

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE E POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Constantine 3  
Faculté Du génie des procédés pharmaceutique  
Département De génie Chimique

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de master

Option : Génie Chimique

Thème :

*Ajustement paramétrique du coefficient  
d'interaction binaire  $k_{ij}$  pour la prédiction  
de l'équilibre de phase liquide-vapeur à  
haute pression avec la méthode  
d'optimisation de Nelder Mead*

Présenté par :

ROUABEH Wafia

Encadreur:

M<sup>me</sup> BEZAZE Hassina

2013–2014

# Table des matières

- Liste des figures et des tableaux
- Nomenclature

<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre 1 : Généralités sur les fluides supercritiques**

1.1 .Historique .....	3
1.2. Les fluides supercritiques .....	3
1.2.1. Généralités.....	3
1.2. 2. Définition .....	4
1.2.3. Propriétés physico-chimiques .....	5
<b>1.2.3.1 Masse volumique .....</b>	<b>6</b>
<b>1.2.3.2Viscosité.....</b>	<b>7</b>
1.2.3.3 Diffusivité .....	7
1.2.3.4 Pouvoir solvant.....	7
1.3.Utilisation des fluides supercritiques .....	8

## **Chapitre 2 : Modélisation thermodynamique de L'équilibreDe phase liquide-vapeur à haute pressio**

2.1 .L'équilibre de phases à haute pression .....	11
2.1.1. Equations d'état cubiques .....	11
2.1.2. La forme générale des équation d'état cubique.....	12
2.1.3.Règle de mélange.....	14
• Règle de mélange standard de Van Der Walls.....	14

2.2	Modélisation thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur à haut pression ..	14
2.2.1	Degré de liberté.....	14
2.2.2	La règle de phase.....	15
2.2.3	La condition d'équilibre liquide – vapeur.....	15
2.2.3.1	Approche $\gamma$ - $\phi$ ou approche hétérogène.....	16
2.2.3.2	Approche $\phi$ - $\phi$ ou approche homogène (appliquée à cette étude)..	16
2.2.3.3	Points de bulle et points de roséé.....	17
2.2.3.4	Calcul de la fugacité.....	18
2.2.3.5	Le facteur de compressibilité.....	19
2.3	Algorithmes de calcul de l' équilibre liquide –vapeur à haute pression .....	19
2.3.1.a	Algorithme de calcul facteur de compressibilité .....	19
2.3.2.b.	Algorithme de calcul utilisant une équation d'état .....	20

### *CHAPITRE 3* :Prédiction du coefficient $k_{ij}$ par la méthode de Nelder Mead

3.1	Le paramètre d'interaction binaire.....	21
3.1.1	Les corrélations les plus adaptées du $K_{ij}$ .....	21
3.1.2	L'estimation du $k_{ij}$ d'après la méthode de Nelder Mead.....	24
3.1.3	La méthode de Nelder Mead .....	24
3.1 .3.1.	La méthode basique de simplexe.....	24
3.1 .3. 2.	Méthode modifié de simplexe.....	25
3.1 .3. 3.	Méthode de simplexe de Nelder et Mead.....	25
3.1 .3. 4.	Algorithme de Nelder-Mead.....	25

3.1 .3. 5 La fonction objective de la méthode d'optimisation.....	28
---	----

## **Chapitre 4 : Résultat et discussion**

4.1.La fiabilité des modèles thermodynamique.....	31
4.1.1Utilisant le 1 <sup>er</sup> modèle.....	31
• Interprétation.....	36
4.1.2.utilisant le 2 <sup>ème</sup> modèle.....	36
• Interprétation.....	41
4.1.3.utilisant le 3 <sup>ème</sup> modèle.....	42
4.2. Discussions des résultats obtenus.....	47
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>52</b>

- **Références bibliographique**
- **Annexe 1**
- **Annexe 2**
- **Résumé**

## Résumé

Un grand nombre de procédés industriels nécessitent des hautes pressions dans certaines de leurs étapes, particulièrement celles faisant intervenir des techniques séparatives telles que la distillation, l'extraction, et ce essentiellement pour des raisons dépendant de la nature des systèmes chimiques impliqués et des conditions opératoires de température et de pression requises

La présente étude est consacré à l'étude d'un modèle thermodynamique la plus adéquate qui repose sur la combinaison d'une équation d'état cubique (EOS) avec et une règle de mélange(MR) de VW, dont laquelle introduit un paramètre d'interaction binaire  $k_{ij}$  pour la prédiction de l'équilibre liquide vapeur à haute pression.

L'estimation de ce paramètre est basée sur l'application d'une méthode d'optimisation de Nelder Mead exploitant le fait qu'il ne dépend que de la température du mélange

Les résultats obtenus sont bien montrées la fiabilité de la méthode d'optimisation et des modèles thermodynamiques utilisés.

### **Mots clés :**

*Haute pression, modèle thermodynamique, équation d'état, règle de mélange, méthode d'optimisation, simplexe, Nelder Mead*

## ملخص

العديد من الطرائق الصناعية تتطلب في بعض خطواتها استعمال الضغوط العالية لاسيما تلك التي تنطوي على تقنيات الفصل والاستخراج. وخاصة لاجل تلك المتعلقة بطبيعة الانظمة الكيميائية المطبقة والشروط التجريبية من درجة الحرارة والضغط اللازمين.

الدراسة المطروحة اقتصرت على دراسة النماذج الترموديناميكية المناسبة وتستند هذه النماذج على مجموعة من معادلات الحالة التكميلية مع قاعدة الخلائط فاندير والس التي تحتوي على معامل التفاعل الثنائي ( $K_{ij}$ ) من اجل التنبؤ بالتوازنات السائلة و الغازية في ضغوطات عالية

ويستند تقدير هذا المعامل على تطبيق الأسلوب الأمثل (نالدرميد) لكونه يعتمد على درجة حرارة الخليط

وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها موثوقية جيدة للأسلوب الأمثل والنماذج الحرارية المستخدمة

### الكلمات المفتاحية:

ارتفاع الضغط/ نموذج حراري/ معادلة الحالة/ قواعد المزج/ الأسلوب الأمثل/ سامبليكس/ نالدرميد

## **Abstract**

A great number of industrial processes require high pressures in some of their stages , particularly those involving separation techniques such as distillation, extraction, and this for reasons depending mainly on the nature of the chemical systems involved and the operating conditions of temperature and pressure required.

The present study is devoted to the study of the most appropriate thermodynamic model based on the combination of a cubic equation of state (EOS) and with a mixing rule (MR) VW, which introduces a parameter which binary interaction  $k_{ij}$  for predicting the high pressure vapor liquid equilibrium.

The estimate of this parameter is based on the application of an optimization method of Nelder Mead exploiting the fact that it depends only on the temperature of the mixture.

The results obtained indeed showed the reliability of the optimization method and thermodynamic models used.

### **Key words:**

*High pressure, thermodynamic model, equation of state, mixing rule, optimization method, simplex ,Nelder Mead.*