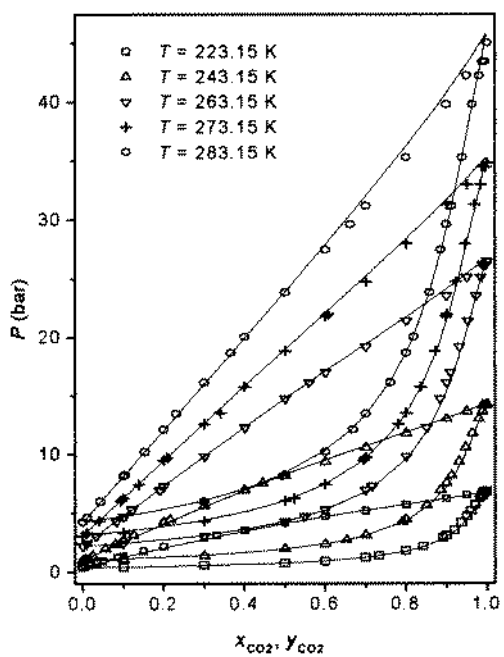
Figure 4 – (a), (b) et (c) – Equilibre liquide-vapeur à différentes températures des systèmes méthane- n -heptane, éthane- n -pentane et n -butane- n -décane; (d) – Isobare d'équilibre liquide-vapeur à $P = 1.01 \text{ bar}$ des systèmes n -pentane-benzène et n -pentane-cyclohexane.



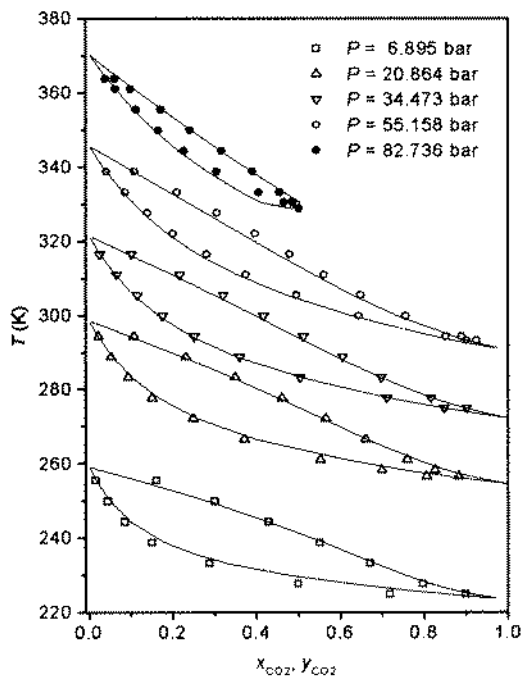
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5 – (a)– Equilibre liquide-vapeur du système CO_2 -éthane calculé à T et x données ($k_{ij} = 0.102$); (b) et (c)– Isothermes d'équilibre liquide-vapeur des systèmes : CO_2 - n -butane et CO_2 -R12; (d)– Isobares d'équilibre liquide-vapeur du système CO_2 - H_2S .

-50 à 20°C est 0.102. Quelques isothermes des mélanges CO₂-butane et CO₂-R12 sont représentées sur les figures 5 - b et 5 - c. La figure 5 - d montre des isobares d'équilibre liquide-vapeur du système CO₂-H₂S. Nous constatons une excellente concordance entre les valeurs calculées et les données expérimentales pour tous les quatre systèmes choisis arbitrairement.

Sur les figures 6 - (a) et 6 - (b) sont représentés, respectivement, des isothermes d'équilibre liquide-vapeur du couple H₂S-isobutane et le volume molaire de la vapeur surchauffée du mélange méthane-propane [95]. Comme on peut le constater, les données expérimentales et les valeurs théoriques sont en très bon accord.

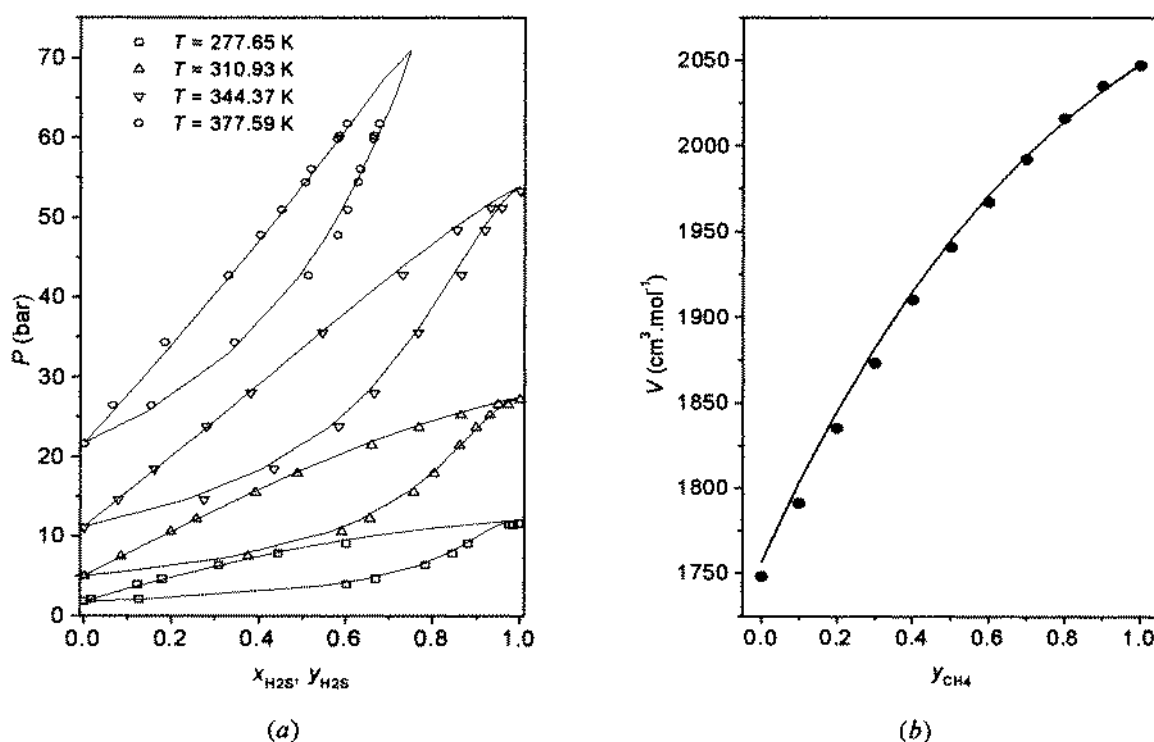


Figure 6 - (a) - Quelques isothermes d'équilibre liquide-vapeur du système H₂S-i-butane; (b) - Volume molaire de la vapeur surchauffée du mélange méthane-propane à (71°C, 13.77 bar).

4 CONCLUSION

L'équation d'état PC-SAFT est appliquée pour la description et la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides purs et des mélanges binaires de fluides non-associés ou associé-non associé.

Les données utilisées des fluides purs sont restituées par le modèle théorique avec une excellente précision. Il en est de même pour la prédiction de ces propriétés hors du domaine de lissage. On constate également que les propriétés des mélanges binaires à composants non-associés ou incluant un composé associé sont très bien décrites par cette équation d'état. En particulier, l'équilibre liquide-vapeur de 74 couples est prédit avec une déviation absolue moyenne de 1.1% pour les compositions molaires des deux phases.

Il reste à démontrer l'aptitude de cette équation à la description des propriétés thermodynamiques des mélanges de fluides associés tels que le couple eau-ammoniac utilisé dans les



Tableau II – Paramètres de l'équation PC-SAFT pour les mélanges.

Mélange	k_{ij}	$D\zeta\%$		Domaine de T (K)	Sources
		x	y		
Méthane-éthylène	0.0106	0.49	0.27	150 – 190	10
Méthane-éthane	0.0020	0.72	0.20	130 – 200	11 – 14
Méthane-propylène	0.0035	1.01	0.21	130 – 190	15
Méthane-propane	0.0060	0.76	0.77	144 – 361	11, 16
Méthane- <i>n</i> -butane	0.0236	1.11	1.33	294 – 394	17
Méthane-isobutane	0.0240	0.69	0.74	310 – 377	18
Méthane- <i>n</i> -pentane	0.0100	0.70	0.98	328 – 461	19
Méthane- <i>n</i> -hexane	0.0216	1.05	0.61	183 – 423	20
Méthane-cyclohexane	0.0460	1.88	0.82	294 – 444	21
Méthane-benzène	0.0240	1.54	1.83	339 – 501	22, 23
Méthane- <i>n</i> -heptane	0.0169	1.23	0.75	277 – 511	24
Méthane- <i>n</i> -octane	0.0146	0.92	0.20	223 – 423	25
Méthane- <i>n</i> -nonane	0.0139	1.97	0.48	223 – 423	26
Méthane- <i>n</i> -décane	0.0220	1.38	0.63	311 – 511	27
Méthane-toluène	0.0335	0.82	1.10	422 – 543	22
Méthane- <i>m</i> -xylène	0.0400	0.57	0.64	460 – 584	28
Méthane-tétraline	0.0640	0.50	1.45	461 – 664	29
Ethylène-éthane	0.0075	2.05	2.06	169 – 273	30
Ethylène- <i>n</i> -butane	0.0440	2.52	2.20	322 – 389	31
Ethylène- <i>n</i> -heptane	0.0174	0.65	0.60	216 – 516	32
Ethane-propylène	0.0020	0.60	0.90	260 – 344	33
Ethane-propane	0.0095	1.28	1.15	255 – 366	34
Ethane- <i>n</i> -butane	0.0080	0.70	0.96	229 – 361	35
Ethane-isobutane	0.0011	0.68	1.02	311 – 394	36
Ethane- <i>n</i> -pentane	0.0074	0.50	0.88	278 – 444	37
Ethane- <i>n</i> -hexane	0.0084	2.44	1.14	339 – 450	38
Ethane-benzène	0.0209	0.67	1.31	273 – 553	39
Ethane-cyclohexane	0.0204	0.69	1.04	250 – 533	40
Ethane- <i>n</i> -heptane	0.0053	0.99	0.83	253 – 524	41, 42
Ethane- <i>n</i> -octane	0.0142	0.55	0.66	273 – 373	43
Ethane- <i>n</i> -décane	0.0158	1.16	0.50	278 – 511	44
Propylène-propane	0.0024	1.42	1.42	261 – 344	45, 46
Propylène-isobutane	-0.0070	3.00	2.57	315 – 398	47
Propylène-1-butène	-0.0016	0.24	0.62	278 – 411	48
Propane- <i>n</i> -butane	0.0016	0.20	0.63	333 – 423	49
Propane-isobutane	-0.0014	1.24	1.22	267 – 394	50
Propane- <i>n</i> -pentane	0.0153	0.30	0.85	344 – 461	51
Propane-isopentane	0.0068	0.71	0.84	273 – 453	52
Propane- <i>n</i> -hexane	-0.0015	1.09	0.86	333 – 493	53
Propane-benzène	0.0063	1.10	1.07	311 – 478	54
Propane-heptane	-0.0014	0.53	1.69	333 – 513	55
Propane-décane	0.0048	0.55	0.64	278 – 511	56
1-Butène- <i>n</i> -butane	-0.0001	1.45	1.56	311 – 411	57
<i>n</i> -Butane- <i>n</i> -hexane	-0.0041	0.49	0.88	358 – 494	58



Tableau III – Paramètres de l'équation PC-SAFT pour les mélanges (suite).

Mélange	k_{ij}	$D\zeta\%$		Domaine de T (K)	Sources
		x	y		
<i>n</i> -Butane- <i>n</i> -heptane	-0.0003	0.48	0.98	355 – 539	59
<i>n</i> -Butane- <i>n</i> -décane	0.0041	0.51	0.40	311 – 511	60
<i>n</i> -Pentane-benzène	0.0136	1.01	1.02	255 – 353	61, 62
<i>n</i> -Pentane- <i>n</i> -heptane	-0.0006	0.67	1.31	404 – 526	63
<i>n</i> -Pentane- <i>n</i> -octane	-0.0031	0.61	0.18	292 – 432	64
<i>n</i> -Hexane- <i>n</i> -heptane	-0.0048	0.99	0.83	303 – 323	65
CO ₂ -méthane	0.0540	2.47	0.82	173 – 271	66, 67
CO ₂ -éthylène	0.0480	3.30	3.12	223 – 293	68
CO ₂ -propane	0.0880	1.36	1.41	233 – 367	69, 70
CO ₂ - <i>n</i> -butane	0.1280	1.82	1.10	227 – 411	71, 72
CO ₂ -isobutane	0.1222	1.32	1.17	273 – 394	36, 73
CO ₂ - <i>n</i> -pentane	0.1280	1.98	0.45	278 – 378	74
CO ₂ -isopentane	0.1280	1.80	0.56	278 – 378	75
CO ₂ -cyclohexane	0.1042	1.61	3.08	473 – 533	76
CO ₂ - <i>n</i> -heptane	0.1200	2.71	0.83	311 – 477	77
CO ₂ -toluène	0.1136	3.01	0.88	311 – 477	78
CO ₂ - <i>n</i> -décane	0.1478	3.26	0.90	311 – 511	79
Azote-éthane	0.0110	1.72	1.86	200 – 290	80
Azote-propane	0.0748	0.59	1.19	143 – 353	81
Azote-isobutane	0.0890	1.00	1.09	245 – 394	82
Azote- <i>n</i> -pentane	0.0924	0.53	0.85	278 – 378	83
Azote-isopentane	0.0924	0.36	1.30	278 – 378	84
Azote- <i>n</i> -hexane	0.0872	3.26	0.99	311 – 444	85
Azote- <i>n</i> -décane	0.1060	1.32	0.18	311 – 411	86
CO ₂ -R12	0.0730	0.73	0.54	223 – 283	87
N ₂ -R12	0.0215	0.85	0.75	163 – 273	88
R13-R12	0.0164	1.15	1.29	255 – 290	89
CO ₂ -H ₂ S	0.0690	1.82	1.25	225 – 364	90
H ₂ S- <i>i</i> -butane	0.0490	0.87	1.47	278 – 378	91
H ₂ S- <i>n</i> -pentane	0.0640	1.62	1.77	278 – 444	92
	$\langle D\zeta\% \rangle$	1.22	1.03		



installations frigorifiques à absorption, ou les mélanges ternaires eau-ammoniac-butane, eau-ammoniac-hydrogène ou eau-ammoniac-hélium utilisés dans les installations frigorifiques à absorption à monopression. Ce travail est en cours.

Références bibliographiques

- [1] S.H. Huang, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, 2284.
- [2] J. Gross, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria*, **2000**, 168, 183.
- [3] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1244.
- [4] S.H. Huang, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1994.
- [5] P.T. Boggs, R. H. Byrd, J. E. Rogers and R. B. Schnabel, *User's Guide for ODRPACK (Version 2.01) Software for Weighted Orthogonal Distance Regression*, NIST, Interagency Report 4834, **1992**.
- [6] M. Shacham, *Int. J. Num. Methods in Engineering*, **1986**, 23, 1455.
- [7] R. Tillner-Roth, *Fundamental Equations of State*, Shaker Verlag, Aachen (Allemagne), **1998**.
- [8] *ALLPROPS Property Package*, The Center of Applied Thermodynamic Studies University of Idaho Moscow, ID 83844-1011.
- [9] D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Band I, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, **1967**.
- [10] R.C. Miller, A.J. Kidnay, M.J. Hiza, *J. Chem. Thermodynamics*, **1977**, 9, 167.
- [11] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data*, **1972**, 17 (1), 4.
- [12] A. R. Price, Thesis, Rice Inst. Houston, Texas, 1957.
- [13] R.C. Miller, A.J. Kidnay, M.J. Hiza, *J. Chem. Thermodynamics*, **1977**, 9, 167.
- [14] J. Davalos, W.R. Anderson, R.E. Phelps, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data*, **1976**, 21(1), 81.
- [15] N.A. Orobinskij, J.P. Blagoj, E.L. Semjannikova, L.N. Vjunnik, *Fiz. Khim. Rastvorov*, **1972**, 233.
- [16] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, 42 (3), 534.
- [17] B.H. Sage, B.L. Hicks, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1940**, 32 (8), 1085.
- [18] R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1942**, 34 (8), 1008.
- [19] V.M. Berry, B.H. Sage, *NSRDS - NBS*, **1970**, 32.
- [20] J. Shim, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7 (1), 3.
- [21] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem. Data Ser.*, **1958**, 3 (2), 240.
- [22] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J.J. Simnick, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data*, **1979**, 24 (2), 146.
- [23] M. Elbishlawi, J.R. Spencer, *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 42 (8), 1811.
- [24] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem. Data Ser.*, **1956**, 1 (1), 29.
- [25] J.P. Kohn, W.F. Bradish, *J. Chem. Eng. Data*, **1964**, 9 (1), 5.
- [26] L.M. Shipman, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data*, **1966**, 11 (2), 176.
- [27] H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1942**, 34 (12), 1526.
- [28] J.J. Simnick, H.M. Sebastian, H.M. Lin, K.C. Chao, *Fluid Phase Equilibria*, **1979**, 3, 145.



- [29] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data*, **1979**, 24 (2), 149.
- [30] F.F. Karakorin, *Foreign Petr. Techn.*, **1941**, 9 (11/12), 397.
- [31] G.B. Williams, *Dissertation, Dep. of Chem. and Mat. Eng.*, **1949**.
- [32] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40 (8), 1459.
- [33] B.H. Sage, W.N. Lacey, *Am. Petrol. Inst., Project 37*, **1955**.
- [34] D.E. Maschke, G. Thodos, *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7 (2), 232.
- [35] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **1940**, 32 (3), 353.
- [36] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1973**, 18 (3), 298.
- [37] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *J. Chem. Eng. Data*, **1960**, 5 (1), 44.
- [38] E.J. Zais, I.H. Silberberg, *J. Chem. Eng. Data*, **1970**, 15 (2), 253.
- [39] W.H. Kay, T.D. Nevens, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **1952**, 48 (3), 108.
- [40] W.H. Kay, R.E. Albert, *Ind. Eng. Chem.*, **1956**, 48 (3), 422.
- [41] W.H. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **1938**, 30 (4), 459.
- [42] S.P. Dastur, *Dissertation, NorthWestern Univ.*, **1964**.
- [43] A.B. Rodrigues, J.R. Caffrey, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data*, **1968**, 13 (2), 165.
- [44] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7 (2), 161.
- [45] H.H. Reamer, B.H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, **1951**, 49 (7), 1628.
- [46] D.R. Laurance, G.W. Swift, *J. Chem. Eng. Data*, **1972**, 17 (3), 333.
- [47] E.R. Gilliland, H.W. Scheeline, *Ind. Eng. Chem.*, **1940**, 32 (1), 48.
- [48] G.H. Goff, P.S. Farrington, B.H. Sage, *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, 42 (4), 735.
- [49] W.B. Kay, *J. Chem. Eng. Data*, **1970**, 15 (1), 46.
- [50] H. Hipkin, *AICHE J.*, **1966**, 12 (3), 484.
- [51] B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1940**, 32 (7), 992.
- [52] W.E. Vaughan, F.C. Collins, *Ind. Eng. Chem.*, **1942**, 34 (7), 885.
- [53] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40 (8), 1459.
- [54] J.W. Glanville, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, 42 (3), 508.
- [55] W.B. Kay, *J. Chem. Eng. Data*, **1971**, 16 (2), 137.
- [56] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data*, **1966**, 11 (1), 17.
- [57] B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40 (7), 1300.
- [58] L.W. Cummings, *Sc. Thesis Mass. Inst. Techn.*, **1933**.
- [59] W.B. Kay, *Ind. Eng. Chem.*, **1941**, 33 (5), 590.
- [60] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data*, **1964**, 9 (1), 24.
- [61] W.W. Bowden, J.C. Staton, B.D. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, **1966**, 11 (3), 296.
- [62] H.S. Myers, *Ind. Eng. Chem.*, **1955**, 47 (10), 2215.
- [63] L.W. Cummings, F.W. Stones, M.A. Volante, *Ind. Eng. Chem.*, **1933**, 25, 728.
- [64] H. Knapp, R. Döring, L. Oellrich, U. Plöcker, J.M. Prausnitz, *Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances*, Chemistry Data Series, Vol. VI, **1982**, p. 721.
- [65] C.P. Smyth, E.W. Engel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 2646.



- [66] A. Neumann, W. Walch, *Chem. Ing. Techn.*, **1968**, 40 (5), 241.
- [67] H.G. Donnelly, D.L. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, 46 (1), 511.
- [68] J. Mollerup, *J. Chem. Soc., Faraday. I.*, **1975**, 71 (12), 2351.
- [69] W.W. Akers, R.E. Kelley, T.G. Lipscomb, *Ind. Eng. Chem.*, **1954**, 46 (12), 2535.
- [70] F.H. Poettman, D.L. Katz, *Ind. Eng. Chem.*, **1945**, 37 (9), 847.
- [71] H. Kalra, T.R. Krishnan, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1976**, 21 (2), 222.
- [72] R.H. Olds, H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1949**, 41 (3), 477.
- [73] K. Nagahama, H. Konishi, D. Hoshino, M. Hirata, *J. Chem. Eng. Japan*, **1974**, 7 (5), 323.
- [74] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1973**, 18 (4), 416.
- [75] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1975**, 20 (1), 93.
- [76] I.R. Kritschewshij, G.A. Sorina, *RUSS. J. Phys. Chem.*, **1960**, 679.
- [77] H. Kalra, H. Kubota, D.B. Robinson, H.J. NG, *J. Chem. Eng. Data*, **1978**, 23 (4), 317.
- [78] H.J. NG, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1978**, 23 (4), 325.
- [79] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data*, **1963**, 8 (4), 508.
- [80] L. Grauso, A. Fredenslund, J. Mollerup, *Fluid Phase Equilibria*, **1977**, 1, 13.
- [81] D.L. Schindler, G.W. Swift, F. Kurata, *Hydroc. Process.*, **1966**, 45 (11), 205.
- [82] H. Kalra, H.J. NG, R.D. Miranda, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1978**, 23 (4), 321.
- [83] H. Kalra, D.B. Robinson, G.J. Besserer, *J. Chem. Eng. Data*, **1977**, 22 (2), 215.
- [84] T.R. Krishnan, H. Kalra, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, **1977**, 22 (3), 282-285.
- [85] R.S. Poston, J.J. Ketta, *J. Chem. Eng. Data*, **1966**, 11 (3), 364.
- [86] A. Azarnoosh, J.J. Ketta, *J. Chem. Eng. Data*, **1963**, 8 (4), 494.
- [87] W. Dorau, *Dissertation*, TU Berlin (Allemagne), **1974**.
- [88] I.M. Al-Wakeel, *Dissertation*, TU Berlin (Allemagne), **1976**.
- [89] J. Mollerup, A. Fredenslund, *J. Chem. Eng. Data*, **1976**, 21 (3), 299.
- [90] D.P. Sobocinski, F. Kurata, *AICHE J.*, **1959**, 5 (4), 545.
- [91] D.B. Robinson, G.J. Besserer, *Nat. Gas Pro. Ass. Research REP. RP*, **1972**, 7.
- [92] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.*, **1953**, 45 (8), 1805.
- [93] H.S. Myers, *Petrol. Ref.*, **1957**, 36 (3), 175.
- [94] A. Fredenslund, J. Mollerup, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions I*, **1974**, 70, 1653.
- [95] J. Vidal, *Thermodynamique : Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*, Technip (France), **1997**, p. 325.