



HAL
open science

Détermination de coefficients de partage et de limites de solubilité du méthanol dans des mélanges liquides comportant azote et hydrocarbure(s) aux conditions opératoires des unités de fractionnement du gaz naturel

Xavier Courtial

► To cite this version:

Xavier Courtial. Détermination de coefficients de partage et de limites de solubilité du méthanol dans des mélanges liquides comportant azote et hydrocarbure(s) aux conditions opératoires des unités de fractionnement du gaz naturel. Chimie. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. Français. NNT : 2008ENMP1593 . pastel-00005035

HAL Id: pastel-00005035

<https://pastel.hal.science/pastel-00005035>

Submitted on 20 Apr 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ED n° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N° attribué par la bibliothèque

/ / / / / / / / / / / / / / / /

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE PARIS

Spécialité "Génie des Procédés"

présentée et soutenue publiquement par

Xavier COURTIAL

le 12 décembre 2008

Détermination de coefficients de partage et de limites de solubilité du méthanol dans des mélanges liquides comportant azote et hydrocarbure(s) aux conditions opératoires des unités de fractionnement du gaz naturel

Directeur de thèse : Dominique RICHON

Jury :

M. Roland SOLIMANDO..... Président
M. Luis A. GALICIA-LUNA Rapporteur
M. Jacques JOSE..... Rapporteur
M. Rafaël LUGO..... Examineur
M. Patrice PARICAUD..... Examineur
M. Fabien RIVOLLET..... Examineur
M. Christophe COQUELET..... Examineur
M. Dominique RICHON..... Examineur

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'en faire partie et d'avoir évalué ce travail, monsieur Roland Solimondo en tant que président, messieurs Luis A. Galicia-Luna et Jacques Jose en tant que rapporteurs et messieurs Rafaël Lugo, Patrice Paricaud et Fabien Rivollet en tant qu'examineurs.

Je remercie tout particulièrement le professeur Dominique Richon de m'avoir accueilli au sein du laboratoire TEP et de m'avoir permis de réaliser ce travail.

Je remercie très vivement le docteur Christophe Coquelet pour avoir suivi mon travail avec attention tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier également les autres membres techniques du laboratoire, qui m'ont transmis de leur savoir et ont permis la réalisation de cette étude, notamment Pascal Théveneau, Alain Valtz et Albert Chareton pour leurs maîtrise des appareillages, et David Marques et Hervé Legendre pour leurs appuis techniques.

Je garde une pensée solennelle pour Frédéric Dieu, technicien, qui est parti durant ma thèse.

Je garderai également un excellent souvenir des différents membres du laboratoire, le secrétariat, avec Dominique Blondeau et Marie-Claude Watroba, précédée d'Armelle Labatut et de Jeanine Mahouin. Les actuels doctorants et post doctorants : Veronica Belandria, Elise Elahmar, Waheed Afzal, Javeed Awan, Moussa Dicko, Amir H. Mohammadi, et ceux que j'ai eu la chance de croiser durant leurs séjour au laboratoire : Carmen Jarne, Waël Khalil, Salim Mokraoui, Jean-Marc Amann. Un remerciement supplémentaire pour Deborah Houssin-Agbomson et Jeffy C.B. Soo, qui ont du l'une puis l'autre partager mon bureau et ma présence. Une pensée particulière a Jean-Baptiste Sauvet que j'ai formé lors de son stage au sein de notre équipe. J'en profite pour saluer également les nombreux stagiaires et personnes

qui ont participé à la vie du labo, notamment Gregory, Kévin, Mathieu et Sylvain pour les jeunes stagiaires ; mais aussi Eric, Raouf, les Bélaribi's, et messieurs José Martinez et Hakim Madani dont la présence fut *mieux* que sympathique. Je remercie aussi les collègues que j'ai pu croiser lors des réunions de la formation doctorale, encadrants et thésards.

Je remercie également toute les personnes autres que celles du laboratoire qui m'ont permis de m'épanouir tant sur le plan professionnel que personnel, grâce à diverses distractions et agréables moments... Je pense notamment aux parties de foot, de cartes, de PES, aux nombreux repas partagés...à tous les moments de la vie...

La liste est longue... les amis du Cheylard, de Grenoble... et ceux de Fontainebleau, David, Luis, Ali, Seb., Raphaël,... les très nombreux footeux...

Une bise particulière aux anciens : Catherine, Belen, Marc, Gonzague, Aymen, Joël, Marco,..., et ceux qui m'ont suivi jusqu'au bout de l'aventure : Rose (la Gun's), Amira (Mirou), Jean (lapin), Salim (la bens), Brice (Nice), Pedro (drop),..., et un hommage à Gillou, monsieur Gilles Pelfrêne (si si c'est mieux) qui a permis que ma thèse soit ce qu'elle est.

Je voudrais enfin remercier mes parents et ma famille qui m'ont soutenu, même dans les moments les plus difficiles et qui m'ont permis d'arriver jusqu'à l'écriture de cette thèse que je leur dédicace.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I) CONTEXTE DE L'ETUDE : LE TRAITEMENT DU GAZ NATUREL.....	4
1.1) PRESENTATION GENERALE DE L'EXPLOITATION DU GAZ NATUREL	5
1.2) PRESENTATION DES CONDITIONS OPERATOIRES DES SEPARATEURS	18
CHAPITRE II) CONSTAT BIBLIOGRAPHIQUE	23
2.1) DONNEES DE LA LITTERATURE DANS LES CONDITIONS CRYOGENIQUES	26
2.1.1) Équilibre Liquide - Vapeur (ELV) et Équilibre Solide - Liquide - Vapeur (ESLV) du mélange binaire azote - méthane ($N_2 - C_1$).....	26
2.1.2) ELV, Équilibre Liquide - Liquide - Vapeur (ELLV) et ESLV du mélange binaire azote - éthane ($N_2 - C_2$).....	30
2.1.3) ELV du mélange binaire méthane - éthane ($C_1 - C_2$).....	33
2.1.4) ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane ($N_2 - C_1 - C_2$)	35
2.1.5) ESLV du mélange binaire méthane - méthanol ($C_1 - MeOH$).....	35
2.2) DONNEES DE LA LITTERATURE RELATIVES AUX MELANGES BINAIRES HYDROCARBURES - METHANOL A HAUTE TEMPERATURE	36
2.2.1) ELV du mélange binaire éthane - méthanol ($C_2 - MeOH$)	38
2.2.2) ELV du mélange binaire propane - méthanol ($C_3 - MeOH$).....	42
2.2.3) ELV du mélange binaire n-butane - méthanol ($C_4 - MeOH$).....	44
2.2.4) ELV du mélange binaire n-pentane - méthanol ($C_5 - MeOH$)	47
2.2.5) ELV du mélange binaire n-heptane - méthanol ($C_7 - MeOH$).....	50
2.2.6) Valeurs des paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL.....	52
2.3) PREDICTION DU COMPORTEMENT DES MELANGES HYDROCARBURE (S) - METHANOL A HAUTE TEMPERATURE ET FAIBLE COMPOSITION EN METHANOL.....	54
2.3.1) ELV du mélange $C_2 - MeOH$ (tête de déséthaniseur).....	55
2.3.2) ELV du mélange ($C_3 - C_4 - C_5 - C_7$) - $MeOH$ ('mélange' 8 : pied de déséthaniseur).....	56
2.3.3) ELV du mélange $C_3 - MeOH$ (tête de dépropaniseur).....	58
2.3.4) ELV du mélange ($C_4 - C_5 - C_7$) - $MeOH$ (mélange 10 : pied de dépropaniseur).....	59
2.4) CONCLUSION.....	60
CHAPITRE III) TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	63
3.1) INTRODUCTION AUX METHODES DE MESURE DES EQUILIBRES ENTRE PHASES	65
3.2) TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES D'ELV	67
3.2.1) Exemples de techniques expérimentales de mesures d'ELV.....	67
a) Méthodes synthétiques	67
b) Méthodes analytiques.....	69
c) Conclusion	69
3.2.2) Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELV à haute température et des modifications effectuées.....	70
3.2.3) Protocole opératoire pour effectuer les mesures d'ELV aux hautes températures	74
3.3) TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE MESURES DE LA SOLUBILITE DU METHANOL (ESLV) A BASSE TEMPERATURE.....	77
3.3.1) Exemples de techniques expérimentales de mesures d'ESLV à basse température	77
a) Méthode synthétique	77
b) Méthode analytique.....	77
c) Conclusion	78
3.3.2) Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ESLV à basse température et modifications apportées jusqu'à ce jour.....	78
3.3.3) Protocole expérimental pour réaliser les mesures de limite de solubilité du méthanol aux températures cryogéniques.....	81
3.4) LES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ETALONNAGE DES DETECTEURS CHROMATOGRAPHIQUES	82
3.4.1) Étalonnage à la seringue chromatographique (compositions du même ordre de grandeur à analyser).....	82
3.4.2) Nécessité d'effectuer une dilution pour réaliser l'étalonnage de la réponse du FID pour de faibles quantités de méthanol.....	83
a) Méthode de dilution du méthanol et d'étalonnage de la réponse du FID pour les études à faible teneur dans l'éthane et le propane	86

b) Méthode de dilution du méthanol pour les études à faible teneur dans des mélanges multi-constituants (propane, n-butane, n-pentane et n-heptane)	87
3.4.3) Méthode d'étalonnage des rapports des facteurs de réponses des détecteurs pour l'étude des mélanges multi-constituants	88
3.5) CONCLUSION.....	92
CHAPITRE IV) VALIDATION DE L'APPAREILLAGE DE MESURE A HAUTE TEMPERATURE ET GENERATION DE NOUVELLES DONNEES D'ELV POUR LES MELANGES BINAIRES PROPANE - METHANOL ET N-BUTANE - METHANOL	96
4.1) MESURES DE L'ELV DU MELANGE "PROPANE - METHANOL" SUR L'ENSEMBLE DES COMPOSITIONS A 313 K	97
4.2) MESURES DE L'ELV DU MELANGE " N-BUTANE - METHANOL" SUR L'ENSEMBLE DES COMPOSITIONS DE 323 A 443 K.....	102
CHAPITRE V) RESULTATS EXPERIMENTAUX A HAUTES TEMPERATURES (ELV)	108
5.1) ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DU METHANOL DILUE DANS DE L'ETHANE (TETE DE DESETHANISEUR)	110
5.1.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "éthane - méthanol"	111
5.1.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "éthane - méthanol"	117
5.2) ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DU METHANOL DILUE DANS UN MELANGE DE PROPANE, N-BUTANE, N-PENTANE ET N-HEPTANE (MELANGE 8 : PIED DE DESETHANISEUR)	121
5.2.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 8 - méthanol"	122
5.2.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 8 - méthanol"	131
5.3) ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DU METHANOL DILUE DANS DU PROPANE (TETE DE DEPROPANISEUR)	134
5.3.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système " propane - méthanol ".....	135
5.3.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "propane - méthanol"	142
5.4) ÉTUDE DE L'ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DU METHANOL DILUE DANS UN MELANGE DE N-BUTANE, N-PENTANE ET N-HEPTANE (MELANGE 10 : PIED DE DEPROPANISEUR)	144
5.4.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 10 - méthanol" ...	145
5.4.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 10 - méthanol"	155
5.5) CONCLUSION.....	158
CHAPITRE VI) RESULTATS EXPERIMENTAUX A DES TEMPERATURES CRYOGENIQUES (ESLV)	161
CONCLUSION.....	168
RÉFÉRENCES.....	174
ANNEXE.....	184
ANNEXE I: MODELES THERMODYNAMIQUES.....	184
AI.1) Le modèle PSRK.....	185
AI.2) Équation d'état de Peng-Robinson utilisant la règle de mélange de Wong-Sandler.....	187
AI.3) Loi de Henry.....	189
AI.4) Ajustement du modèle PR pour le traitement des hydrocarbures.....	191
ANNEXE II : ÉTALONNAGES DES CAPTEURS DE PRESSION ET DES SONDAS DE TEMPERATURE	198
AII.1) Appareillage à haute température.....	198
AII.2) Appareillage à basse température.....	201
ANNEXE III : ÉTALONNAGES DES DETECTEURS CHROMATOGRAPHIQUES	204
AIII.1) ELV du mélange binaire 'propane - méthanol' à 313 K.....	204
AIII.2) Étalonnage de la réponse du TCD pour l'étude du mélange binaire 'n-butane - méthanol' de 323 à 443 K	205
AIII.3) Étalonnage de la réponse du TCD et du FID pour l'étude des ELV de faibles teneurs en méthanol dans les mélanges binaire 'éthane - méthanol' (mélange 7) de 269 à 297 K et 'propane - méthanol' (mélange 9) de 313 à 358 K.....	207
AIII.4) Étalonnage du rapport des facteurs de réponse des détecteurs pour l'étude de l'ELV de faibles teneurs en méthanol dans le mélange 8 de 353 à 394 K.....	210

<i>AIII.5) Étalonnage du rapport des facteurs de réponse des détecteurs pour l'étude de l'ELV de faibles teneurs en méthanol dans le mélange 10 avec le méthanol de 394 à 450 K.....</i>	<i>218</i>
ANNEXE IV : PRINCIPALES COMMUNICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL.....	225
<i>AIV.1) Congrès.....</i>	<i>225</i>
<i>AIV.2) Publications</i>	<i>228</i>

NOMENCLATURE

Grandeurs

A_i	aire du pic chromatographique du composé i	$[\text{mV} \cdot \text{min}^{-1}]$
A	énergie molaire d'Helmholtz	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
a	paramètre de l'équation d'état (paramètre énergétique d'attraction)	$[\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}]$
b	paramètre de l'équation d'état (paramètre de covolume)	$[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
C	constante utilisée dans la règle de mélange de Wong-Sandler	
c_i	paramètre ajustable de la fonction alpha de Mathias-Copeman	
f	fugacité	$[\text{Pa}]$
G	enthalpie libre de Gibbs	$[\text{J}]$
g	enthalpie libre de Gibbs molaire	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$H_{i,j}$	constante de Henry du soluté i dans le solvant j	$[\text{Pa}]$
h	enthalpie molaire	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
K_i	coefficient de partage du composé i	
k_{ij}	coefficient d'interaction binaire de la règle de mélange de Wong-Sandler	
n	quantité de matière	$[\text{mol}]$
N	nombre d'Avogadro	$[\text{mol}^{-1}]$
P	pression	$[\text{Pa}]$
R	constante universelle des gaz parfaits	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
T	température	$[\text{K}]$
U	propriété arbitraire	
u	énergie interne molaire	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
V	volume	$[\text{m}^3]$
v	volume molaire	$[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
x	fraction molaire de la phase liquide ou solubilité	
y	fraction molaire de la phase vapeur	
Z	facteur de compressibilité	
z	fraction molaire globale	
α_{ij}	paramètre "non randomness" du modèle NRTL ou volatilité relative entre i et j	
$\alpha(T)$	fonction alpha	
γ	coefficient d'activité	
$\mu_i^{\text{Phase } j}$	potentiel chimique de l'espèce i dans la phase j	
Ω_a	constante utilisée par les équations d'état cubique pour déterminer la valeur du paramètre a	
Ω_b	constante utilisée par les équations d'état cubique pour déterminer la valeur du paramètre b	
τ	paramètre d'interaction binaire du modèle NRTL	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$\phi_i^{\text{Phase } j}$	coefficient de fugacité du composé i dans la phase j	
ω	facteur acentrique	

Indices et exposants

c	propriété à l'état critique
cal	propriété calculée
E	propriété d'excès
exp	propriété déterminée expérimentalement
f	fusion
HL	Henry's Law : en convention asymétrique
i, j	relatif aux composés i ou j
l	état liquide
s	état solide
sat	propriété à saturation
v	état vapeur
0	corps pur
∞	dilution infinie

Abréviations

CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression
CPG	Chromatographie en Phase Gaz
DIPPR®	Design Institute for Physical Properties
ELL	Équilibre “Liquide-Liquide”
ELLV	Équilibre “Liquide-Liquide-Vapeur”
ELV	Équilibre “Liquide-Vapeur”
ERM	Écart Relatif Moyen (voir Equation 2)
ESLV	Équilibre “Solide-Liquide-Vapeur”
EoS	Equation of State (Équation d'état)
FID	Flame Ionization Detector (DéTECTEUR à Ionisation de Flamme)
GN	Gaz Naturel
GPA	Gas Processors Association
HC	HydroCarbure
IR	InfraRouge
LLE	“Liquid-Liquid” Equilibria
LN ₂	Liquid Nitrogen (Azote Liquide)
LNG	Liquified Natural Gas (Gaz Naturel Liquéfié)
MC	Mathias Copeman
NRTL	Non Random Two Liquids
NRU	Nitrogen Rejection Unit (Unité de désazotation)
PID	Proportionnel Intégral Dérivé
PR	Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave Redlich Kwong
ppm	partie par million (dans cette étude, nous utilisons des ppm molaires)
ROLSI™	Rapid On-Line Sampler-Injector (marque déposée)
SLVE	“Solid-Liquid-Vapor” Equilibria
TCD	Thermal Conductivity Detector (catharomètre)
UNIFAC	UNIversal Functional Activity Coefficient model
UNIQUAC	UNIversal QUAsi Chemical model
VLE	“Vapor-Liquid” Equilibria
VLLE	“Vapor-Liquid-Liquid” Equilibria
WS	Wong-Sandler

SOMMAIRE DES FIGURES

Figure 1 : A) Représentation d'un hydrate contenant une molécule de méthane [Kri08]	7
Figure 2 : Schéma de base d'une unité de traitement aux amines, permettant de capturer les gaz acides du gaz naturel	8
Figure 3 : Courbes de pression de vapeur saturante et coordonnées critiques des corps purs de l'étude	11
Figure 4 : Schéma d'une colonne à distiller [Tec08]	12
Figure 5 : Diagramme de phases isobare du mélange binaire "méthane (C ₁) – éthane" à 1 MPa	13
Figure 6 : Séparation obtenue pour un mélange binaire "méthane (C ₁) – éthane" à 1 MPa, avec une composition d'alimentation I, et des compositions au distillat et au raffinat D et E	14
Figure 7 : Influence du méthanol sur les conditions (de température et de pression) de formation d'hydrates de gaz pour un mélange typique de gaz naturel	17
Figure 8 : Schéma des unités de fractionnement de l'éthane et du propane du gaz naturel [Gpa98]	21
Figure 9 : ELV du mélange azote (N ₂) - méthane	29
Figure 10 : Températures de fusion et de liquéfaction du mélange azote (N ₂) - méthane	30
Figure 11 : ELV du mélange azote (N ₂) - éthane	32
Figure 12 : Limite de solubilité de l'éthane (C ₂) dans l'azote liquide en fonction de la température	33
Figure 13 : ELV du mélange méthane (C ₁) – éthane	35
Figure 14 : Limite de solubilité du méthanol dans le méthane liquide en fonction de la température	36
Figure 15 : ELV et ELLV du mélange éthane (C ₂) – méthanol	41
Figure 16 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (Δ) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELLV du mélange éthane (1) – méthanol (2)	41
Figure 17 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (Δ) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) – méthanol (2)	43
Figure 18 : ELV du mélange propane (C ₃) - méthanol	44
Figure 19 : ELV du mélange n-butane (C ₄) - méthanol	46
Figure 20 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} ($\diamond \blacklozenge$) et τ_{21} ($\circ \bullet$) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} ($\Delta \blacktriangle$) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-butane (1) – méthanol (2)	47
Figure 21 : ELV du mélange n-pentane (C ₅) – méthanol	49
Figure 22 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (Δ) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-pentane (1) – méthanol (2)	49
Figure 23 : ELV du mélange n-pentane (C ₅) - méthanol à 422,6 K	50
Figure 24 : ELV du mélange n-heptane (C ₇) - méthanol	51
Figure 25 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (Δ) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-heptane (1) - méthanol (2)	52
Figure 26 : Valeurs de la composition de l'azéotrope et de sa pression réduite par rapport à la pression critique de l'hydrocarbure considéré pour différents mélanges binaires hydrocarbure - méthanol (MeOH)	61
Figure 27 : Schéma de la cellule à volume variable	68
Figure 28 : Photographie de la cellule d'équilibre utilisée pour les mesures d'ELV à haute température	73
Figure 29 : Schéma de l'appareillage pour les mesures d'ELV à haute température	74
Figure 30 : Photographie de l'équipement cryogénique	80
Figure 31 : Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures cryogéniques	81
Figure 32 : Graphe théorique représentant le rapport des aires des pics chromatographiques pour un mélange de composition x_i	89
Figure 33 : Graphe théorique représentant le rapport des facteurs de réponse de deux constituants	90
Figure 34 : Aires des pics chromatographiques de méthanol (A_{MeOH}) analysés sur FID en fonction de l'aire des pics chromatographiques de n-pentane (A_{C_5}) analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange à 235 ppm molaire en méthanol	92
Figure 35 : Aires modifiée des pics chromatographiques de méthanol analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de n-pentane analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange à 235 ppm molaire en méthanol	92
Figure 36 : Enveloppe diphasique P_{xy} du mélange propane (C ₃) - méthanol	99

Figure 37 : Zoom de la courbe Px présentant l'ELV du mélange propane (C ₃) - méthanol à 313 K	101
Figure 38 : Enveloppes diphasiques Pxy du mélange n-butane (1) - méthanol (2) à 323 et 373 K	105
Figure 39 : Enveloppes diphasiques Pxy du mélange n-butane (C ₄) - méthanol à 323, 373, 403, 423, 433 et 443 K	106
Figure 40 : A) Enveloppes diphasiques Pxy représentant l'ELV du mélange n-butane (C ₄) - méthanol à 403 et 423 K	107
Figure 41 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV éthane - méthanol à 269 K	114
Figure 42 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV éthane - méthanol à 269 K	114
Figure 43 : Évolution de Ln (K _{MeOH} [∞]) (méthanol dans l'éthane) en fonction de l'inverse de la température	116
Figure 44 : Représentation de l'évolution de Ln (f _{MeOH} ^v / x _{MeOH}) avec P _{cal} -Psat _{C2} , calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système éthane - méthanol à 269 K	119
Figure 45 : A Évolution de Ln [H _{2,1} (T, P _{satC2})] du méthanol (2) dans l'éthane (1) en fonction de la température	120
Figure 46 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 8 - méthanol' à 353 K	127
Figure 47 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 8 - méthanol' à 353 K	128
Figure 48 : Évolution de Ln (K _{MeOH} [∞]) (méthanol dans le mélange 8) en fonction de l'inverse de la température	130
Figure 49 : Représentation de l'évolution de Ln (f _{MeOH} ^v / x _{MeOH}) avec P _{cal} -Psat _{mélange 8} , calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système hydrocarbures - méthanol à 353 K	132
Figure 50 : A Évolution de Ln [H _{2,1} (T, P _{sat mélange 8})] du méthanol (2) dans le mélange 8 (1) en fonction de la température	133
Figure 51 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV propane - méthanol à 313 K	139
Figure 52 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV propane - méthanol à 313 K	139
Figure 53 : Évolution de Ln (K _{MeOH} [∞]) (méthanol dans le propane) en fonction de l'inverse de la température	141
Figure 54 : Représentation de l'évolution de Ln (f _{MeOH} ^v / x _{MeOH}) avec P _{cal} -Psat _{C3} , calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système propane - méthanol à 313 K	142
Figure 55 : A Évolution de Ln [H _{2,1} (T, P _{sat C3})] du méthanol (2) dans le propane (1) en fonction de la température	143
Figure 56 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 10 - méthanol' à 394 K	151
Figure 57 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x _{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 10 - méthanol' à 394 K	152
Figure 58 : Évolution Ln (K _{MeOH} [∞]) (méthanol dans le mélange 10) en fonction de l'inverse de la température	154
Figure 59 : Représentation de l'évolution de Ln (f _{MeOH} ^v / x _{MeOH}) avec P-Psat _{mélange 10} , calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K _{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système hydrocarbures - méthanol à 394 K	156
Figure 60 : A Évolution de Ln [H _{2,1} (T, P _{sat mélange 10})] du méthanol (2) dans le mélange 10 (1) en fonction de la température	157
Figure 61 : Chromatogrammes représentant l'analyse d'un échantillon d'une importante quantité de composés sans isoler la partie arrière du corps de l'échantillonneur	163
Figure 62 : Chromatogrammes représentant l'analyse d'un échantillon d'une importante quantité de composés après isolation par le joint de la partie arrière du corps de l'échantillonneur	163
Figure 63 : Effet de l'intervalle de temps entre deux prises d'échantillons successifs sur la mesure de la composition de méthanol pour une quantité échantillonnée constante.	164

Figure 64 : Effet de la quantité échantillonnée sur la mesure de la composition de méthanol pour un intervalle de temps constant entre deux prises d'échantillons successifs.	164
Figure 65 : Mesures de limites de solubilité du méthanol dans le méthane à différentes températures	166
Figure 66 : Logarithme des valeurs de limite de solubilité du méthanol dans le méthane à différentes températures	166
Figure 67 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) - n-butane (2)	192
Figure 68 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) - n-pentane (2)	193
Figure 69 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) - n-heptane (2)	194
Figure 70 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-butane (1) - n-pentane (2)	195
Figure 71 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-butane (1) - n-heptane (2)	196
Figure 72 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-pentane (1) - n-heptane (2)	197
Figure 73 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage des sondes Pt100	199
Figure 74 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 4 MPa	200
Figure 75 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 50 kPa	201
Figure 76 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage des sondes de températures en domaine cryogénique.	202
Figure 77 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 10 MPa	203
Figure 78 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 50 kPa	203
Figure 79 : Écarts relatifs entre les quantités de propane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le propane	204
Figure 80 : Écarts relatifs entre les quantités de méthanol injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le méthanol	205
Figure 81 : Écarts relatifs entre les quantités de méthanol injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le méthanol	206
Figure 82 : Écarts relatifs entre les quantités de n-butane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le n-butane	207
Figure 83 : Écarts relatifs entre les quantités d'éthane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec l'éthane	208
Figure 84 : Graphe représentant la quantité de méthanol échantillonnée en fonction de son aire mesurée par le FID du chromatographe	209
Figure 85 : Écarts relatifs entre les quantités de méthanol injectées estimées, et celles mesurées par le FID en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le méthanol	209
Figure 86 : Écarts relatifs entre les quantités de propane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le propane	210
Figure 87 : Aire des pics chromatographiques de n-heptane (A_{C_7}) en fonction de l'aire des pics chromatographiques de propane (A_{C_3}) issues de l'injection de différentes quantités du mélange d'hydrocarbure 1 avec un rapport de compositions molaire de 0,0225	212
Figure 88 : Rapport de la composition des mélanges de n-heptane (C_7) et de propane (C_3) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	213
Figure 89 : Rapport de la composition des mélanges de n-pentane (C_5) et de propane (C_3) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	214
Figure 90 : Rapport de la composition des mélanges de n-butane (C_4) et de propane (C_3) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	215
Figure 91 : Aires des pics chromatographiques de méthanol (A_{MeOH}) analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de propane (A_{C_3}) analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange propane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 367 ppm	217

Figure 92 : Aires modifiées des pics chromatographiques de méthanol analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de propane (C₃) analysés sur TCD, issues de l'injection de différentes quantités d'un mélange propane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 367 ppm	217
Figure 93 : Rapport de la composition des mélanges de méthanol et de propane en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	218
Figure 94 : Aires des pics chromatographiques de n-heptane (A C₇) en fonction des aires des pics chromatographiques de n-pentane (A C₅) issues de l'injection de différentes quantités d'un mélange de fraction molaire en n-pentane de 0,693	220
Figure 95 : Rapport de la composition des mélanges de n-heptane (C₇) et de n-pentane (C₅) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	221
Figure 96 : Rapport de la composition des mélanges de n-butane (C₄) et de n-pentane (C₅) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	222
Figure 97 : Aires des pics chromatographiques de méthanol (A_{MeOH}) analysés sur FID en fonction de l'aire des pics chromatographiques de n-pentane (A C₅) analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange n-pentane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 235 ppm	223
Figure 98 : Aires modifiées des pics chromatographiques de méthanol analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de n-pentane (C₅) analysés sur TCD, issues de l'injection de différentes quantités d'un mélange n-pentane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 235 ppm	223
Figure 99 : Rapport de la composition des mélanges de méthanol et de n-pentane en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées	224

SOMMAIRE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Ordre de grandeur de la composition typique du gaz naturel brut [Nat08]	6
Tableau 2 : Propriétés des composés purs [Rei87]	9
Tableau 3 : Paramètres utilisés par l'Éq.1 pour représenter les pressions de vapeur des composés purs, d'après [Rei87]	10
Tableau 4 : Fraction molaire des mélanges types étudiés (%)	20
Tableau 5 : Domaines de températures d'étude et de pressions associées des différents mélanges types étudiés	20
Tableau 6 : Données d'ELV isothermes recensées pour le mélange binaire azote - méthane	28
Tableau 7 : Données d'ELV et d'ELLV recensées pour le mélange binaire azote - éthane	31
Tableau 8 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire méthane - éthane	34
Tableau 9 : Données d'ELV et d'ELLV recensées pour le mélange binaire éthane - méthanol	39
Tableau 10 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire propane - méthanol	42
Tableau 11 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire n-butane - méthanol	44
Tableau 12 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire n-pentane - méthanol	47
Tableau 13 : Coefficients des droites de tendances utilisés pour représenter les valeurs des paramètres d'interaction binaire utilisés par notre modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter les systèmes binaires "hydrocarbure - méthanol"	53
Tableau 14 : Coefficients des droites de tendances utilisées pour représenter les valeurs des paramètres d'interaction binaire utilisés par notre modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter les systèmes binaires "hydrocarbure - hydrocarbure"	53
Tableau 15 : Écarts relatifs moyens observés entre les représentations issues des modèles et les données de la littérature utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL pour les systèmes binaires "hydrocarbure - méthanol"	54
Tableau 16 : Ecarts relatifs moyens observés entre les représentations issues des modèles et les données de la littérature utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL pour les systèmes binaires "hydrocarbure - hydrocarbure"	54
Tableau 17 : Valeurs moyennes de la pression et du coefficient de partage du méthanol à faible teneur dans l'éthane prédites par le modèle PSRK [Hol91] et le modèle ajusté à différentes températures	56
Tableau 18 : Valeurs moyennes de la pression, du coefficient de partage du méthanol et des différentes valeurs de volatilités relatives du méthanol avec les hydrocarbures calculés lors de la prédiction de l'ELV pour de faibles teneurs de méthanol dans le mélange 8, par le modèle PSRK [Hol91] et le modèle ajusté, à différentes températures	57
Tableau 19 : Valeurs moyennes de la pression et du coefficient de partage du méthanol à faible composition dans le propane prédites par le modèle PSRK [Hol91] et par le modèle ajusté à différentes températures	59
Tableau 20 : Valeurs moyennes de la pression, du coefficient de partage du méthanol et des différentes valeurs de volatilités relatives du méthanol avec les hydrocarbures calculés lors de la prédiction de l'ELV pour de faibles teneurs de méthanol dans le mélange 10, par le modèle PSRK [Hol91] et le modèle ajusté, à différentes températures	60
Tableau 21 : Mesures effectuées sur le mélange propane (C ₃) - méthanol à une température moyenne de 313,01 K	98
Tableau 22 : Mesures effectuées sur le mélange propane (1) - méthanol (2) avec une cellule à volume variable, à une température moyenne de 313,2 K	101
Tableau 23 : Résultats des mesures effectuées sur le mélange n-butane (C ₄) - méthanol à différentes températures, avec l'appareil "statique - analytique"	104
Tableau 24 : Comparaison entre la pression expérimentale (nos mesures) de vapeur saturante de l'éthane pur et la représentation par la corrélation issue de la DIPPR [Rei87] (P _{cal}) de 269 à 297 K	111
Tableau 25 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'éthane - méthanol (2)' à 269 K	112
Tableau 26 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'éthane - méthanol (2)' à 279 K	112
Tableau 27 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'éthane - méthanol (2)' à 297 K	113
Tableau 28 : Fraction molaire des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour la campagne de mesure des ELV de faibles teneurs de méthanol avec le mélange 8	122

Tableau 29 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale A au chargement (voir Tableau 28) à 353 K	124
Tableau 30 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale B au chargement (voir Tableau 28) à 353 K	124
Tableau 31 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale A au chargement (voir Tableau 28) à 366 K	125
Tableau 32 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale B au chargement (voir Tableau 28) à 366 K	125
Tableau 33 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale A au chargement (voir Tableau 28) à 394 K	126
Tableau 34 : Écart relatif moyen sur la pression, la fraction molaire des composés en phase vapeur et la valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie, entre les valeurs mesurées et les représentations issues du modèle prédictif et du modèle PR-MC-WS-NRTL présentés dans le chapitre II, lors de l'ELV du méthanol dilué dans le mélange 8	129
Tableau 35 : Comparaison entre la pression expérimentale (nos mesures) de vapeur saturante du propane pur et la représentation par la corrélation issue de la DIPPR [Rei87] (P_{cal}) de 303 à 358 K	135
Tableau 36 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'propane - méthanol' (2) à 313 K	136
Tableau 37 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'propane - méthanol' (2) à 331 K	137
Tableau 38 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'propane - méthanol (2)' à 355,5 K	138
Tableau 39 : Fraction molaire globale des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour chaque campagne de mesure isotherme des ELV de faibles teneurs de méthanol avec le mélange 10	144
Tableau 40 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 10, de composition globale présentée dans le Tableau 39, à 394 K	147
Tableau 41 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 10, de composition globale présentée dans le Tableau 39, à 416 K	148
Tableau 42 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 10, de composition globale présentée dans le Tableau 39, à 450 K	150
Tableau 43 : Écart relatif moyen sur la pression, la fraction molaire des composés en phase vapeur et la valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie, entre les valeurs mesurées et les représentations issues du modèle prédictif et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, lors de l'ELV du méthanol dilué dans le mélange 10	153
Tableau 44 : Valeurs des paramètres de Mathias-Copeman d'après [Rei87] pour l'ensemble de nos composés d'étude	186
Tableau 45 : Composition globale des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour déterminer le rapport des facteurs de réponse des hydrocarbures du mélange 8	211

Introduction

La demande mondiale en énergie ne cesse de croître. Pour l'heure, la majorité de cette consommation est assurée par les énergies fossiles, avec une part grandissante pour le gaz naturel. Notre étude intervient au niveau des unités de fractionnement de gaz naturel, avec pour prétention d'accroître les connaissances sur la thermodynamique du méthanol, en faible quantité, en tant que contaminant du gaz naturel. Il faut savoir que le méthanol est injecté en sortie de puits dans le gaz naturel, il joue le rôle d'antigel pour sécuriser l'acheminement du gaz naturel jusqu'aux unités de traitement, après lesquelles de très faibles quantités de méthanol résident encore avec le gaz naturel épuré. L'objectif de ce travail est de donner les outils capables de préciser la distribution du méthanol (en faible quantité) dans les produits finaux du gaz naturel (GN).

Nous nous intéressons à déterminer la manière dont les traces de méthanol sont distribuées au sein des unités de fractionnement des composés du gaz naturel. Au sein des différents procédés de séparation du gaz naturel, le méthanol est obtenu sous les trois états de la matière (solide, liquide et vapeur). Ainsi dans les unités cryogéniques de désazotation (Nitrogen Rejection Unit : NRU) et de séparation du méthane (déméthaniseur), ou lors du transport du gaz naturel sous forme liquide, la température est inférieure à la température de fusion du méthanol (175,47 K [Rei87]) et on peut le retrouver sous forme solide en équilibre avec une faible teneur sous forme liquide. L'enjeu est alors de définir l'évolution de la limite de solubilité solide - liquide du méthanol dans les mélanges azote – hydrocarbure obtenus dans ces unités. Aussi dans les unités de séparation de l'éthane et du propane (déséthaniseur et dépropaniseur), la température de fonctionnement étant supérieure à la température de fusion du méthanol, c'est sous forme liquide et vapeur qu'il réside. L'enjeu est alors de caractériser l'évolution du coefficient de partage (séparation entre la phase liquide et la phase vapeur) de faibles quantités de méthanol dans les mélanges d'hydrocarbures parcourant ces unités.

Dans le premier chapitre, une présentation de la transformation du gaz naturel est effectuée, et ce, de la découverte des réserves souterraines à son utilisation, en s'attardant notamment sur les principaux traitements que peut être amené à subir le gaz naturel. Les conditions opératoires particulières qui règnent dans les procédés de fractionnement des composés du GN après épuration sont présentées. Elles nous ont été communiquées par le

"Gas Processors Association" (GPA) [Gpa08] et mentionnent que la composition molaire en méthanol ne saurait excéder 1 000 ppm (parties par million). Les conditions opératoires de fonctionnement des unités que l'on souhaite étudier couvrent un domaine de température évoluant d'environ 90 K (Kelvin) pour l'unité de rejet de l'azote, jusqu'à 450 K pour le dépropaniseur et des pressions pouvant atteindre 4,5 MPa.

Le second chapitre présente les données de la littérature relatives aux équilibres "liquide - vapeur" (ELV) et aux équilibres "solide - liquide - vapeur" (ESLV) pour les systèmes azote - hydrocarbures - méthanol dans les conditions proches de celles que nous souhaitons étudier. Ces données sont comparées avec les simulations issues d'un modèle thermodynamique prédictif. Elles sont aussi utilisées pour ajuster les paramètres d'un modèle thermodynamique largement utilisé dans le milieu du gaz naturel, afin de permettre l'extrapolation du comportement du méthanol en zone diluée. Cette étude révèle un manque de données pour de faibles compositions en méthanol et d'importantes disparités entre les prédictions et les extrapolations de l'évolution du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie pour les différents modèles utilisés. L'acquisition de nouvelles données d'équilibres thermodynamiques dans les conditions particulières que l'on souhaite étudier est nécessaire pour préciser la distribution de traces de méthanol lors des étapes de séparation des composés du gaz naturel.

Le troisième chapitre fait part des techniques expérimentales existantes permettant de réaliser des mesures d'ELV et d'ESLV. Les deux appareillages sélectionnés pour effectuer soit les mesures d'ELV à haute température soit d'ESLV à basse température y sont décrits. Ils sont tous deux basés sur une technique "statique - analytique" utilisant un chromatographe en phase gaz. Les différentes modifications nécessaires pour réaliser les études spécifiques dans le domaine dilué en méthanol sont présentées. La difficulté majeure réside dans la quantification de traces de méthanol. Deux méthodes différentes ont été utilisées. Toutes deux nécessitent d'effectuer un mélange de méthanol dilué directement dans la cellule d'équilibre. Au fur et à mesure de l'avancement de ce travail de thèse, les méthodes de réalisation des mélanges et d'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques ont été améliorées ; les détails sont présentés.

Le quatrième chapitre décrit les étapes de validation de l'appareillage utilisé pour réaliser les mesures à haute température. L'appareillage correspondant est validé en

reproduisant des données d'ELV sur le système "propane – méthanol". De nouvelles valeurs d'ELV mesurées sur le mélange binaire "n-butane – méthanol" sont présentées pour un domaine de température de 323 à 443 K sur l'ensemble du domaine compositionnel.

Le cinquième chapitre expose les mesures des ELV obtenues à hautes températures pour de faibles concentrations de méthanol (inférieures à 1 000 ppm molaire) dans des mélanges d'hydrocarbures. Ces résultats sont comparés aux prédictions issues des deux différents modèles utilisés dans le second chapitre, et permettent de déterminer l'évolution de la constante de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie du méthanol aux différentes conditions étudiées.

Le sixième chapitre présente les phénomènes observés lors des tentatives de mesure de limite de solubilité liquide du méthanol lors d'ESLV à basse température.

Les résultats présentés serviront de base pour l'ajustement des modèles utilisés par les simulateurs de procédés lors des étapes de fractionnement des composés du gaz naturel. Ainsi la distribution du méthanol avec les différents produits issus du fractionnement des composés du gaz naturel, en fonction des conditions opératoires dans ces unités, sera affinée.

Le défi de notre étude repose donc sur la réalisation de mesures thermodynamiques d'équilibres entre phases précises dans les conditions de dilutions infinies (teneurs en méthanol de l'ordre d'une centaine de ppm molaire) dans des conditions expérimentales extrêmes (températures cryogéniques ou hautes températures, généralement à hautes pressions). Ces mesures sont nécessaires afin de valider les prédictions obtenues à partir du traitement des données de la littérature (établies pour des domaines compositionnels différents), ou pour permettre l'ajustement de modèles spécifiques capables de représenter le comportement du méthanol dans les conditions particulières rencontrées dans les unités de fractionnement.

CHAPITRE I) Contexte de l'étude : Le traitement du gaz naturel

1.1) Présentation générale de l'exploitation du gaz naturel	5
1.2) Présentation des conditions opératoires des séparateurs	18

Ce chapitre présente les principales transformations que subit le gaz naturel brut pour être acheminé jusqu'aux zones d'utilisation. Les principaux traitements du gaz naturel sont évoqués, comme la séparation des gaz acides et de l'eau. Les opérations de post-traitement qu'il peut être amené à subir sont exposées, du fractionnement de ses différents composés à son transport par gazoduc ou par bateau. Au vue de la diversité de la composition des mélanges d'hydrocarbures obtenus à travers le monde, cette étude se limite à des mélanges simplifiés, ne contenant que des alcanes linéaires. La composition des mélanges d'hydrocarbures et les domaines de température et de pression que nous souhaitons étudier sont présentés. Ce sont les conditions que l'on peut obtenir en tête et pied des unités de réfrigération du gaz naturel et de séparation de l'azote, du méthane, de l'éthane et du propane.

This chapter explains main natural gas transformations from well to users. Main natural gas treatments are considered, such as separation of acid gases and of water. Potential post treatment actions are presented, such as natural gas fractionation and transport by pipeline or boat. As natural gas composition is quite different from one place to another, this study is limited to simple mixtures, containing only linear alkanes. Specific mixture compositions, temperature and pressure conditions that we plan to study are presented. There are those that can be obtained at the top and the bottom of natural gas freezing units, and nitrogen, methane, ethane and propane fractionators.

1.1) Présentation générale de l'exploitation du gaz naturel

Le gaz naturel (GN) est une source d'énergie fossile déjà très utilisée, mais qui connaît un regain d'intérêt du fait de l'amélioration de sa compétitivité grâce d'une part aux avancées technologiques qui permettent d'abaisser son coût d'exploitation, et d'autre part à la hausse du prix des principales énergies. Les avantages principaux du gaz naturel sont son faible coût de traitement et l'importance de ses réserves. L'atout majeur du GN réside dans le fait qu'à dégagement énergétique donné, sa combustion émet moins de gaz carbonique (environ 1/3 de moins), de NO_x et de composés soufrés (SO₂ notamment) que le pétrole [Nat08]. Le gaz naturel est un acteur majeur de la production énergétique, sa consommation en 2007 représentait environ 23,7 % de la production d'énergie mondiale [Bp08], et cette part ne cesse de croître.

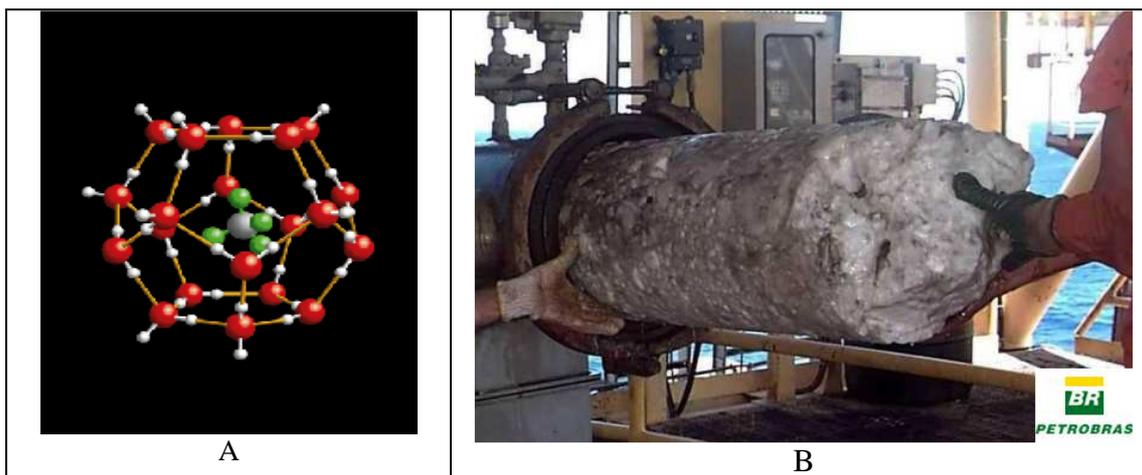
Généralement le gaz naturel est récupéré avec le pétrole. Longtemps brûlé ou réinjecté dans les réservoirs afin d'y limiter la chute de pression, le gaz naturel est à présent mieux considéré, et fait l'objet de recherches spécifiques. En effet, avant d'exploiter un gisement de pétrole ou de gaz naturel, il faut bien évidemment le trouver. Les techniques d'exploration ont été améliorées afin d'augmenter les probabilités de découvertes de nouveaux gisements. D'une manière générale, le but est de localiser des couches sédimentaires imperméables particulières (argiles...) susceptibles de piéger du pétrole ou du gaz naturel, appelés prospects. Cela est réalisable à l'aide d'une étude sismique, en sondant la couche terrestre. Puis, les exploitants ont recours au couplage de diverses données (plus locales : proximité d'autres sites, émanations...) avant de se décider à forer, ce qui est une opération très coûteuse (de quelques millions à une centaine de millions d'euros, selon les conditions). Lorsque un gisement a été validé comme viable économiquement, on en vient à l'exploitation. Plusieurs puits sont forés et permettent de réceptionner les produits pétroliers.

En sortie de puits, le gaz naturel est composé en grande majorité par du méthane mais aussi par d'autres hydrocarbures (éthane, propane, butane...) et des contaminants comme l'hydrogène sulfuré (H₂S) et le dioxyde de carbone (CO₂), ou l'azote (N₂). Il est également généralement saturé en eau (H₂O). La composition du gaz naturel varie énormément d'un site à l'autre, néanmoins le Tableau 1 présente l'ordre de grandeur de la composition du gaz naturel brut.

Composition typique du gaz naturel brut		
méthane	CH ₄	70-90%
éthane	C ₂ H ₆	0-20%
propane	C ₃ H ₈	
butane	C ₄ H ₁₀	
dioxyde de carbone	CO ₂	0-8%
oxygène	O ₂	0-0,2%
azote	N ₂	0-5%
sulfure d'hydrogène	H ₂ S	0-5%
gaz rares	Ar, He, Ne, Xe	traces

Tableau 1 : Ordre de grandeur de la composition typique du gaz naturel brut [Nat08]

Le traitement du gaz naturel a pour objectif de répondre à des spécifications au niveau de la pureté des composés délivrés, pour des intérêts économiques et environnementaux. Afin de répondre à ces spécifications, les gaz acides et l'eau doivent être séparés du gaz naturel. En effet, les composés corrosifs (gaz acides : CO₂, H₂S) peuvent détériorer les canalisations, et l'eau en gelant, peut bloquer les canalisations [Gpa98]. L'eau liquide mélangée à des hydrocarbures (ou autre molécules de petites tailles) sous pression peut entraîner la formation de cages d'eau solide qui piègent le gaz naturel (voir Figure 1 A). Ce phénomène se produit sous certaines conditions de température et de pression. Pour les plus hautes pressions, la température de formation de ces cristaux est supérieure à la température de fusion de l'eau. De plus, ces cristaux solides, appelés des hydrates de gaz, tendent à s'agglutiner jusqu'à entraîner la formation de bouchons compacts au sein des canalisations (voir Figure 1 B). Pour acheminer le gaz naturel brut jusqu'aux unités de traitement, des inhibiteurs d'hydrates, comme le méthanol, sont injectés au mélange. L'ajout de méthanol permet de sécuriser le transport jusqu'aux unités de traitement du gaz naturel, où l'eau peut être séparée. La majorité du méthanol est récupérée avec l'eau, et hormis l'usage de tamis moléculaires, son traitement n'est pas une étape spécifique de l'épuration du gaz naturel. Des précisions supplémentaires quant à l'utilisation du méthanol et à son devenir sont présentées à la fin de cette partie.



**Figure 1 : A) Représentation d'un hydrate contenant une molécule de méthane [Kri08]
 B) Photographie d'un bouchon d'hydrate de gaz provenant d'un gazoduc [Min08]**

Les procédures de traitement du gaz naturel n'ont pas de règles établies tellement la composition du gaz et les applications diffèrent selon les sites. Néanmoins, les gaz acides, essentiellement H_2S et CO_2 (et composés organiques soufrés : mercaptans, COS , CS_2) peuvent être absorbés par contact avec des solutions aqueuses d'amines. Cette épuration est effectuée dans des contacteurs "gaz – liquide", dont un schéma est présenté en Figure 2. Le gaz naturel brut est injecté au bas d'une colonne d'absorption : l'absorbeur (colonne gauche de la Figure 2), tandis qu'une solution aqueuse d'amine(s) (faiblement chargée en gaz acides) y est introduite par le haut. Le garnissage de la colonne permet d'optimiser la mise en contact du gaz et du liquide. Les composés acides du GN réagissent avec les amines et sont solubilisés préférentiellement dans la phase aqueuse. Le gaz naturel épuré s'échappe ainsi au sommet de la colonne, tandis que la solution aqueuse d'amine(s) chargée en composés acides est récupérée au bas. La solution aqueuse d'amine(s) est ensuite régénérée dans une autre unité : le stripper (colonne droite de la Figure 2), au sein de laquelle les composés acides sont désorbés en partie de la solution aqueuse d'amines à haute température. La solution d'amine(s), faiblement chargée en gaz acides est alors réinjectée en tête de l'absorbeur pour poursuivre la capture des composés acides du gaz naturel. Les gaz acides isolés sont alors traités séparément (valorisation, stockage : séquestration du CO_2 , procédé CLAUS, chapitre 8 du livre [Koh97], pour les composés soufrés). Actuellement l'adoucissement du gaz naturel par contact avec des solutions d'amines est la technique la plus utilisée et l'innovation provient majoritairement de la création de nouvelles molécules d'amines de plus en plus réactives et sélectives, et dont le coût de stripping reste peu élevé, nécessitant une régénération à des températures modérées (faible apport d'énergie).

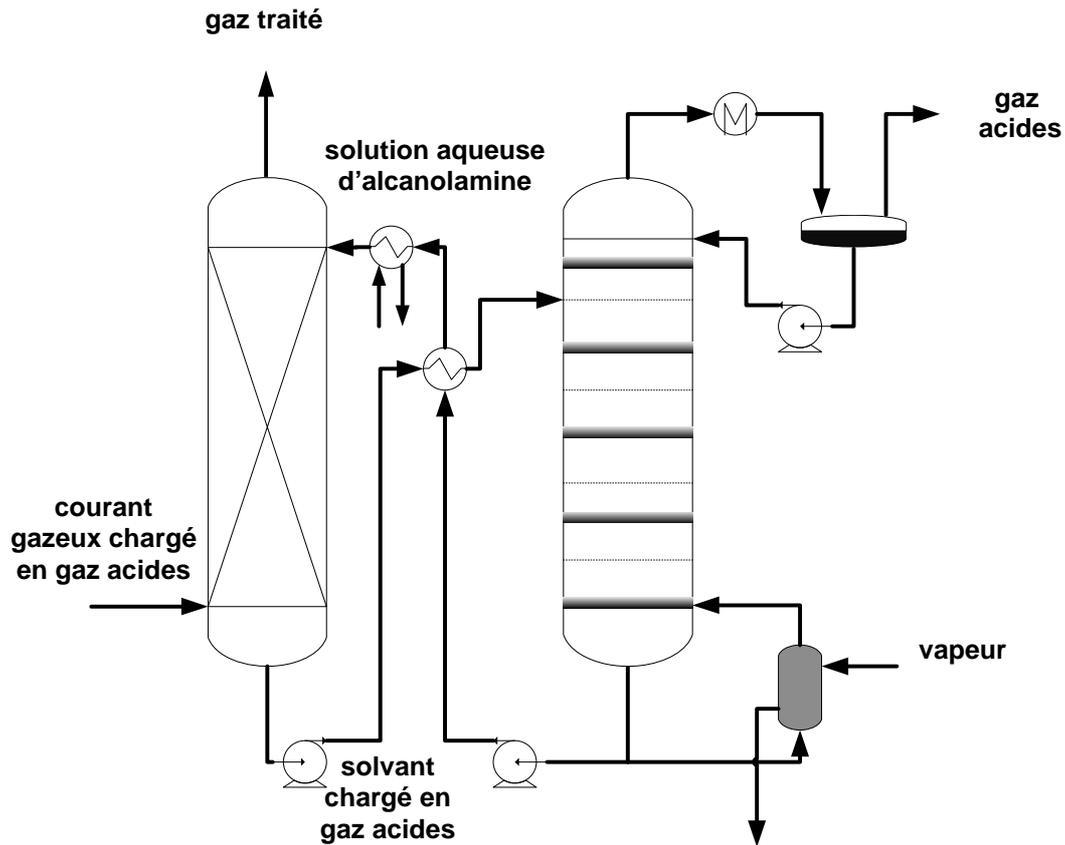


Figure 2 : Schéma de base d'une unité de traitement aux amines, permettant de capturer les gaz acides du gaz naturel
 le principe est présenté, par exemple, dans le chapitre 2 du livre « Gas Purification » [Koh97]

Après retrait des gaz acides, le gaz naturel subit une déshydratation afin d'éliminer l'eau. L'eau sous forme liquide, plus dense que le gaz naturel, est facilement séparable par gravité. Afin d'accroître la quantité d'eau condensée, cette opération est effectuée à basse température. Un refroidissement peut être opéré par simple abaissement de la pression par passage du flux gazeux via une vanne à effet Joule Thomson (une diminution de pression d'un mélange de GN de 1 bar entraîne une diminution de sa température d'environ 0,4 K [Asi94]), ou à l'aide de systèmes de réfrigération. Une température de l'ordre de 241 K (-32 °C) [Asi04a] permet d'obtenir des quantités d'eau résiduelles négligeables. Généralement, le séchage est complété par un traitement à l'aide de produits absorbants / adsorbants solides (silicagel, alugel, ou tamis moléculaires) ou de produits organiques liquides (glycols, notamment le triéthylène glycol). Des contacteurs membranaires permettent aussi de séparer l'eau du gaz naturel (chapitre 15 du livre [Koh97] et [Asi04a]).

A ce stade, le GN est composé majoritairement d'azote et d'hydrocarbures, les gaz acides et l'eau ayant été séparés. Quelques propriétés des corps purs de ces composés sont données dans le Tableau 2. Pour notre étude nous avons limité les hydrocarbures à certains alcanes linéaires (méthane, éthane, propane, n-butane, n-pentane et n-heptane). Les températures et pressions critiques de chaque corps, ainsi que la valeur du facteur acentrique sont présentées avec les températures d'ébullition et de fusion à pression atmosphérique. Ces propriétés sont aussi présentées pour le méthanol, et son intervention dans notre étude sera mentionnée dans la suite de ce document.

Composés	T_C / K	P_C / MPa	ω facteur acentrique	$T_{\text{Ébullition}} / K$	T_{Fusion} / K
azote	126,20	3,400	0,0377215	77,344	63,15
méthane	190,564	4,599	0,0115478	111,66	90,69
éthane	305,32	4,872	0,099493	184,55	90,35
propane	369,83	4,248	0,152291	231,11	85,47
n-butane	425,12	3,796	0,200164	272,65	134,86
n-pentane	469,70	3,370	0,251506	309,22	143,42
n-heptane	540,20	2,740	0,349469	371,58	182,57
méthanol	512,64	8,097	0,563991	337,85	175,47

Tableau 2 : Propriétés des composés purs [Rei87]

La Figure 3 présente l'évolution de la pression de vapeur saturante des corps purs d'après les corrélations de la "Design Institute for Physical Properties" (DIPPR) [Rei87]. La corrélation utilisée est de la forme :

$$P_{\text{vap.sat.i}} = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \times \ln(T) + D_i T^{E_i}\right) \quad (\text{Équation 1})$$

Avec $P_{\text{vap.sat.i}}$ en Pa, T en Kelvin, et les paramètres A_i , B_i , C_i , D_i et E_i , issues du Tableau 3 :

Composés	A	B	C	D	E
azote	58,282	-1084,1	-8,3144	0,044127	1
méthane	39,205	-1324,4	-3,4366	$3,1019 \cdot 10^{-5}$	2
éthane	51,857	-2598,7	-5,1283	$1,4913 \cdot 10^{-5}$	2
propane	59,078	-3492,6	-6,0669	$1,0919 \cdot 10^{-5}$	2
n-butane	66,343	-4363,2	-7,046	$9,4509 \cdot 10^{-6}$	2
n-pentane	78,741	-5420,3	-8,8253	$9,6171 \cdot 10^{-6}$	2
n-heptane	87,829	-6996,4	-9,8802	$7,2099 \cdot 10^{-6}$	2
méthanol	81,768	-6876	-8,7078	$7,1926 \cdot 10^{-6}$	2

Tableau 3 : Paramètres utilisés par l'Éq.1 pour représenter les pressions de vapeur des composés purs, d'après [Rei87]

Des mesures expérimentales, effectuées à notre laboratoire présentent un écart absolu moyen de 0,10 bar, correspondant à un écart relatif moyen de 1,0 %. L'accord entre les mesures effectuées dans les conditions d'étude des systèmes et les valeurs issues des corrélations de la DIPPR permet de vérifier la pureté des produits utilisés. Une analyse par chromatographie en phase gaz permet une seconde vérification de la pureté des composés utilisés.

Les pressions de vapeur saturantes mesurées ont aussi été comparées aux valeurs issues des équations d'état de Peng-Robinson [Pen76] et de Soave-Redlich-Kwong [Soa71], couplées à la fonction alpha de Mathias Copeman [Mat83] avec des coefficients issus de la littérature [Rei87] et présentés dans le Tableau 44 (p.186). L'écart absolu moyen obtenu est de 0,15 bar, correspondant à un écart relatif moyen de 1,2 %. C'est une représentation satisfaisante des tensions de vapeur des corps purs mesurées. C'est la fonction alpha que l'on utilisera pour le traitement des données. Pour information, l'équation d'état de Peng-Robinson [Pen76] couplée à la fonction alpha généralisée présente un écart absolu moyen de l'ordre de 0,20 bar, correspondant à un écart relatif moyen de 1,5 %.

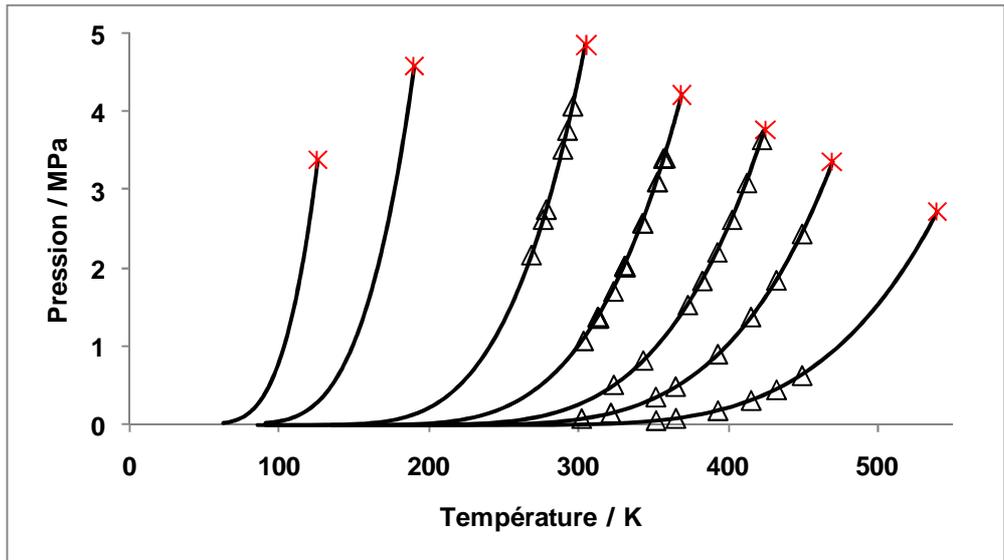


Figure 3 : Courbes de pression de vapeur saturante et coordonnées critiques des corps purs de l'étude
 (Δ) : valeurs expérimentales mesurées au laboratoire ; lignes continues : corrélations obtenues à partir de l'Éq.1 ; (*) : coordonnées critiques des différents composés classées par température critique croissante : azote, méthane, éthane, propane, n-butane, n-pentane et n-heptane (valeurs extraites de la DIPPR [Rei87])

Le gaz naturel épuré peut subir différents fractionnements afin de répondre aux besoins du marché. Le gaz naturel peut être directement brûlé, afin d'apporter de l'énergie que ce soit aux industries ou aux particuliers, il peut également servir de carburant pour véhicules, et il peut aussi être utilisé comme matière première pour les industries chimiques et pétrochimiques qui alimentent la production d'hydrogène, de méthanol et d'ammoniac. Différents composés ou mélanges de composés du gaz naturel permettent de réaliser ou d'accroître les rendements des réactions demandées. C'est pourquoi le gaz naturel une fois épuré subit souvent une série de fractionnement afin d'isoler ses différents composés purs au vu des diverses applications.

Les températures d'ébullition des différents composés du gaz naturel étant fortement différentes, ils peuvent être séparés les uns des autres à l'aide de différentes colonnes de distillation en séries. Le schéma de fonctionnement d'une colonne à distiller est présenté en Figure 4.

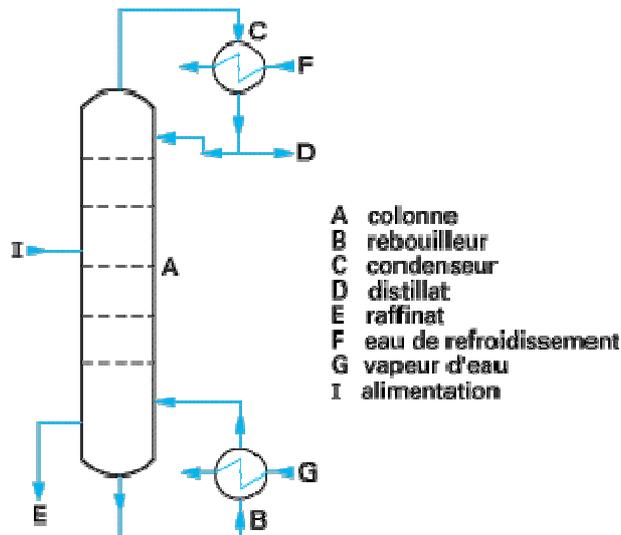


Figure 4 : Schéma d'une colonne à distiller [Tec08]

Une colonne de distillation permet de séparer préférentiellement des composés d'un mélange en fonction de la différence de température d'ébullition des composés purs à la pression de la colonne. Dans le cas de la séparation des composés du gaz naturel, les séparations sont opérées à haute pression, de l'ordre de quelques MPa [Gpa98]. L'agent de séparation est la combinaison de l'énergie délivrée en pied de colonne pour chauffer le mélange avec celle délivrée en tête pour le refroidir.

Le principe est d'établir un gradient de température au sein de la colonne à distiller afin de séparer préférentiellement les composés les plus volatils d'un mélange, de ses composés les plus lourds. De l'énergie est apportée au bas de la colonne, en chauffant le raffinat au niveau du rebouilleur, et des frigories sont amenées en haut de la colonne, pour le refroidissement du distillat au niveau du condenseur. Ainsi le raffinat est porté à ébullition, entraînant de la chaleur et une fraction des composés les plus légers du raffinat sous forme de vapeur. Dans le même temps, une partie du distillat qui a été condensée à basse température est réintroduite au haut de la colonne, s'écoulant dans la colonne (le rapport entre la quantité de distillat réintroduite dans la colonne celle récupérée est le taux de reflux). Tout au long de la colonne à distiller, un double échange de masse et d'énergie s'effectue entre le liquide 'froid' provenant du condenseur et la vapeur 'chaude' provenant du rebouilleur. De la chaleur est transmise de la vapeur vers le liquide, dans le même temps qu'une fraction des composés les plus lourds de la vapeur se condense et qu'une fraction des composés les plus légers du liquide s'évapore. Ces échanges sont régis par la thermodynamique, et l'étude des diagrammes de phases est nécessaire pour étudier la faisabilité de la séparation et le dimensionnement des unités. Les diagrammes de phases renseignent sur les compositions

d'une phase liquide en équilibre avec une phase vapeur à une température et une pression donnée. La Figure 5 présente le diagramme de phase isobare du mélange binaire "méthane - éthane" à 1 MPa calculé par le modèle PSRK (voir ANNEXE I ; A1.1). A cette pression opératoire, le domaine de température pour lequel on observe un équilibre liquide - vapeur, qui permet de séparer le méthane de l'éthane (assimilé à un mélange binaire), va de 150 K pour la température en tête de colonne (proche de la température d'ébullition du méthane pur à 1 MPa) à 240 K au niveau du rebouilleur (proche de la température d'ébullition de l'éthane pur à 1 MPa).

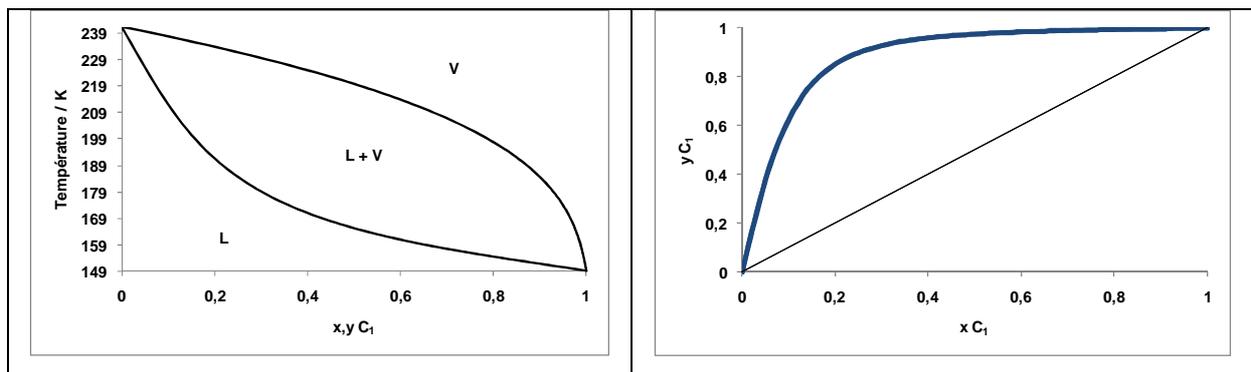


Figure 5 : Diagramme de phases isobare du mélange binaire "méthane (C_1) – éthane" à 1 MPa

On définit un plateau théorique comme le siège d'échange de matière et de chaleur pour lequel la phase vapeur ascendante est en équilibre avec la phase liquide descendante.

En régime permanent et à reflux total, la phase liquide qui quitte le plateau est en équilibre thermodynamique avec la phase vapeur qui s'en échappe. Dès lors, on peut définir le nombre de plateaux théoriques minimum pour effectuer la séparation que l'on souhaite obtenir (voir partie A de la Figure 6).

Néanmoins lorsque le reflux n'est pas total, la séparation est alors limitée par le transfert de chaleur et de matière qui contrôle la séparation (voir la partie B de la Figure 6). On utilise dès lors des droites opératoires de fonctionnement pour caractériser l'équilibre obtenu à chaque plateau théorique.

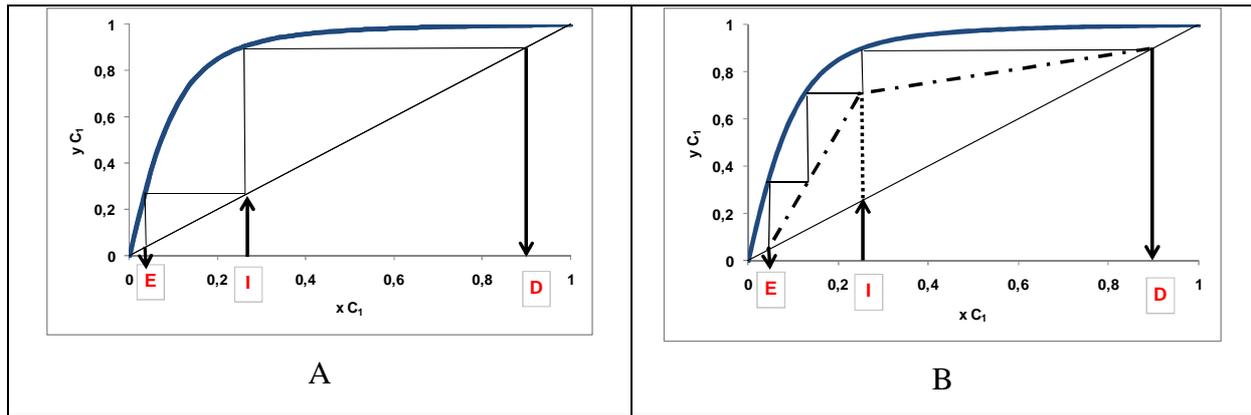


Figure 6 : Séparation obtenue pour un mélange binaire "méthane (C₁) – éthane" à 1 MPa, avec une composition d'alimentation I, et des compositions au distillat et au raffinat D et E

A : cas du reflux total, ou la composition de la phase liquide sortant d'un plateau est en équilibre thermodynamique avec la composition de la vapeur qui s'échappe : les lignes continues représentent les compositions des phases en équilibre à chaque plateau théorique ; B : cas où l'on est limité par le transfert de matière : les lignes discontinues représentent les droites opératoires de la colonne à distiller

Lors de la séparation d'un mélange multi-constituant, on classe les composés par rapport à leur température d'ébullition à la pression souhaitée. On peut alors séparer préférentiellement les composés dont la température d'ébullition est inférieure ou supérieure à une température choisie. On se focalise sur les deux composés ayant les températures les plus proches de part et d'autre de la température choisie, et l'on assimile le mélange multi-constituant à un système binaire de ces deux composés. Ainsi, lors du fonctionnement de la colonne, on souhaite que la température au rebouilleur soit de l'ordre de la température d'ébullition du composé le plus lourd du mélange binaire considéré, et que la température au condenseur soit de l'ordre de la température d'ébullition du composé le plus volatil du mélange binaire considéré. Les composés plus légers que ceux du mélange binaire considéré migrent principalement en tête de colonne, et les composés plus lourds migrent principalement en pied de colonne. Lors d'un ELV, le rapport entre la composition d'un composé i , en phase vapeur (y_i) et en phase liquide (x_i) est appelé le coefficient de partage ($K_i = \frac{y_i}{x_i}$). Il est fonction de la température et de la pression, et nous renseigne sur la volatilité du composé i . On définit aussi la volatilité relative, qui est le rapport du coefficient de partage entre deux composés ($\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j}$). Ce paramètre régit la séparation des différents composés au sein des colonnes à distiller.

En observant les tensions de vapeur de chacun des composés purs, en Figure 3, on observe un écart important entre les courbes de tension de vapeur du méthane et de l'éthane, indiquant une facilité à la séparation par distillation. De plus le méthane étant le composé majoritaire du gaz naturel brut, on a tout intérêt à le séparer des autres hydrocarbures qui pourront être séparés dans des unités de tailles moindres. C'est en premier lieu autour de ce système binaire que la séparation entre la fraction légère, composée d'azote et de méthane, et la fraction lourde, composée d'éthane et des hydrocarbures plus lourds est opérée [Gpa97]. Lors de ce fractionnement, une faible fraction d'éthane est récupérée en tête de colonne. On estime donc avoir séparé l'azote, le méthane et en moindre quantité l'éthane en tête de colonne, du raffinat, estimé dans notre étude comme étant un mélange d'hydrocarbures contenant de l'éthane, du propane, du n-butane, du n-pentane et du n-heptane. Les deux fractions sont traitées séparément par la suite, et c'est sur une partie du fonctionnement de ces unités que porte notre étude.

Pour le mélange issu de la tête de la colonne à distiller, deux séparations successives permettent de séparer dans un premier temps l'azote du méthane et de l'éthane, à l'aide d'une unité de désazotation ; puis le méthane peut être séparé de l'éthane au niveau d'une unité de séparation du méthane (déméthaniseur).

Pour le mélange issu du pied de la colonne à distiller, deux séparations successives permettent de séparer dans un premier temps l'éthane, des hydrocarbures plus lourds, au niveau d'une unité de séparation de l'éthane (déséthaniseur) ; puis le propane peut être séparé des hydrocarbures plus lourds au niveau d'une unité de séparation du propane (dépropaniseur).

Après traitement et séparation, les différents composés du gaz naturel sont transportés jusqu'à leur zone d'utilisation. Le mode de transport le plus commun est le transport par gazoduc. Dans les conditions normales (CNTP : conditions normales de température et de pression ; 273,15 K (0 °C) et 1 atm. : $1,013 \cdot 10^5$ Pa), les composés majoritaires du GN sont sous forme gazeuse. Aussi, ils sont stockés et transportés dans des espaces cloisonnés, généralement sous pression. Pour des transports sur de longues distances, le gaz naturel peut également être transporté sous forme liquide. Ce mode de transport existe depuis de nombreuses années (à partir des années 1960), c'est le LNG (Liquified Natural Gas : gaz naturel liquéfié). Les constituants les plus légers du gaz naturel (méthane principalement) sont refroidis à des températures de l'ordre de 110 K (-163 °C). Dans ces conditions, le méthane est sous forme liquide à la pression atmosphérique et occupe un volume réduit d'environ 600

fois par rapport à son volume initial, à pression et température ambiantes. Des cuves hermétiques et isolées sont alors remplies de LNG et transportées dans des bateaux appelés méthaniers. Après transport, le LNG est soutiré du méthanier pour être ré-gazéifié par échauffement et permettre ainsi d'alimenter des gazoducs terrestres pour la distribution locale du gaz naturel. Ce mode de transport, bien que coûteux en équipements et en frigories est utilisé pour les exportations lointaines, pour lesquelles la réalisation d'un gazoduc ne serait pas économiquement rentable. En effet, grâce aux avancées technologiques de ce mode de transport (installation, énergie, méthanier...) qui augmentent sa compétitivité, la création d'un nouveau gazoduc est moins intéressante que le transport LNG à partir d'une distance à parcourir de 4 000 km [Asi04b].

L'innovation dans le secteur de l'exploitation du gaz naturel a toujours été importante. Ainsi, de nombreuses entreprises du secteur du gaz naturel ont formé le Gas Processors Association (GPA) [Gpa08]. Le GPA est localisé aux Etats Unis mais possède une influence mondiale grâce à ses nombreux partenaires internationaux. Cette association a permis la réalisation de nombreuses améliorations dans l'utilisation des ressources en gaz naturel en organisant l'exploitation mondiale du gaz naturel. Cette organisation a su contrôler les risques en favorisant la sécurité et la qualité des procédés de ce domaine, tout en accroissant la qualité des produits en établissant des références de qualité du gaz naturel afin d'homogénéiser le marché mondial. Actuellement, le GPA se renseigne afin d'améliorer les estimations sur les teneurs de méthanol obtenues en sortie des unités de séparation des composés du gaz naturel. Afin de préciser la distribution du méthanol au sein de ces unités, il est nécessaire de connaître les équilibres entre phases dans les conditions rencontrées au sein des unités de séparation du gaz naturel. Dans le cadre de notre étude, nous allons déterminer la limite de solubilité liquide du méthanol à basse température et son coefficient de partage à faible composition dans le gaz naturel.

Comme expliqué succinctement auparavant, le méthanol n'est pas un composé présent naturellement dans le gaz naturel. Il est additionné en sortie de puits au gaz naturel, pour permettre son acheminement jusqu'aux unités de traitement afin d'éviter la formation d'hydrates de gaz. Les hydrates de gaz se forment préférentiellement à basse température et à haute pression. Néanmoins, les conditions usuelles du transport du gaz naturel permettent cette formation, d'autant plus que les hydrates de gaz peuvent se former à des températures

pouvant aller jusqu'à plus de 298 K (25 °C) [Slo98]. Généralement le gaz naturel brut est saturé en eau, c'est pourquoi, lors de l'extraction du gaz naturel, l'utilisation du méthanol, ou d'un autre inhibiteur d'hydrates, est souvent inévitable afin de permettre le transport du gaz naturel (via des gazoducs) des puits de forage jusqu'aux unités de traitement, où il y subit notamment une déshydratation. L'ajout des inhibiteurs d'hydrates permet à pression constante, d'abaisser la température de formation des hydrates (voir Figure 7).

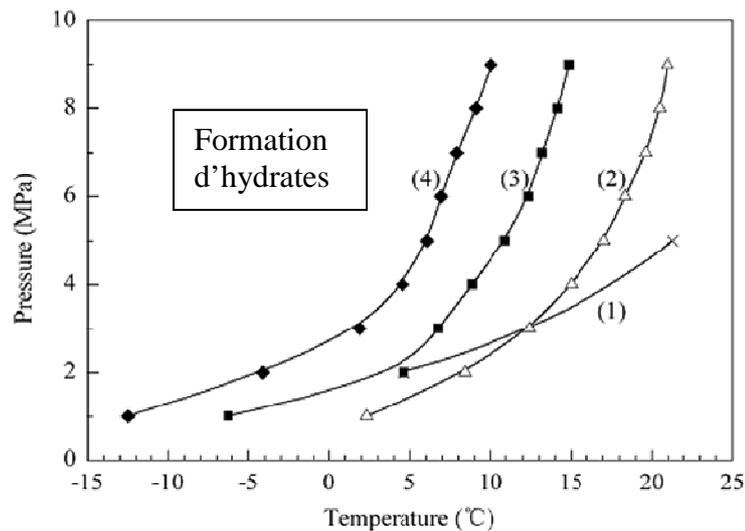


Figure 7 : Influence du méthanol sur les conditions (de température et de pression) de formation d'hydrates de gaz pour un mélange typique de gaz naturel

(1) courbe présentant les conditions obtenues généralement dans les gazoducs ; courbes de formations d'hydrates de gaz pour des solutions aqueuses de méthanol : (2) à 0 %, (3) à 10 % et (4) à 20 % dans un mélange typique de gaz naturel (CH_4 : 85 %, C_2H_6 : 11 %, C_3H_8 : 1 %, CO_2 : 2,5 % et H_2O : 0,5 %) ; Extrait de [Min07]

La majorité du méthanol est récupérée dans les unités de déshydratation, et avec des tamis moléculaires. Néanmoins, de faibles quantités de méthanol persistent dans le gaz naturel épuré. Le méthanol est un composé toxique, et d'importantes pénalités sont payées dans le cas de plateformes nécessitant de grandes contenances de méthanol et lorsque sa composition dans les produits finaux dépasse 50 ppm [Slo03]. Le coût annuel de son utilisation en tant qu'inhibiteur d'hydrates est estimé à 220 millions de dollars (P.K. Notz, communication personnelle, d'après [Slo03]).

Pour estimer au mieux la composition de traces de méthanol dans les produits finaux du gaz naturel, il convient d'étudier précisément sa distribution au sein des unités de fractionnement. Les conditions opératoires de fonctionnement des colonnes de séparation des composés du gaz naturel sont imposées afin d'optimiser la séparation des hydrocarbures. Pour

déterminer la distribution du méthanol dans les hydrocarbures, il faut connaître les équilibres thermodynamiques pour de faibles compositions de méthanol aux conditions opératoires des colonnes à distiller.

L'objectif de notre projet est donc de fournir des données thermodynamiques capables de prédire la distribution de traces de méthanol lors du fractionnement du gaz naturel. Le paragraphe suivant présente la plage de fonctionnement des colonnes de séparation des hydrocarbures.

1.2) Présentation des conditions opératoires des séparateurs

Notre objectif est de représenter l'évolution de la distribution du méthanol au sein des unités de désazotation (NRU : Nitrogen Rejection Unit), de déméthanisation (séparation du méthane), et par-là même de liquéfaction du gaz naturel, de déséthanisation (séparation de l'éthane) et de dépropanisation (séparation du propane). Pour cela nous souhaitons déterminer la thermodynamique des équilibres entre phases qui conditionnent les séparations au sein de ces unités de fractionnement. Notre contractant (GPA) a suggéré de limiter l'étude à des mélanges simplifiés, mais caractéristiques de ceux obtenus en tête et pied de ces colonnes à distiller. Dans la réalité, le gaz naturel, même après épuration, reste souillé par de nombreux polluants en faibles quantités (résidus de composés soufrés, eau, méthanol, autres hydrocarbures...). En laboratoire nous avons la possibilité d'isoler un seul contaminant (dans la limite de pureté des composés purs utilisés) : le méthanol. Nous étudions alors un mélange simplifié par rapport aux mélanges effectivement obtenus dans les unités de fractionnement du gaz naturel, mais qui permet de maîtriser le système d'étude et d'isoler le comportement du méthanol. Les composés étudiés sont l'azote (en tant que contaminant majeur du gaz naturel), et différents hydrocarbures valorisables, limités à une série d'alcane linéaires (méthane, éthane, propane, n-butane, n-pentane et n-heptane) de compositions définies. De faibles quantités de méthanol sont ajoutées à des mélanges de ces différents composés, afin d'étudier le comportement du méthanol en tant que contaminant trace du mélange de GN type que l'on étudie.

La température de fusion du méthanol est de 175,47 K (-97,68°C, [Rei87]). Les unités de séparation de l'azote et du méthane, ainsi que les unités de liquéfaction du gaz naturel fonctionnent à des températures inférieures à la température de fusion du méthanol. Dans ces unités, le méthanol s'il est retrouvé en excès par rapport à sa limite de solubilité se solidifie et

peut s'accumuler. En conséquence, nous souhaitons déterminer l'évolution de la limite de solubilité liquide du méthanol avec la température, lors des ESLV avec les mélanges azote - hydrocarbure(s) aux conditions obtenues dans les unités cryogéniques.

Les unités de séparation de l'éthane et du propane fonctionnent à des températures supérieures à la température de fusion du méthanol. C'est ainsi l'évolution avec la température, du coefficient de partage ($K_i = \frac{y_i}{x_i}$) du méthanol à dilution infinie (pour des compositions de méthanol inférieures à 1 000 ppm) que nous souhaitons déterminer (ELV avec les mélanges d'hydrocarbures aux conditions obtenues dans les unités de séparation).

Les conditions obtenues en tête d'unité de désazotation (NRU) sont simulées par des mélanges types comprenant du méthane, de l'éthane et différentes proportions d'azote. Les compositions spécifiques sont présentées dans le Tableau 4, par les 'mélanges' numérotés 4, 5 et 6. Le domaine de température à étudier s'étend de 116 à 172 K pour les mélanges à faible composition d'azote ('mélanges' 4 et 5), et de 80 à 144 K pour le mélange type possédant la plus forte composition en azote ('mélange' 6). Le Tableau 5, présente les domaines de températures et de pressions à étudier. La limite de solubilité du méthanol en phase liquide est une fonction croissante de la température, mais les valeurs de limites de solubilités attendues sont très faibles. Nous sommes alors contraints de travailler à des températures suffisamment hautes pour rester largement au-dessus de la limite de détection de notre appareillage de mesure. Le résidu de la NRU est un mélange de méthane et d'éthane. Ce mélange est ensuite injecté dans un déméthaniseur afin de séparer le méthane de l'éthane. Ce mélange commun est représenté par le 'mélange' 3 du Tableau 4, avec une composition de méthane fortement supérieure à celle de l'éthane. Le domaine de température à étudier est de 116 à 172 K. Lors du passage dans le déméthaniseur, on obtient d'une part le distillat, le méthane pur, représenté par le 'mélange' 1 du Tableau 4, et d'autre part le résidu, l'éthane pur, représenté par le 'mélange' 2 du Tableau 4. Le domaine de température des mesures d'ESLV va de 116 à 172 K. Les limites de solubilité du méthanol, que nous souhaitons déterminer, nous renseignent sur les quantités de méthanol pouvant rester solubilisées lors des étapes de séparation de l'azote et du méthane et de refroidissement pour le transport LNG. Le surplus de méthanol est quant à lui solidifié et peut s'accumuler au fond des unités. Nous souhaitons également estimer la limite de solubilité du méthanol dans le méthane liquide (ESLV) aux environs de 111 K, température à laquelle la pression de vapeur du méthane est de l'ordre de la pression atmosphérique, les conditions obtenues lors du transport par voie liquide.

Composés	Mélanges / Fraction molaire (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
azote				5	15	50				
méthane	100		95	90	81	48				
éthane		100	5	5	4	2	100			
propane								75	100	
n-butane								15		60
n-pentane								8		32
n-heptane								2		8

Tableau 4 : Fraction molaire des mélanges types étudiés (%)

Mélanges																			
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10	
T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa
172	2,54	172	0,05	172	2,36	172	2,89	172	3,90	144	3,55	269	2,1	353	2,1	313	1,38	394	1,38
144	0,8	144	0,006	144	0,075	144	1,10	144	1,74	116	1,22	279	2,8	366	2,8	331	2,07	416	2,07
116	0,15	116	0,0002	116	0,014	116	0,029	116	0,056	80,4	0,093	297	4,1	394	4,1	358	3,45	450	4,25
111	0,096																		

Tableau 5 : Domaines de températures d'étude et de pressions associées des différents mélanges types étudiés

La Figure 8 présente un schéma classique du fractionnement en série de l'éthane et du propane. Ces unités fonctionnent à des températures, de 269 à 450 K.

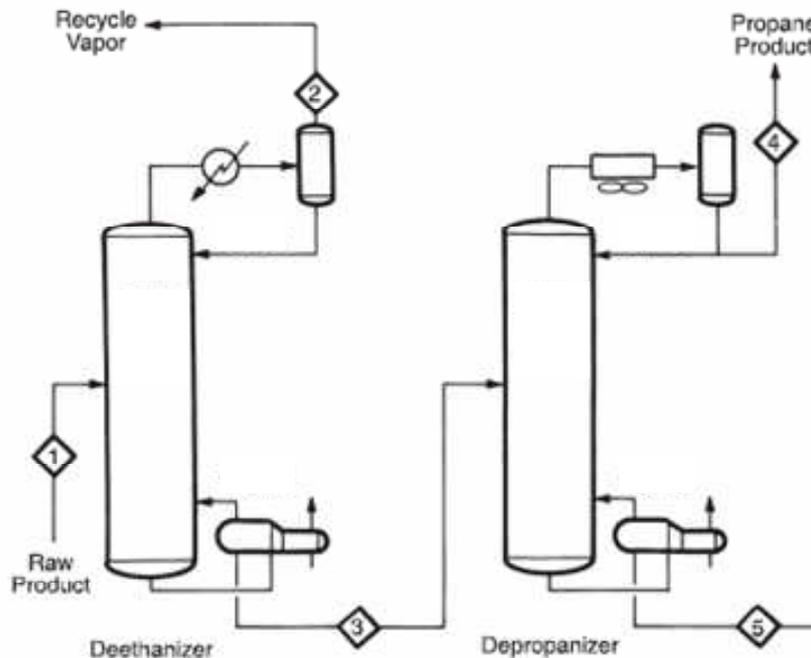


Figure 8 : Schéma des unités de fractionnement de l'éthane et du propane du gaz naturel [Gpa98]

La séparation de l'éthane des autres hydrocarbures plus lourds est établie dans le déséthaniseur. L'éthane est obtenu en tête de déséthaniseur, comme illustré par le produit noté 2 sur la Figure 8. C'est le 'mélange' 7 du Tableau 4. Les températures observées en tête de ce procédé s'étendent de 269 à 297 K pour des pressions de 2 à 4 MPa. Le condensat obtenu est composé de propane et d'hydrocarbures plus lourds (dans notre cas simplifié : n-butane, n-pentane et n-heptane), noté 3 sur la Figure 8. La composition du mélange type que l'on se propose d'étudier est indiquée pour le 'mélange' 8 dans le Tableau 4. Les températures obtenues en pied de ce procédé vont de 353 à 394 K pour des pressions équivalentes à celles obtenues en tête du procédé, de 2 à 4 MPa. Le résidu est ensuite envoyé dans un dépropaniseur afin de séparer le propane des autres hydrocarbures. Il est obtenu en tête de dépropaniseur, en tant que produit, noté 4 dans la Figure 8. C'est le 'mélange' 9 du Tableau 4. Les températures obtenues en tête de ce procédé sont comprises entre 313 à 358 K pour des pressions de 1,4 à 4 MPa. Le condensat obtenu est composé de n-butane et d'hydrocarbures plus lourds (n-pentane et n-heptane), noté 5 dans la Figure 8. La composition du mélange type que l'on se propose d'étudier est indiquée pour le 'mélange' 10 du Tableau 4. Les températures observées en pied de ce procédé s'étalent de 394 à 450 K pour des pressions du même ordre que celles obtenues en tête de procédé, de 1,4 à 4 MPa. Les ELV sont étudiés

pour de faibles compositions de méthanol dans un mélange d'hydrocarbure (s), les quantités de méthanol analysées seront proches de la limite de détection de l'outil analytique utilisé.

Les données thermodynamiques d'équilibres entre phases mesurées pourront être utilisées par des modèles thermodynamiques spécifiques afin de prédire la distribution du méthanol au sein des différentes unités de liquéfaction ou de fractionnement des composés du gaz naturel en fonction des conditions opératoires.

La première approche que l'on a employée afin d'estimer les équilibres thermodynamiques de traces de méthanol dans des hydrocarbures, est d'utiliser les données d'ESLV et d'ELV existantes. Les données existantes sont recensées et sont utilisées pour discuter de la véracité de prédictions issues de modèles thermodynamiques. Certaines données ont été sélectionnées, et permettent l'ajustement de paramètres de modèles thermodynamiques. Ces modèles sont ensuite utilisés afin de représenter les équilibres entre phases aux conditions opératoires des unités de fractionnement des composés du gaz naturel.

CHAPITRE II) CONSTAT BIBLIOGRAPHIQUE

2.1) Données de la littérature dans les conditions cryogéniques	26
2.1.1) Équilibre Liquide - Vapeur (ELV) et Équilibre Solide - Liquide - Vapeur (ESLV) du mélange binaire azote - méthane (N2 - C1)	26
2.1.2) ELV, Équilibre Liquide - Liquide - Vapeur (ELLV) et ESLV du mélange binaire azote - éthane (N2 - C2)	30
2.1.3) ELV du mélange binaire méthane - éthane (C1 - C2)	33
2.1.4) ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane (N2 - C1 - C2)	35
2.1.5) ESLV du mélange binaire méthane - méthanol (C1 - MeOH)	35
2.2) Données de la littérature relatives aux mélanges binaires hydrocarbures - méthanol à haute température	36
2.2.1) ELV du mélange binaire éthane - méthanol (C2 - MeOH)	38
2.2.2) ELV du mélange binaire propane - méthanol (C3 - MeOH)	42
2.2.3) ELV du mélange binaire n-butane - méthanol (C4 - MeOH)	44
2.2.4) ELV du mélange binaire n-pentane - méthanol (C5 - MeOH)	47
2.2.5) ELV du mélange binaire n-heptane - méthanol (C7 - MeOH)	50
2.2.6) Valeurs des paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL	52
2.3) Prédiction du comportement des mélanges hydrocarbure (s) - méthanol à haute température et faible composition en méthanol	54
2.3.1) ELV du mélange C2 - MeOH (tête de déséthaniseur)	55
2.3.2) ELV du mélange (C3 - C4 - C5 - C7) - MeOH ('mélange' 8 : pied de déséthaniseur)	56
2.3.3) ELV du mélange C3 - MeOH (tête de dépropaniseur)	58
2.3.4) ELV du mélange (C4 - C5 - C7) - MeOH (mélange 10 : pied de dépropaniseur)	59
2.4) Conclusion	60

Ce chapitre recense de nombreuses données expérimentales présentant les équilibres "solide - liquide - vapeur" (ESLV), "liquide - vapeur" (ELV) et "liquide - liquide - vapeur" (ELLV) de mélanges "azote - hydrocarbures - méthanol" proches des domaines de températures et de pressions que nous souhaitons étudier. Les données d'ELV et d'ELLV sont tout d'abord comparées avec les prédictions du modèle Prédicatif de Soave et Redlich-Kwong (PSRK). Les données des ELV et des ELLV à haute température permettent aussi d'ajuster les paramètres d'un modèle thermodynamique basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) couplé à la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) et du modèle d'activité Non Random Two Liquids (NRTL). Ces deux modèles sont utilisés pour prédire l'évolution des coefficients de partage du méthanol dans les conditions obtenues au sein des unités de déséthanisation et de dépropanisation.

This chapter gives the literature survey of “solid - liquid - vapor” (SLVE), “vapor - liquid” (VLE) and “vapor - liquid - liquid” (VLLE) equilibria of “nitrogen - hydrocarbons - methanol” mixtures, close to the specific conditions of temperature and pressure that we plan to study. First, VLE and VLLE data are compared with predictions from the Predictive Soave-Redlich-Kwong (PSRK) model. Thereafter, existing VLE and VLLE data at high temperatures allow adjusting parameters of Peng-Robinson (PR) equation of state using the Wong-Sandler (WS) mixing rules and the Non Random Two Liquids (NRTL) activity coefficient model. These two equations of state (PSRK and PR) are used to predict methanol partition coefficients at conditions obtained in deethanizer and depropanizer units.

Ce chapitre recense les connaissances acquises à ce jour sur la thermodynamique du méthanol et des hydrocarbures, et dans une moindre mesure avec l'azote, pour un domaine de température de 90 à 450 K. Les données de la littérature présentées sont issues de la Dortmund Data Base [**Ddb02**] et de nombreuses revues scientifiques accessibles via la plateforme de recherche Science Direct [**Sci08**].

La première partie recense les données d'ESLV, d'ELV et d'ELLV dans les conditions cryogéniques, relatives aux mélanges : azote - hydrocarbure (s), hydrocarbure - hydrocarbure et hydrocarbure (s) - méthanol. Les données d'ELV des mélanges binaires azote - méthane, azote - éthane (et d'ELLV), méthane - éthane, ainsi que du ternaire azote - méthane - éthane sont décrites par différents auteurs. De même que des données d'ESLV des mélanges azote - méthane, azote - éthane et méthane - méthanol sont présentées. Les données d'ELV et d'ELLV sont comparées avec le modèle prédictif PSRK [**Hol91**].

La seconde partie expose les données d'ELV et d'ELLV relatives aux mélanges hydrocarbure - méthanol à plus hautes températures. Les données d'ELV des mélanges binaires : éthane - méthanol (et d'ELLV), propane - méthanol, n-butane - méthanol, n-pentane - méthanol et n-heptane - méthanol sont présentées, certaines ont été sélectionnées afin d'ajuster les paramètres d'un profil thermodynamique. Les représentations issues de deux modèles thermodynamiques différents sont comparées. Les modèles thermodynamiques utilisés pour traiter les données de la littérature sont présentés en annexe {voir AI.1 et AI.2}.

La dernière partie présente les prédictions et extrapolations issues des deux modèles thermodynamiques utilisés dans la seconde partie de ce chapitre, pour décrire les ELV du méthanol dans des conditions proches de celles que l'on peut obtenir dans les unités de séparation de l'éthane et du propane. Les conditions de température et de pression ont été préalablement présentées dans ce document {voir CHAPITRE I ; I.1.2}.

Pour l'ensemble du document, les écarts relatifs moyen (ERM) entre les données expérimentales et les données calculées, pour une propriété arbitraire "U", sont donnés par :

$$ERM(U) / \% = \frac{100}{n} \times \sum_n \frac{|U_{\text{exp}} - U_{\text{cal}}|}{U_{\text{exp}}} \quad (\text{Équation 2})$$

2.1) Données de la littérature dans les conditions cryogéniques

Ce paragraphe a pour but de présenter les travaux effectués à basse température par différents auteurs à des conditions proches de celles que l'on souhaite étudier. Les données d'ELV existantes sont comparées à un modèle basé sur une méthode de contribution de groupes, à caractère prédictif.

2.1.1) Équilibre Liquide - Vapeur (ELV) et Équilibre Solide - Liquide - Vapeur (ESLV) du mélange binaire azote - méthane ($N_2 - C_1$)

De très nombreuses données d'ELV du mélange binaire azote - méthane ont été mesurées sur un large domaine de températures, d'environ 85 à 190 K. La liste des auteurs qui présentent des données isothermes PT_{xy} est répertoriée dans le Tableau 6.

Auteur	Nombre de points	T / K	Domaine de pressions / MPa	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Tor39]	5	89,8	0,01-0,36	ELV	PTxy	1939
	6	100,01	0,03-0,78	ELV	PTxy	1939
	6	110	0,45-1,48	ELV	PTxy	1939
	6	119,92	0,18-2,51	ELV	PTxy	1939
	6	129,87	0,36-2,00	ELV	PTxy	1939
	5	132,92	0,42-1,57	ELV	PTxy	1939
[Blo53]	2	88,71	0,10-0,21	ELV	PTxy	1953
	4	99,82	0,10-0,69	ELV	PTxy	1953
	6	110,93	0,10-1,38	ELV	PTxy	1953
	8	122,04	0,34-2,76	ELV	PTxy	1953
	9	133,15	0,69-3,45	ELV	PTxy	1953
	9	144,26	1,03-3,79	ELV	PTxy	1953
	10	155,37	1,38-4,48	ELV	PTxy	1953
	9	166,48	2,07-4,83	ELV	PTxy	1953
	9	177,59	3,10-4,83	ELV	PTxy	1953
[Cin53]	4	122,21	1,26-1,85	ELV	PTxy	1953
	2	122,15	0,98-2,49	ELV	PTxy	1953
	7	122,09	0,42-2,52	ELV	PTxy	1953
	9	122,04	0,39-2,53	ELV	PTxy	1953
	4	121,98	0,30-2,26	ELV	PTxy	1953
	11	99,82	0,14-0,69	ELV	PTxy	1953
	14	110,93	0,17-1,38	ELV	PTxy	1953
	14	122,04	0,34-2,76	ELV	PTxy	1953
	15	126,04	0,34-3,10	ELV	PTxy	1953
	14	133,15	0,48-3,45	ELV	PTxy	1953
	12	144,26	0,86-4,14	ELV	PTxy	1953
	10	155,37	1,38-4,48	ELV	PTxy	1953
	6	172,04	2,76-4,48	ELV	PTxy	1953

Auteur	Nombre de points	T / K	Domaine de pressions / MPa	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Che64]	4	91,6	0,02-0,11	ELV	PTxy	1964
	4	97,1	0,04-0,17	ELV	PTxy	1964
	4	105,1	0,07-0,28	ELV	PTxy	1964
	4	114,6	0,15-0,46	ELV	PTxy	1964
	3	124	0,28-0,38	ELV	PTxy	1964
[Spr66]	11	90,67	0,01-0,38	ELV	PTxy	1966
[Cha67]	20	171,43	2,47-4,98	ELV	PTxy	1967
	7	122,04	0,35-2,78	ELV	PTxy	1967
[Skr70]	8	113,15	0,11-1,76	ELV	PTxy	1960
[Mil73]	11	112	0,19-1,30	ELV	PTxy	1973
[Par74]	9	95	0,02-0,54	ELV	PTxy	1974
	11	100	0,03-0,78	ELV	PTxy	1974
	9	105	0,06-1,08	ELV	PTxy	1974
	11	110	0,09-1,47	ELV	PTxy	1974
	10	115	0,13-1,94	ELV	PTxy	1974
	10	120	0,19-2,51	ELV	PTxy	1974
[Str74]	10	113,71	0,02-1,81	ELV	PTxy	1974
	13	122,04	0,2-2,78	ELV	PTxy	1974
	7	124,54	2,73-3,18	ELV	PTxy	1974
	8	126,25	3,08-3,37	ELV	PTxy	1974
	17	127,59	0,32-3,48	ELV	PTxy	1974
	10	138,46	0,60-3,86	ELV	PTxy	1974
	10	149,82	1,03-4,58	ELV	PTxy	1974
	13	160,93	1,65-4,90	ELV	PTxy	1974
	10	172,04	2,51-5,03	ELV	PTxy	1974
[Kid75]	4	112	0,10-1,05	ELV	PTxy	1975
	3	120	0,19-1,00	ELV	PTxy	1975
	16	130	0,37-3,48	ELV	PTxy	1975
	15	140	0,64-4,20	ELV	PTxy	1975
	13	150	1,04-4,59	ELV	PTxy	1975
	15	160	1,59-4,84	ELV	PTxy	1975
	14	170	2,33-4,94	ELV	PTxy	1975
	11	180	3,29-4,87	ELV	PTxy	1975
[Clu76]	10	90,68	0,01-3,81	ELV	PTxy	1976
[Kre82]	17	140	0,64-4,23	ELV	PTxy	1982
	17	160	1,59-4,93	ELV	PTxy	1982
[Liu88]	10	122,89	0,42-2,58	ELV	PTxy	1988

Tableau 6 : Données d'ELV isothermes recensées pour le mélange binaire azote - méthane

Sprow et Prausnitz [Spr66] et Kidnay *et al.* [Kid75], présentent des données d'ELV du mélange binaire azote - méthane, à 90,67 et 180 K respectivement, et sont présentées en Figure 9. Le modèle PSRK [Hol91] fournit une très bonne représentation des données de la littérature sur l'ensemble du domaine compositionnel.

Les différentes données recensées pour ce mélange binaire peuvent être utilisées pour ajuster les paramètres de modèles thermodynamiques, afin d'une part de représenter ces ELV mais aussi de prédire les ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane ('mélanges' 4 - 5 et 6 du Tableau 4) que nous souhaitons étudier.

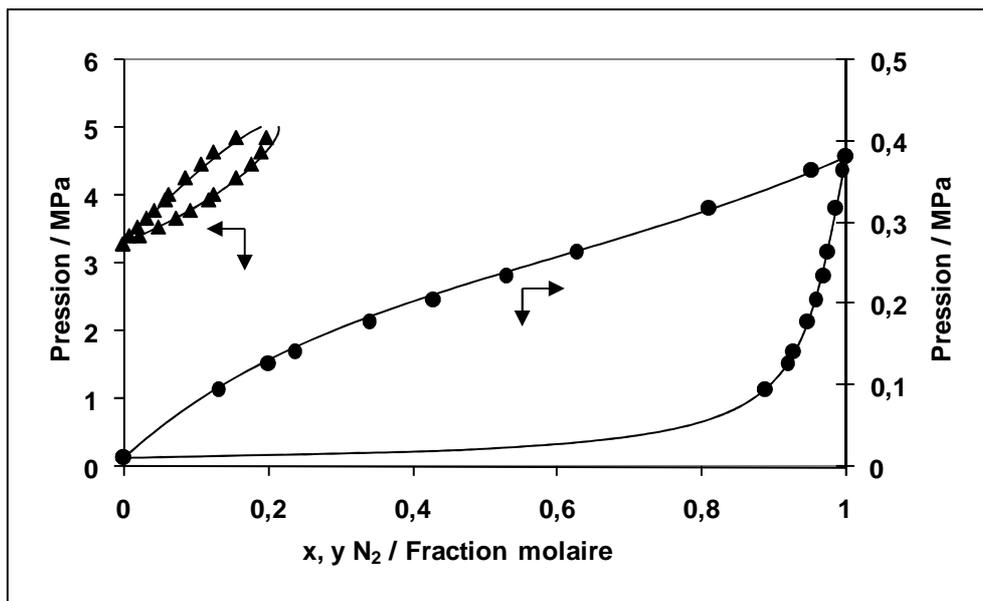


Figure 9 : ELV du mélange azote (N₂) - méthane
 (●) : données de Sprow et Prausnitz [Spr66] à 90,67 K; (▲) : données de Kidnay *et al.* [Kid75] à 180 K ; lignes continues : prédictions via le modèle PSRK [Hol91]

Omar *et al.* [Oma62] présentent les températures de fusion et de liquéfaction pour différentes compositions du mélange azote - méthane (voir Figure 10). Nous souhaitons mesurer la limite de solubilité du méthanol dans un mélange ternaire d'azote, de méthane et d'éthane, à 80,4 K. La composition en azote est de 50 %, de 48 % en méthane et de 2 % en éthane. Cette température est inférieure à la température de fusion du méthane (et de l'éthane). Néanmoins pour un mélange binaire azote - méthane, les données indiquent qu'à 80 K, la limite de solubilité du méthane est de 65 %. Ainsi, le méthane (pour une composition de 48 %) devrait être entièrement solubilisé dans le mélange ternaire à cette température. Il convient tout de même de déterminer l'influence des 2 % d'éthane quant à la limite de solubilité liquide du méthane dans le mélange ternaire.

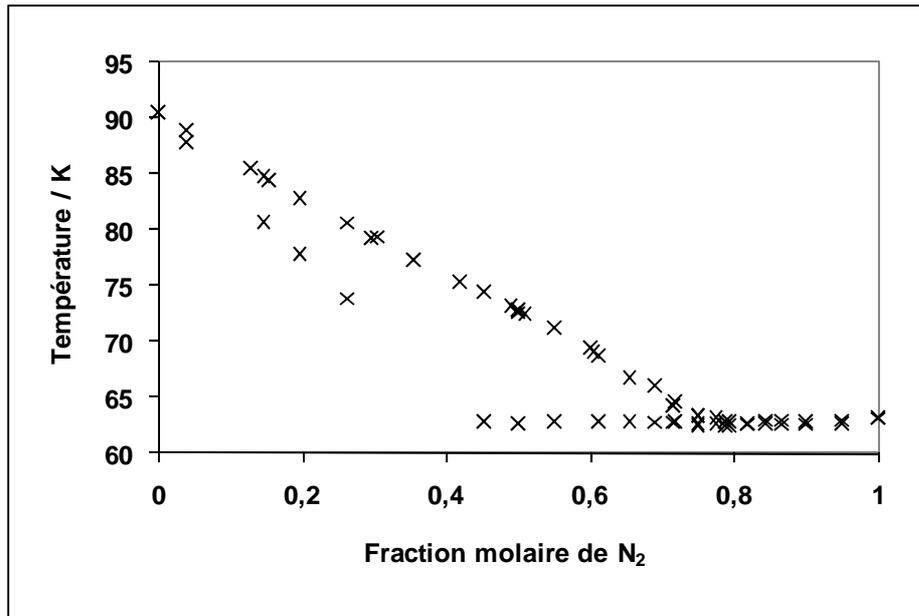


Figure 10 : Températures de fusion et de liquéfaction du mélange azote (N₂) - méthane
(x) : données d'Omar et al. [Oma62]

2.1.2) ELV, Équilibre Liquide - Liquide - Vapeur (ELLV) et ESLV du mélange binaire azote - éthane (N₂ - C₂)

De nombreuses données d'ELV et d'ELLV sont disponibles pour le mélange binaire azote - éthane. La plage des températures étudiées varie principalement de 110 à 200 K, avec toutefois des valeurs supplémentaires à plus hautes températures. La liste des auteurs répertoriés est présentée dans le Tableau 7.

Auteur	Nombre de points	T / K	Domaine de pressions / MPa	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Che64]	2	92,8	0,02-0,04	ELV	PTx	1964
[Cha67]	14	122,04	0,34-2,76	ELLV	PTxy	1967
	7	171,43	0,39-3,41	ELV	PTxy	1967
[Str74]	10	138,71	0,00-6,91	ELV	PTxy	1974
	15	149,82	0,01-11,91	ELLV	PTxy	1974
	14	172,04	0,04-12,54	ELV	PTxy	1974
[Wil75]	13	110,93	0,20-1,53	ELLV	PTxy	1975
[Kre83]	10	120	0,72-2,52	ELLV	PTxy	1983
	10	125	1,27-3,21	ELLV	PTxy	1983
	2	129	0,72-2,53	ELLV	PTxy	1983
	9	133,15	0,64-4,14	ELLV	PTxy	1983
[Lla85]	6	118,22	2,15-2,17	ELLV	PTx	1985
	6	120,33	2,39-2,40	ELLV	PTx	1985
	6	123,48	2,39-2,78	ELLV	PTx	1985
	10	125,58	3,04-3,07	ELLV	PTx	1985
	9	127,66	3,32-3,36	ELLV	PTx	1985
	6	128,71	3,48-3,50	ELLV	PTx	1985
	8	129,75	3,65-3,67	ELLV	PTx	1985
	10	130,8	3,80-3,83	ELLV	PTx	1985
	12	132,37	4,07-4,071	ELLV	PTx	1985

Tableau 7 : Données d'ELV et d'ELLV recensées pour le mélange binaire azote - éthane

Kretschmer [Kre83] (à 120 K) et Stryjek *et al.* [Str74] (à 172,04 K) présentent des données d'ELLV et d'ELV du mélange binaire azote - éthane (voir Figure 11). On peut noter que le modèle PSRK [Hol91] prédit bien les données à la plus basse température, mais est moins précis à la plus haute, qui est supérieure à la température critique de l'azote.

Les différentes données recensées pour ce mélange binaire peuvent être utilisées pour ajuster les paramètres de modèles thermodynamiques, afin de représenter ce système et dans le but de prédire l'ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane (mélanges 4 - 5 et 6 du Tableau 4) de notre étude.

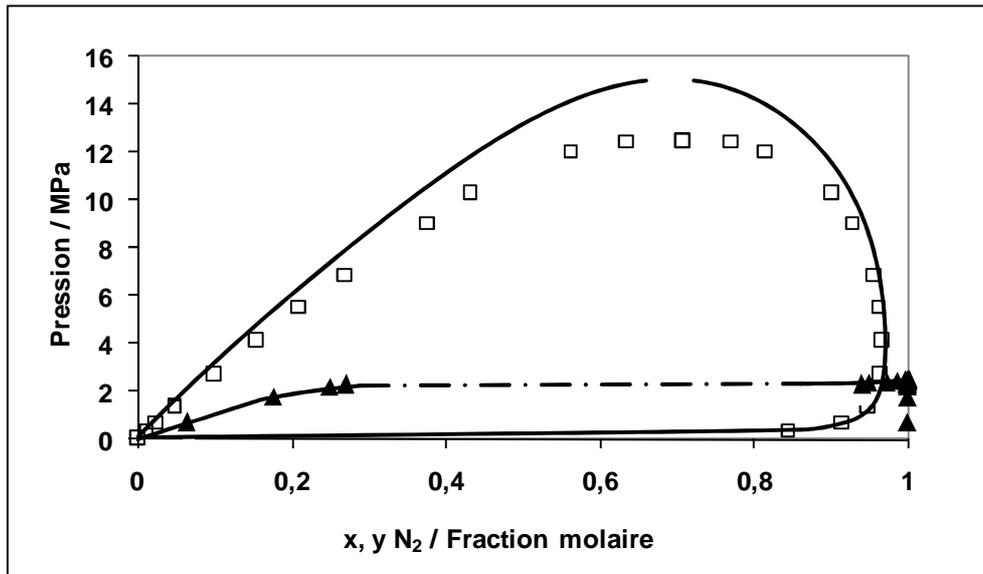


Figure 11 : ELV du mélange azote (N₂) - éthane

(▲) : données de Kremer et Knapp [Kre83] à 120 K; (□) : données de Stryjek *et al.* [Str74] à 172,04 K ; lignes continues : prédiction de l'ELV via le modèle PSRK [Hol91] ; ligne discontinue : prédiction de l'ELLV via le modèle PSRK [Hol91]

De plus, deux jeux de données présentent la limite de solubilité de l'éthane dans l'azote, à des températures comprises entre 77 et 79 K pour Cox et de Vries [Cox50] et entre 79 et 85 K pour Szczepaniec-Cieciak *et al.* [Szc80]. Les résultats, présentés en Figure 12, indiquent que la solubilité de l'éthane dans l'azote liquide est d'environ 2 % à 80,4 K. Lors de l'étude de la limite de solubilité du méthanol dans un mélange ternaire contenant aussi du méthane, l'éthane sera étudié avec une composition de 2 % à 80,4 K, (à sa limite de solubilité). Il conviendra de déterminer l'effet du méthane sur la limite de solubilité en phase liquide de l'éthane à 80,4 K pour un mélange d'azote et de méthane.

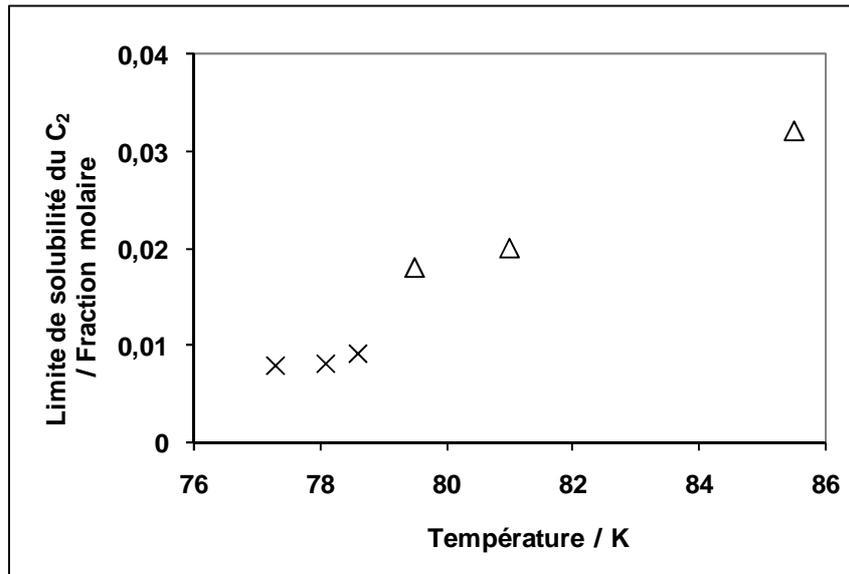


Figure 12 : Limite de solubilité de l'éthane (C₂) dans l'azote liquide en fonction de la température
 (Δ) : données de Szczepaniec-Cieciak et al. [Szc80] ; (×) : données de Cox et de Vries [Cox50]

2.1.3) ELV du mélange binaire méthane - éthane (C₁ - C₂)

Il y a de nombreuses données présentant les ELV du mélange binaire méthane - éthane. La plage des températures étudiées couvre un domaine de 110 à 180 K. Des données supplémentaires à plus hautes températures existent mais elles ne sont pas prises en compte dans cette étude. La liste des auteurs est répertoriée dans le Tableau 8.

Auteur	Nombre de points	T / K	Domaine de pressions / MPa	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Pri57]	4	172,04	0,49-2,51 MPa	ELV	PTxy	1957
[Pri59]	2	172,04	0,69-1,38 MPa	ELV	PTxy	1959
[Cha67]	5	122,04	0,00-0,22 MPa	ELV	PTxy	1967
	12	171,43	0,36-2,08 MPa	ELV	PTxy	1967
[Wic72a]	6	130,37	0,01-0,37 MPa	ELV	PTxy	1972
	9	144,26	0,006-0,79 MPa	ELV	PTxy	1972
	12	158,15	0,02-1,47 MPa	ELV	PTxy	1972
	11	172,04	0,05-2,49 MPa	ELV	PTxy	1972
[Wic72b]	2	158,15	0,22-0,69 MPa	ELV	PTxy	1972
	4	172,04	0,22-2,07 MPa	ELV	PTxy	1972
[Wil75]	13	110,93	0,02-0,09 MPa	ELV	PTx	1975
[Mil77]	13	160	0,02-1,59 MPa	ELV	PTxy	1977
[Hiz78]	4	135	0,20-0,37 MPa	ELV	PTx	1978

Tableau 8 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire méthane - éthane

Chang et Lu [Cha67] présentent des données d'ELV du mélange binaire méthane - éthane à 122,04 K et Wichterle et Kobayashi [Wic72a et b] à 172,04 K. Les données sont présentées sur la Figure 13, et sont bien représentées par le modèle PSRK [Hol91].

Les différentes données recensées pour ce mélange binaire peuvent être utilisées pour ajuster les paramètres d'interactions binaires de modèles thermodynamiques, dans le but de prédire l'ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane ('mélanges' 4 - 5 et 6 du Tableau 4) de notre étude.

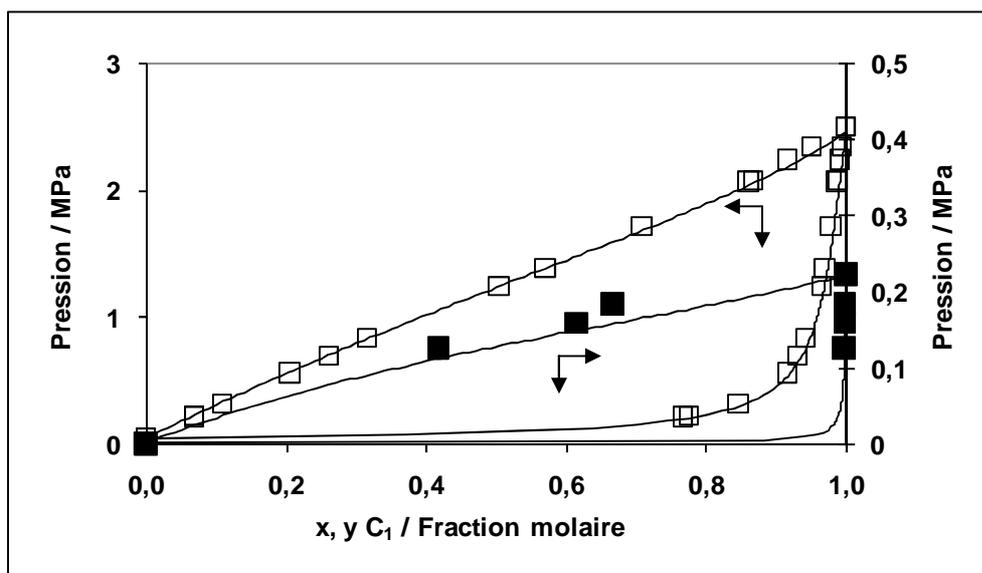


Figure 13 : ELV du mélange méthane (C_1) – éthane

(■) : données de Chang et Lu [Cha67] à 122,04 K ; (□) : données de Wichterle et Kobayashi [Wic72a et b] à 172,04 K ; lignes continues : prédictions via le modèle PSRK [Hol91]

2.1.4) ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane ($N_2 - C_1 - C_2$)

De nombreuses données d'ELV du mélange ternaire azote - méthane - éthane sont disponibles. Elles permettent de caractériser les ELV du solvant dans lequel nous souhaitons déterminer la limite de solubilité liquide du méthanol. Les données de la littérature ont été réalisées pour des températures allant d'environ 110 à plus de 300 K, elles couvrent une partie des températures de notre domaine d'étude des 'mélanges' 4, 5 et 6 (du Tableau 4). Nous ne tiendrons pas compte des valeurs mesurées à des températures supérieures à 175 K (température de fusion du méthanol). Barsuk et Benyaminovich [Bar73] présentent des données d'ELV (PTxy) à 153,15, 163,15 et 173,15 K, ainsi que Trappehl et Knapp [Tra87] à 160 K. Tous deux présentent une mesure pour une composition des composés en phase liquide proche de celle que l'on souhaite étudier avec le 'mélange' 4 (5 % en azote, 90 % en méthane et 5 % en éthane).

2.1.5) ESLV du mélange binaire méthane - méthanol ($C_1 - MeOH$)

L'évolution de la limite de solubilité du méthanol dans le méthane liquide à des conditions cryogéniques a été estimée par Szczepaniec-Cieciak *et al.* [Szc78] et évaluée par Neumann et Mann [Neu70]. Les résultats de Neumann et Mann [Neu70], présentés en Figure

14 ont été mesurés à des températures comprises entre 108,2 et 153,4 K, qui correspondent quasiment à l'ensemble du domaine de température de notre étude (de 111 à 172 K) pour l'étude de la limite de solubilité en phase liquide du méthanol lors de l'ESLV avec le méthane. Les résultats de Neumann et Mann [Neu70] présentent une forte dispersion expérimentale, qui est exacerbée par la mesure d'une discontinuité de l'évolution de la limite de solubilité du méthanol avec la température. Néanmoins, ce jeu de données est une base de comparaison importante pour notre étude dans les conditions cryogéniques, car il a été mesuré dans les conditions que l'on souhaite étudier.

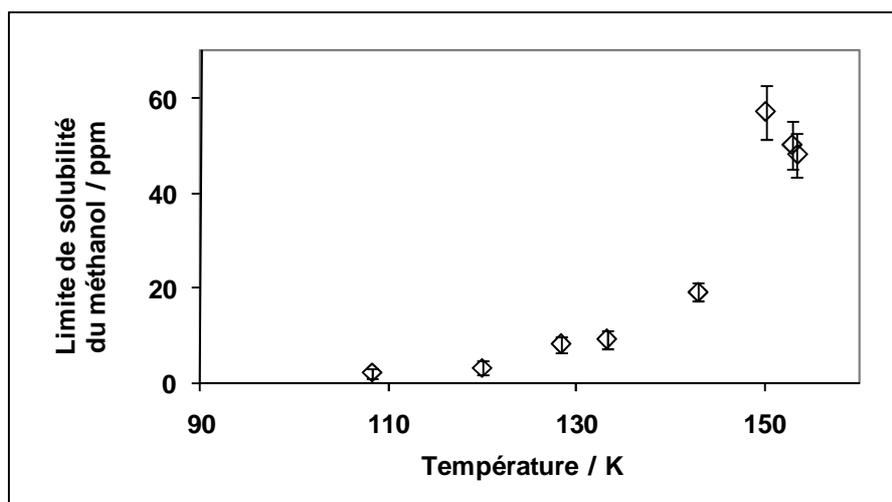


Figure 14 : Limite de solubilité du méthanol dans le méthane liquide en fonction de la température
données de Neumann et Mann [Neu70] (◇)

2.2) Données de la littérature relatives aux mélanges binaires hydrocarbures - méthanol à haute température

Pour cette partie, nous avons choisi de comparer les données de la littérature à un modèle prédictif, mais aussi de les utiliser pour ajuster les paramètres d'un modèle thermodynamique. Ainsi, deux approches seront utilisées dans le but de prédire le comportement des ELV du méthanol fortement dilué dans les hydrocarbures. La première approche est prédictive, avec un modèle basé sur une méthode de contribution de groupes [Hol91]. La seconde approche, quant à elle, utilise un modèle dont les paramètres d'interactions binaires sont ajustés sur les données de la littérature. Ce second modèle est basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) [Pen76] et fait appel à la fonction alpha de Mathias-Copeman (MC) [Mat83] dont les paramètres pour chaque composé étudié sont présentés dans le Tableau 44 (p.186). A l'origine, l'utilisation d'une règle de mélange simple

était envisagée, mais pour représenter fidèlement les ELV de mélanges fortement non idéaux, comme c'est le cas pour les mélanges "hydrocarbure - méthanol", une règle de mélange complexe couplée à un modèle de coefficient d'activité capable de représenter l'écart à l'idéalité de la phase liquide doit être utilisée. Par exemple, pour les mélanges binaires propane - méthanol et n-butane - méthanol, l'équation d'état de PR [Pen76] couplée à la règle de mélange quadratique est incapable de représenter le comportement azéotropique d'un tel système, bien que le paramètre d'interaction binaire ait été ajusté sur des données PTxy comportant un azéotrope. Ainsi, la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) [Won92] couplée au modèle de coefficient d'activité Non Random Two Liquids (NRTL) élaboré par Renon et al. [Ren68] est utilisée. Ce profil thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) est présenté plus en détail en annexe {voir AI.2}. Pour des mélanges entre un fluide auto-associatif (méthanol) et un fluide non polaire (hydrocarbure), le paramètre non aléatoire ("non randomness") du modèle d'activité NRTL [Ren68] peut être ajusté pour chaque binaire afin d'obtenir une meilleure représentation des équilibres. Néanmoins, afin d'homogénéiser les représentations, et par souci de simplicité, nous l'avons fixé à une valeur de 0,3, qui est une valeur communément utilisée pour ce paramètre. Les paramètres énergétiques τ_{12} et τ_{21} du modèle NRTL [Ren68], ainsi que le paramètre d'interaction binaire k_{ij} de la règle de mélange WS [Won92] sont ajustés pour chaque jeu de données de la littérature isotherme. Les paramètres ajustables sont optimisés pour minimiser une fonction objectif visant à représenter la pression de bulle expérimentale du mélange, et lorsque les données le permettent (données complètes PTxy), à représenter également la composition de l'hydrocarbure en phase vapeur.

L'ajustement des paramètres de ce profil thermodynamique a évidemment pour but d'être capable de représenter les équilibres entre phases mesurées par les différents auteurs, mais il a surtout l'intention d'être utilisable sur l'ensemble du domaine de température que l'on souhaite étudier, et non pas ponctuellement aux températures pour lesquelles il existe des données de la littérature. C'est pourquoi j'ai choisi d'utiliser une dépendance en température des paramètres. Une relation linéaire, quoique discutable, m'a paru suffisante pour représenter l'évolution des paramètres du modèle avec la température. Certes, cette manière de procéder dégrade les représentations lors des comparaisons directes avec les données de la littérature, mais permet d'homogénéiser les représentations du modèle sur la plage de températures que l'on souhaite étudier.

Lorsque suffisamment de données existent, celles qui permettent d'obtenir une évolution cohérente des paramètres avec la température sont préférées. Malheureusement, lorsque peu de données existent, certains jeux peuvent difficilement être mis à l'écart et

dégradent les représentations de l'ensemble. Ceci est le cas, notamment pour le mélange binaires "n-pentane - méthanol".

Nous avons souhaité que le modèle ajusté représente correctement les équilibres entre phases décrits par les auteurs. Dans notre cas, il s'agit d'éviter la démixtion liquide - liquide, lorsque les auteurs n'en indiquent pas. La méthode que l'on a utilisée, est de modifier manuellement la valeur du paramètre d'interaction binaire k_{ij} (en diminuant sa valeur) afin d'augmenter les interactions attractives entre les composés et éviter le calcul d'un ELLV lorsque les données ne l'indiquent pas.

2.2.1) ELV du mélange binaire éthane - méthanol (C₂ - MeOH)

De nombreuses données isothermes du mélange binaire éthane - méthanol, pour des températures comprises entre 269 et 297 K, ont été trouvées. La liste des auteurs est répertoriée dans le Tableau 9.

Auteur	Nombre de points	T / K	Domaine de pressions / MPa	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Ma64]	4	273,15	0,003 - 2,3	ELV	PTx	1964
	6	298,15	0,017 - 4,1	ELV	PTx	1964
[Hem72]	3	288,15	2,1 - 2,8	ELV	PTy	1972
	4	298,15	1,3 - 1,6	ELV	PTy	1972
[Ohg76]	5	298,15	1,1 - 4,1	ELLV	PTxy	1976
[Sch78]	6	273,15	0,2 - 2,3	ELV	PTx	1978
	7	293,15	0,9 - 3,7	ELV	PTx	1978
[Laz80]	2	278,15	2,2	ELV	PTy	1980
	2	267,15	1,9	ELV	PTy	1980
[Web81]	5	273,15	0,7 - 1,78	ELV	PTx	1981
[Zec86]	12	273,15	0,4 - 2,4	ELV	PTx	1986
	9	298,15	0,5 - 4,2	ELV	PTx	1986
[Lam91]	2	268,15	2,068	ELLV	PT L1 L2	1991
	2	273,15	2,333	ELLV	PT L1 L2	1991
	2	278,15	2,623	ELLV	PT L1 L2	1991
	2	283,15	2,939	ELLV	PT L1 L2	1991
	2	288,15	3,278	ELLV	PT L1 L2	1991
	2	293,15	3,651	ELLV	PT L1 L2	1991
	2	298,15	4,053	ELLV	PT L1 L2	1991
[Ish98]	10	298,15	1 - 4,2	ELLV	PTxy	1998

Tableau 9 : Données d'ELV et d'ELLV recensées pour le mélange binaire éthane - méthanol

La plupart des auteurs présentent des données PTx sur une importante plage de température, et des données PTxy principalement à hautes températures, mais seulement deux jeux de données PTxy ont été trouvés à une température inférieure à la température critique de l'éthane, à 298,15 K seulement : les données d'Ishihara *et al.* [Ish98] et d'Ohgaki *et al.* [Ohg76]. Les résultats de Lam et Luks [Lam91] fournissent des mesures cohérentes, entres elles et avec les données des autres auteurs, des compositions liquides lors des équilibres liquide - liquide - vapeur (ELLV) du mélange éthane - méthanol pour sept températures de 268,15 à 298,15 K (voir Figure 15). La littérature indique que ce mélange présente un ELLV sur l'ensemble de la plage de températures que l'on souhaite étudier (de 269 à 297 K).

En confrontant les données expérimentales avec le modèle prédictif PSRK [Hol91], on observe une forte déviation de la représentation de l'enveloppe de phase pour l'ensemble des compositions, notamment au niveau de la composition des deux phases liquides lors des

ELLV. En effet, le modèle PSRK prédit la composition des phases liquides (L_1 et L_2) de l'EL₁L₂V du mélange pour une composition trop faible en éthane. Du coup, les écarts entre pressions prédites par le modèle et pressions effectivement mesurées par les auteurs (pour une composition liquide donnée) sont trop importants et ne sont pas présentés. Néanmoins l'écart relatif moyen (ERM) entre les compositions en phase vapeur prédites et celles mesurées par Ohgaki *et al.* [Ohg76] est de 1 % seulement.

Les valeurs des paramètres ajustables du modèle PR-MC-WS-NRTL diffèrent fortement en fonction des jeux de données utilisés, parmi ceux disponibles dans la littérature. Une évolution des paramètres, apparemment cohérente, avec la température a pu être obtenue par ajustement sur les données PT_{xy} d'Ohgaki *et al.* [Ohg76] à 298,15 K ; et sur les données PT_x de Zeck et Knapp [Zec86] à 273,15 K, de Ma et Kohn [Ma64] à 298,15 K et de Schneider [Sch78] à 273,15 et 293,15 K. Les paramètres énergétiques du modèle NRTL [Ren68] (τ_{12} et τ_{21}) et le paramètre d'interaction binaire de la règle de mélange de WS [Won92] (k_{12}) ont été ajustés pour chacun de ces jeux de données isothermes. La fonction objectif utilisée porte sur la pression de bulle du mélange pour tous ces auteurs, mais également sur la composition d'éthane en phase vapeur pour les données d'Ohgaki *et al.* [Ohg76]. Après ajustement des paramètres pour une représentation optimale des données de la littérature, la valeur du paramètre d'interaction binaire de la règle de mélange de WS (k_{ij}) est modifiée manuellement afin d'ajuster la composition L_1 de l'EL₁L₂V calculée avec la composition L_1 des données PTL₁L₂ de Lam et Luks [Lam91]. L'évolution de chacun des paramètres avec la température est représentée en Figure 16 et les paramètres des droites de tendance dans le Tableau 13. Les valeurs des paramètres calculées par les relations linéaires, au lieu des coefficients spécifiquement ajustés pour représenter les données de chaque auteur, sont utilisées pour les modélisations présentées par la suite. Les représentations issues de ce profil thermodynamique présentent une déviation moyenne (ERM) de 9,8 % par rapport aux pressions de bulle de l'ensemble des données utilisées pour l'ajustement des paramètres, et de 0,1 % sur la composition de l'éthane en phase vapeur par comparaison avec les données d'Ohgaki *et al.* [Ohg76] seulement. Les deux modèles utilisés (prédictif et ajusté), présentent un ELLV, mais les compositions des phases liquides en équilibre, ne sont pas très bien décrites par l'un ou l'autre des modèles. Le modèle dont les paramètres sont ajustés représente plus fidèlement les données de la littérature que le modèle prédictif PSRK [Hol91].

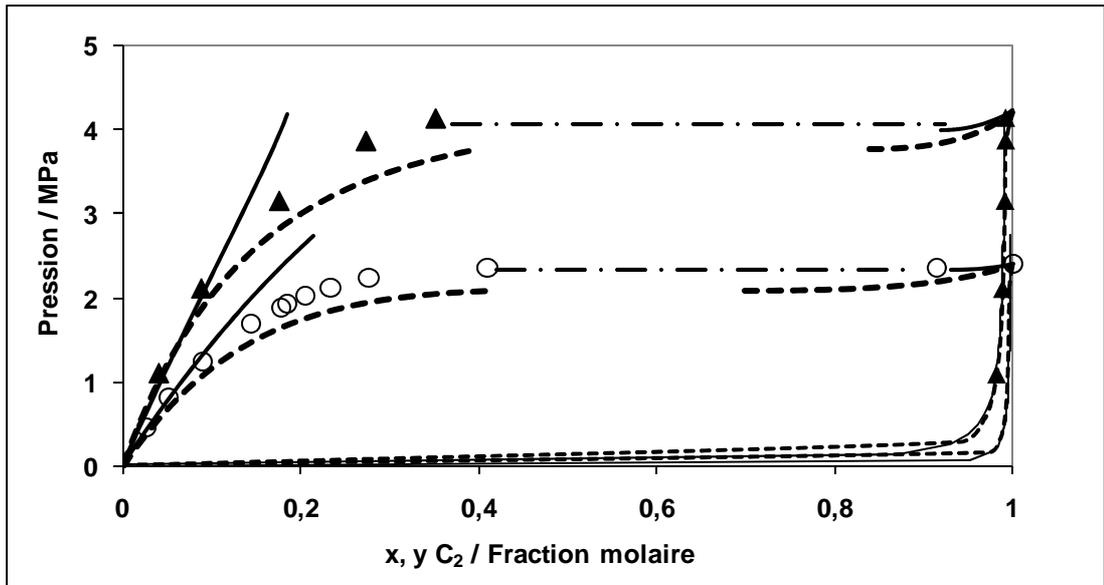


Figure 15 : ELV et ELLV du mélange éthane (C₂) – méthanol

(○) : données d'ELV de Zeck et Knapp [Zec86] à 273,15 K ; (▲) : données d'ELV d'Ohgaki et al. [Ohg76] à 298,15 K ; -•- : ELLV de Lam et Luks [Lam91] à 273,15 et 298,15 K ; — : prédictions des ELV via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : représentation des ELV via le modèle ajusté

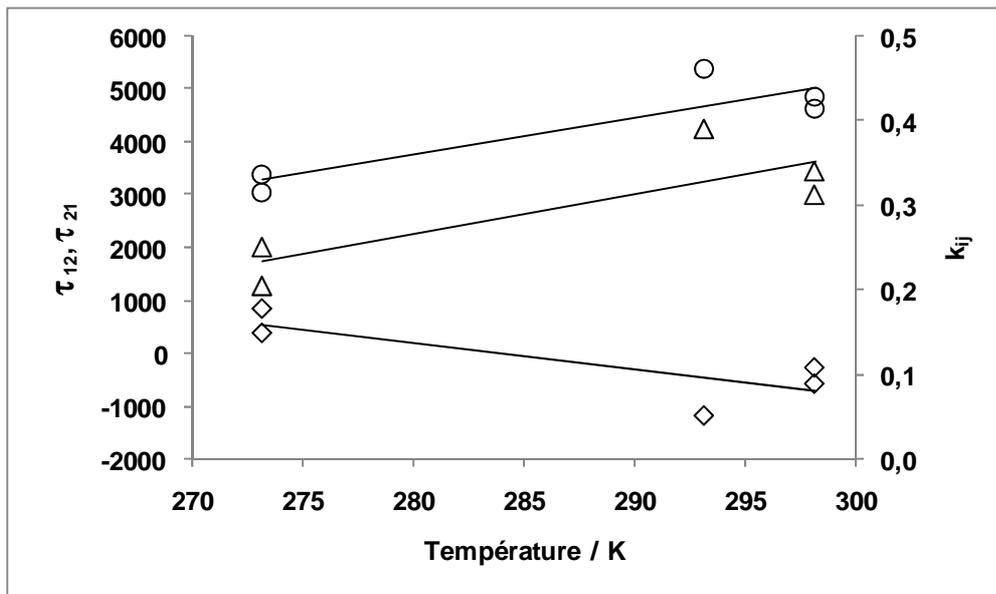


Figure 16 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELLV du mélange éthane (1) – méthanol (2)

les paramètres sont ajustés sur les données d'Ohgaki et al. [Ohg76] à 298,15 K, de Zeck et Knapp [Zec86] à 273,15 K, de Ma et Kohn [Ma64] à 298,15 K et de Schneider [Sch78] à 273,15 et 293,15 K les valeurs issues des droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur les données de chaque auteur (voir Tableau 13)

2.2.2) ELV du mélange binaire propane - méthanol (C₃ - MeOH)

Plusieurs auteurs présentent des données d'ELV du mélange binaire propane - méthanol sur un large domaine de températures, de 220 à 475 K. La liste des auteurs, qui présente des données comprises entre 313 et 394 K est répertoriée dans le Tableau 10.

Auteur	Nombre de points	T / K	Domaine de pressions / MPa	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Sch78]	7	313,15	0,03 - 1,38	ELV	PTx	1978
[Gal86]	13	313,1	0,35 - 1,38	ELV	PTxy	1986
	10	343,1	0,42 - 2,55	ELV	PTxy	1986
	8	373,1	0,88 - 0,65	ELV	PTxy	1986
[Leu92]	13	310,7	0,03 - 1,35	ELV	PTxy	1992
	11	352,2	0,18 - 3,18	ELV	PTxy	1992
	10	393	0,64 - 5,81	ELV	PTxy	1992

Tableau 10 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire propane - méthanol

Les données de Galivel-Solastiouk *et al.* [Gal86] à 313,1 K et de Leu *et al.* [Leu92] à 352,2 et 393 K montrent que le mélange propane - méthanol présente un azéotrope à pression maximale jusqu'à la température critique du propane (voir Figure 18), à partir de laquelle il laisse place au point critique du mélange. Les prédictions établies à partir du modèle PSRK [Hol91] sont présentées dans la Figure 18 et présentent un écart relatif moyen (ERM) de 8,6 % sur la pression et de 2,2 % sur la composition du propane en phase vapeur par comparaison avec les données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL. Ces déviations sont principalement dues à la mauvaise description du comportement du fluide aux plus hautes températures. La Figure 18 indique aussi les représentations établies à partir du modèle PR-MC-WS-NRTL dont les paramètres sont ajustés à partir des données de Galivel-Solastiouk *et al.* [Gal86] à 313,1, 343,1 et 373,1 K, de Leu *et al.* [Leu92] à 352,2 et 393 K, et de données présentées dans ce travail à 313,2 K {voir CHAPITRE IV ; IV.4.1}. Les paramètres énergétiques du modèle NRTL [Ren68] (τ_{12} et τ_{21}) et le paramètre d'interaction binaire de la règle de mélange de WS [Won92] (k_{12}) sont ajustés pour chaque ensemble de données isothermes, permettant de corréliser ces différents paramètres avec la température (voir Figure 17 et Tableau 13). La fonction objectif utilisée porte à la fois sur la pression de bulle et la composition de la phase vapeur. Le traitement des données de Leu *et al.* [Leu92] par le modèle PR-MC-WS-NRTL prédit un ELLV. Pour obtenir une représentation correcte de l'équilibre, à savoir un ELV (sans formation d'un ELLV), le paramètre d'interaction binaire

devrait être modifié, cependant l'utilisation de la relation linéaire sous estime la valeur du k_{ij} optimisé sur les données de Leu *et al.* [Leu92], et évite l'apparition d'une séparation liquide - liquide dans les calculs. L'utilisation du modèle ajusté conduit à une déviation moyenne sur l'ensemble des données utilisées pour ajuster les paramètres de 2,5 % sur la pression et de 1,2 % sur la composition de propane en phase vapeur. Le modèle dont les paramètres sont ajustés, représente plus fidèlement les données expérimentales que le modèle PSRK [Hol91]. On peut penser que le modèle ajusté, qui représente correctement l'équilibre thermodynamique de ce système (pas de démixtion liquide - liquide), soit plus réaliste pour extrapoler les équilibres entre phases pour de faibles compositions en méthanol.

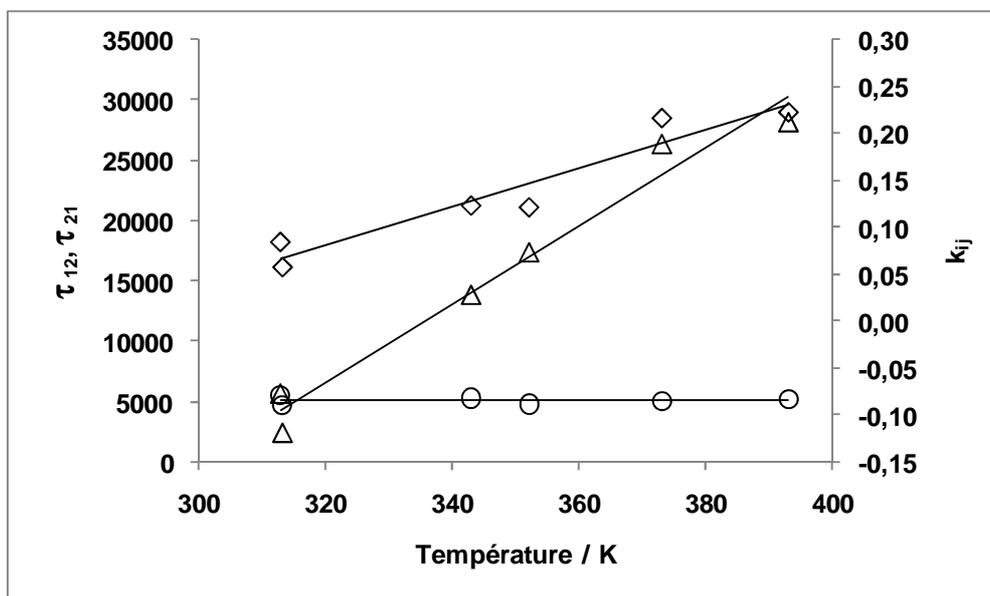


Figure 17 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) – méthanol (2)
 les paramètres sont ajustés sur les données de Galivel-Solastiouk *et al.* [Gal86] à 313,1, 343,1 et 373,1 K, de Leu *et al.* [Leu92] à 352,2 et 393 K, et des données présentées dans ce travail à 313,01 K
 les valeurs issues des droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur les données de chaque auteur (voir Tableau 13)

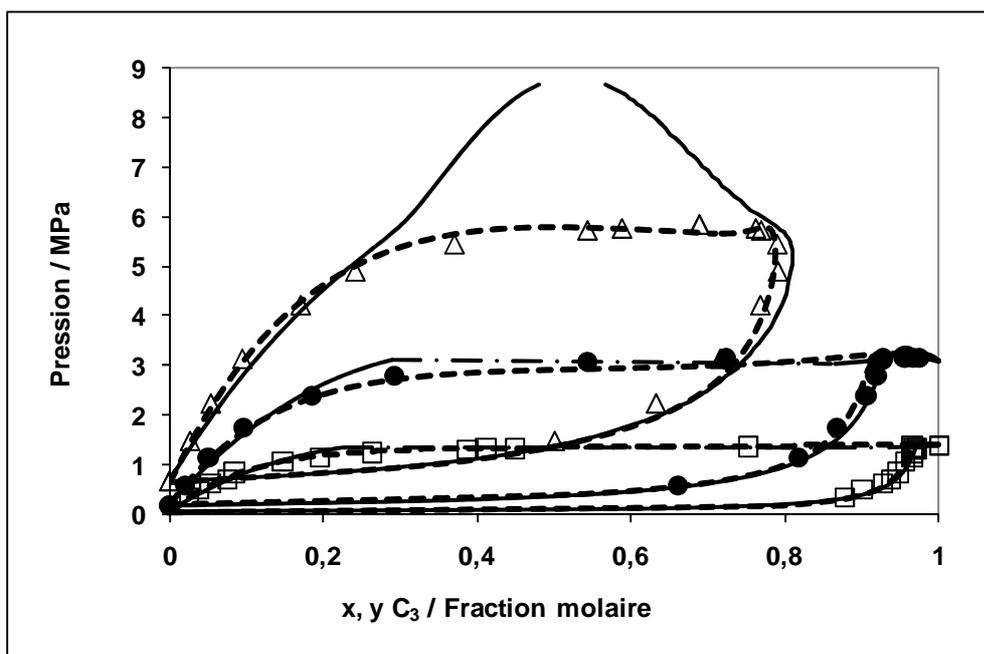


Figure 18 : ELV du mélange propane (C_3) - méthanol

(□) : données de Galivel-Solastiouk *et al.* [Gal86] à 313,1 K ; (● ; △) : données de Leu *et al.* [Leu92] à 352,2 et 393 K respectivement ; — : prédictions des ELV via le modèle PSRK [Hol91] ; - ● - : ELLV prédit via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : représentations des ELV via le modèle ajusté

2.2.3) ELV du mélange binaire n-butane - méthanol (C_4 - MeOH)

Quelques auteurs présentent des données d'ELV du mélange binaire n-butane - méthanol sur l'ensemble des compositions et pour un important domaine de températures, de 323 à 470 K. La liste des auteurs est fournie dans le Tableau 11.

Auteur	Nombre de points	Paramètre constant	Domaines de pressions / MPa et de températures / K	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Pet55]	5	$y_1 = 0,75$	0,2-3,5 MPa; 322-410 K	ELV	PTy	1955
	5	$x_1 = 0,75$	0,5-3,5 MPa; 322-410 K	ELV	PTx	1955
	5	$y_1 = 0,5$	0,1-2,1 MPa; 322-410 K	ELV	PTy	1955
	5	$x_1 = 0,5$	0,5-3,5 MPa; 322-410 K	ELV	PTx	1955
	5	$y_1 = 0,25$	0,17-1,4 MPa; 344-410 K	ELV	PTy	1955
	5	$x_1 = 0,25$	0,5-3,5 MPa; 322-410 K	ELV	PTx	1955
[Leu89]	11	323,15 K	0,04-0,5 MPa	ELV	PTxy	1989
	11	373,15 K	0,3-1,5 MPa	ELV	PTxy	1989
[Leu92]	7	469,9 K	3,7-6,9 MPa	ELV	PTxy	1992

Tableau 11 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire n-butane - méthanol

Les données de Leu *et al.* [Leu89] à 323,15 et à 469,9 K [Leu92] indiquent que ce système présente un azéotrope à pression maximale (voir Figure 19). Le modèle PSRK

[Hol91] prédit un ELLV pour les températures inférieures à la température critique du n-butane, qui n'est pas indiqué par les différents auteurs, et ce, même à 273,15 K. Les données, bien qu'établies sur un large domaine de températures sont plus rares aux alentours de la température critique du n-butane. Une partie de notre étude porte sur la génération de nouvelles données d'ELV de ce mélange binaire pour des températures proches de la température critique du n-butane {voir CHAPITRE IV ; IV.4.2}. Les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL sont ajustés sur les nouvelles données, présentées dans ce document. Une étude plus spécifique des paramètres d'interaction du modèle PR-MC-WS-NRTL, pour ce système binaire permet de mettre en avant le fait que les paramètres présentent deux évolutions distinctes avec la température (voir Figure 20 et Tableau 13). En effet, à partir de la température critique du mélange, une discontinuité des paramètres d'interaction est observée, et deux évolutions linéaires distinctes sont visualisées. Une attention plus particulière de l'évolution des paramètres d'interaction, et notamment de l'ajustement du paramètre non randomness est apportée lors de la partie dédiée à l'étude de ces nouvelles données {voir CHAPITRE IV ; IV.4.2}. Les paramètres énergétiques du modèle NRTL **[Ren68]** (τ_{12} et τ_{21}) et le paramètre d'interaction binaire de la règle de mélange de WS **[Won92]** (k_{12}) sont ajustés pour chaque jeu de données isothermes, à 323,22, 373,19, 403,13, 423,09, 433,16 et 443,19 K. La fonction objectif utilisée porte à la fois sur la pression de bulle et la composition de n-butane en phase vapeur. La valeur du paramètre d'interaction binaire de la règle de mélange de WS **[Won92]** (k_{ij}) est modifiée manuellement pour les quatre isothermes inférieures à la température critique du C₄, jusqu'à obtenir la valeur limite qui permet d'éviter le calcul d'un ELLV (diminution moyenne de la valeur du k_{ij} de 0,0066). Bien que ces modifications augmentent les ERM entre les représentations issues du modèle et les données, elles permettent une représentation correcte des équilibres entre phases, en évitant le calcul d'un ELLV. Les valeurs des paramètres issues des deux droites de tendances, pour chacun des domaines de température, sont utilisées pour les calculs avec le modèle ajusté. L'écart relatif moyen obtenu entre les représentations issues du modèle ajusté et les données expérimentales est de 4,0 % au niveau de la pression et de 5,3 % pour la composition du n-butane en phase vapeur. Les représentations issues du modèle PSRK **[Hol91]**, présentent un ERM de 4,3 % sur la pression et de 4,4 % sur la composition du n-butane en phase vapeur par comparaison avec les nouvelles données expérimentales présentées dans ce document et utilisées pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL. Pour la première fois nous constatons une représentation équivalente, au niveau des ERM, des ELV des systèmes

binaires hydrocarbure - méthanol via les deux modèles. Néanmoins, le modèle prédictif, quant à lui, ne représente pas le correct équilibre entre phases, et prédit une fausse démixtion liquide - liquide.

La représentation par le modèle PR-MC-WS-NRTL, des données de Leu *et al.* [Leu92] à 469,9 K, dans la Figure 19, n'utilise pas les paramètres issus des droites de tendance, mais ont été spécifiquement ajustés sur les données expérimentales : La valeur du paramètre non randomness du modèle NRTL est fixée à 0,3, et la valeur des paramètres ajustés est de $1,95 \cdot 10^4$ pour τ_{12} , de 5430 pour τ_{21} et de 0,20 pour le k_{ij} .

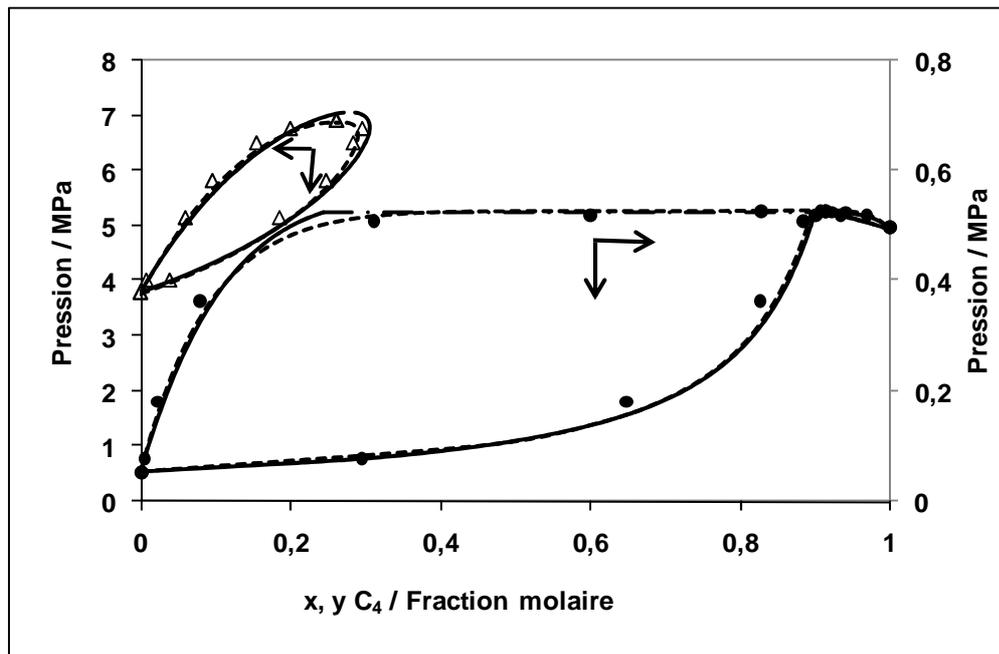


Figure 19 : ELV du mélange n-butane (C₄) - méthanol

(● ; △) : données de Leu *et al.* à 323,15 K [Leu89] et à 469,9 K [Leu92] respectivement ; — : ELV prédit via le modèle PSRK [Hol91] ; - ● - : ELLV prédit via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : représentations des ELV via le modèle ajusté

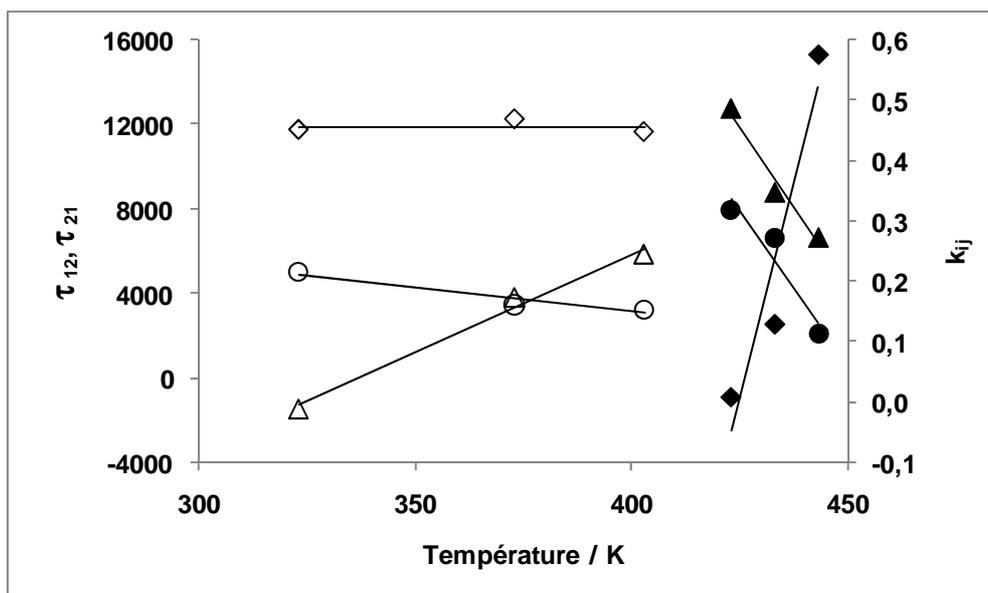


Figure 20 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond \blacklozenge) et τ_{21} (\circ \bullet) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle \blacktriangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-butane (1) – méthanol (2)

les paramètres sont ajustés sur les données présentées dans ce travail de 323 à 403 et de 423 à 443 K
 les valeurs issues des droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur les données (voir Tableau 13)

2.2.4) ELV du mélange binaire n-pentane - méthanol (C₅ - MeOH)

Plusieurs auteurs présentent des données d'ELV pour le mélange n-pentane - méthanol pour l'ensemble des compositions et sur un domaine de températures de 303 à 422 K. Certains présentent des données isobares, et d'autres des données isothermes. L'ensemble des données sont présentées dans le Tableau 12, mais seules les données isothermes sont traitées.

Auteur	Nombre de points	Paramètre constant	Domaines de pressions / MPa et de températures / K	Type d'équilibre	Type de données	Année
[Ten63]	22	0,10 MPa	303,23-335,37 K	ELV	PTxy	1963
[Bud75]	13	0,10 MPa	303,2-337,85 K	ELV	PTxy	1975
[Wil87]	11	372,7 K	0,34-0,85 MPa	ELV	PTxy	1987
	11	397,7 K	0,72-1,51 MPa	ELV	PTxy	1987
	11	422,6 K	1,37-2,52 MPa	ELV	PTxy	1987
[Tho91]	24	303,15 K	0,02-0,10 MPa	ELV	PTxy	1991
[Bla96]	22	0,14 MPa	312,08-344,15 K	ELV	PTxy	1996

Tableau 12 : Données d'ELV recensées pour le mélange binaire n-pentane - méthanol

Les données de Wilsak *et al.* [Wil87] indiquent que le mélange n-pentane - méthanol forme un azéotrope à pression maximale (voir Figure 21), comme c'est le cas avec la plupart des autres hydrocarbures. Les représentations issues du modèle PSRK [Hol91] conduisent à un ERM de 2,8 % sur la pression et de 3,5 % sur la composition du n-pentane en phase vapeur, par comparaison aux données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL. La fonction objectif utilisée lors de l'ajustement des paramètres porte à la fois sur la pression de bulle et la composition de la phase vapeur pour les données de Wilsak *et al.* [Wil87] à 372,7, 397,7 et 422,6 K, et sur la pression de bulle seule pour les données de Thomas *et al.* [Tho91] à 303,15 K. Les représentations issues du modèle ajusté présentent un écart relatif moyen de 5,2 % sur la pression et de 4,5 % sur la composition de n-pentane en phase vapeur par comparaison avec les données utilisées pour ajuster les paramètres. Le modèle PSRK [Hol91] représente mieux l'ELV du système binaire n-pentane - méthanol pour les quatre jeux de données de la littérature. L'évolution des paramètres d'interactions du modèle ajusté (voir Figure 22 et Tableau 13) présente une incohérence pour la température de 372,7 K, néanmoins puisque peu d'isothermes sont disponibles, tous les paramètres sont pris en compte pour établir la relation linéaire de l'évolution des paramètres pour ce système. De ce fait, l'utilisation des valeurs des paramètres issues des courbes de tendance au lieu des valeurs optimales établies lors des ajustements sur chaque jeu de données entraîne d'importantes dégradations lors des comparaisons entre les données et les représentations. La Figure 23, met en évidence la dégradation de la représentation des données à 422,6 K en utilisant les paramètres issues des droites de tendance plutôt que les valeurs optimales. Néanmoins, les valeurs des paramètres utilisés par la suite sont issus des droites de tendance afin d'avoir une représentation homogène du système par le modèle sur la plage de températures que l'on souhaite étudier. De plus, un ajustement équivalent que pour le modèle PR-MC-WS-NRTL a été réalisé avec l'équation d'état de Soave et Redlich Kwong [Soa72] et semble indiquer que cette dernière est plus adaptée pour représenter ce système.

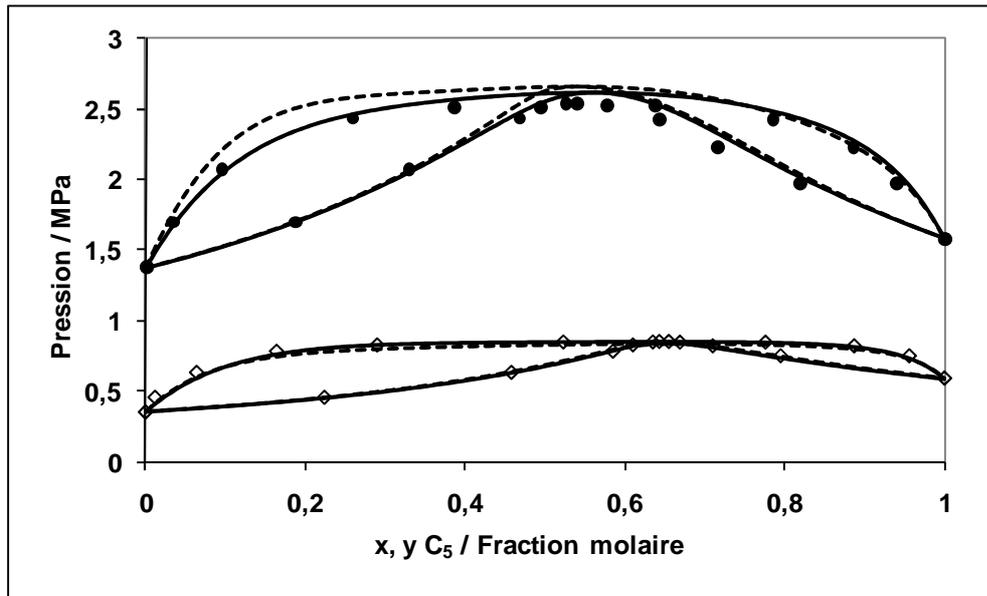


Figure 21 : ELV du mélange n-pentane (C₅) – méthanol

(◇ ; ●) données de Wilsak *et al.* [Wil87] à 372,7 K et à 422,6 K respectivement ; — : prédictions des ELV via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : représentations des ELV via le modèle ajusté

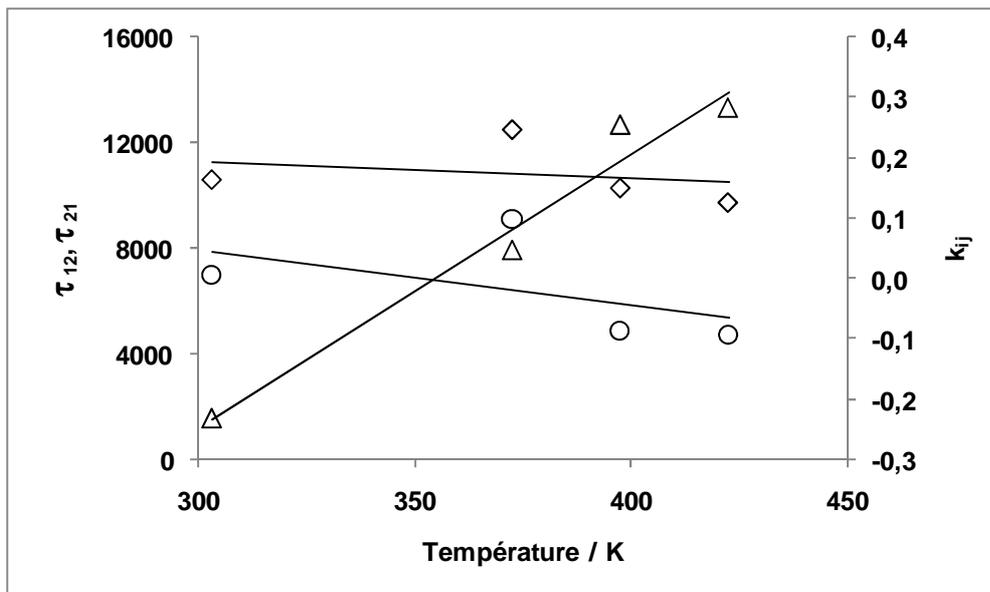


Figure 22 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-pentane (1) – méthanol (2)

les paramètres sont ajustés sur les données de Wilsak *et al.* [Wil87] à 372,7, 397,7 et 422,6 K, et de Thomas *et al.* [Tho91] à 303,15 K

les valeurs issues des droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur chaque jeu de données isothermes (voir Tableau 13)

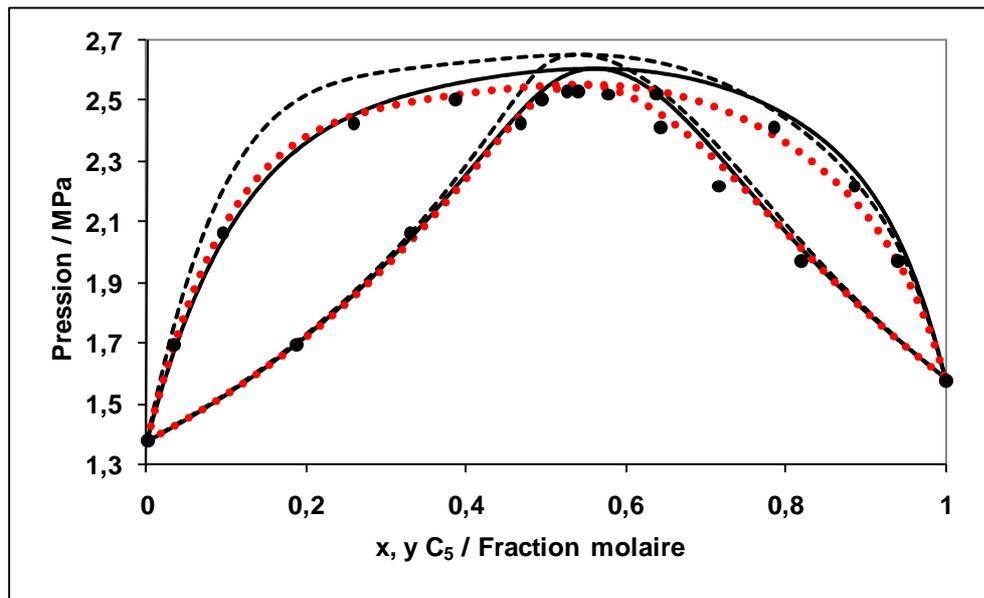


Figure 23 : ELV du mélange n-pentane (C_5) - méthanol à 422,6 K

● : données de Wilsak *et al.* [Wil87] à 422,6 K ; — : prédiction des ELV via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : représentation des ELV via le modèle ajusté avec les valeurs des paramètres issues des droites de tendance ; ●●● : représentation des ELV via le modèle ajusté avec les valeurs des paramètres optimaux

2.2.5) ELV du mélange binaire n-heptane - méthanol (C_7 - MeOH)

Hongo *et al.* [Hon94] et Kammerer *et al.* [Kam00] présentent des données PTxy isothermes du mélange binaire n-heptane - méthanol pour l'ensemble des compositions à 298,15 et 313,15 K, alors que de Loos *et al.* [Loo88] présentent les pressions de bulle à neuf compositions différentes dans un domaine de températures de 417 à 530 K et des pressions jusqu'à 7 MPa. La Figure 24, présente les données d'ELV de Kammerer *et al.* [Kam00] à 313,15 K, ainsi que les pressions de bulle à différentes compositions de de Loos *et al.* [Loo88] à une température proche de 450 K. D'après les données de Kammerer *et al.* [Kam00], on observe que le mélange n-heptane - méthanol forme un hétéro-azéotrope à 313,15 K.

La prédiction issue du modèle PSRK [Hol91] présente un écart relatif moyen de 7,5 % sur la pression et de 12 % sur la composition du n-heptane en phase vapeur, par comparaison aux données utilisées pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL. La fonction objectif utilisée lors de cet ajustement (voir Figure 25 et Tableau 13), porte à la fois sur la pression de bulle et la composition de n-heptane en phase vapeur pour les données de Hongo *et al.* [Hon94], et de Kammerer *et al.* [Kam00] à 298,15 et 313,15 K, et porte seulement sur la pression de bulle du mélange pour l'ajustement par rapport aux données de de Loos *et al.* [Loo88] à une température proche de 450 K. La représentation issue du modèle ajusté

présente une déviation moyenne sur l'ensemble des données de 1,8 % sur la pression et de 2,9 % sur la composition de n-heptane en phase vapeur. Malgré des écarts supérieurs observés lors des comparaisons des représentations issues des deux modèles avec les données de la littérature pour le modèle PSRK [Hol91], d'après la Figure 24, ce dernier modèle paraît mieux représenter l'allure de l'ELV du système binaire n-heptane - méthanol que le modèle ajusté, notamment à haute température. Les données de de Loos *et al.* [Loo88] présentées dans cette figure, ont été établies sur le domaine de température de 448,2 à 452,8 K, ce qui peut expliquer que visuellement on ne puisse pas apprécier effectivement la qualité des représentations issues des différents modèles.

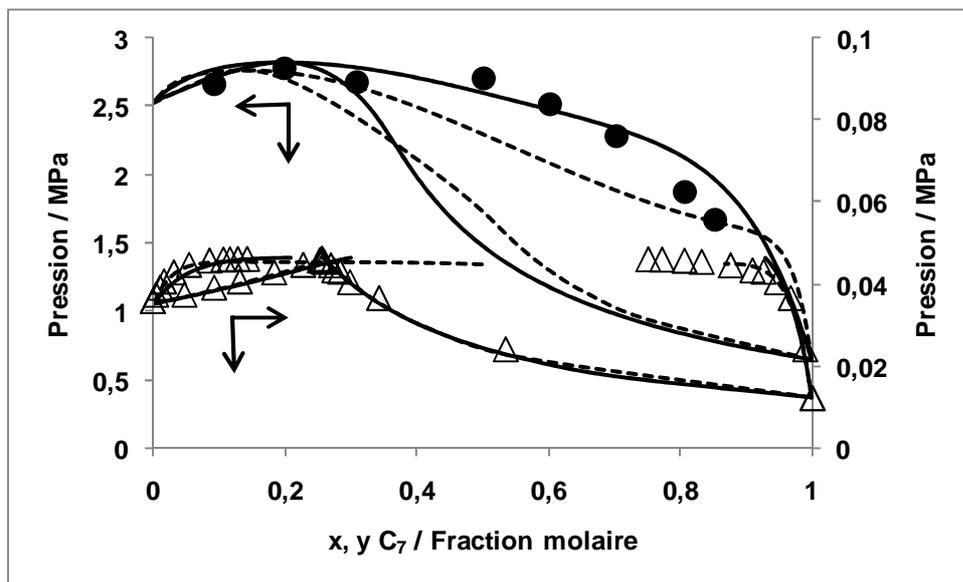


Figure 24 : ELV du mélange n-heptane (C_7) - méthanol

(Δ) : données de Kammerer *et al.* [Kam00] à 313,15 K ; (\bullet) : données de de Loos *et al.* [Loo88] à une température proche de 450 K ; — : prédictions des ELV via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : représentations des ELV via le modèle ajusté

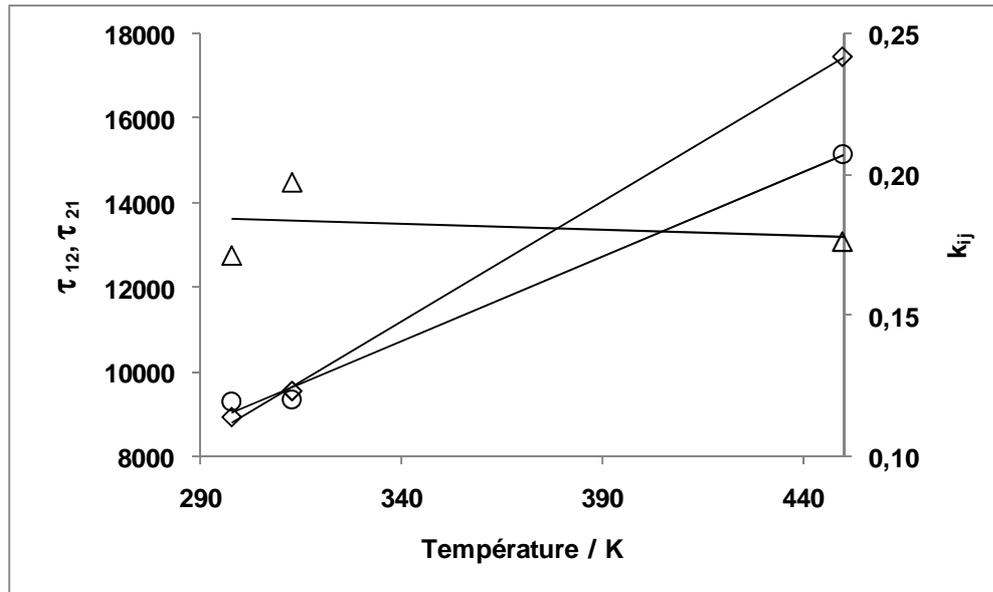


Figure 25 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-heptane (1) - méthanol (2)
 les paramètres sont ajustés sur les données de Hongo *et al.* [Hon94] et de Kammerer *et al.* [Kam00] à 298,15 et 313,15 K, et de de Loos *et al.* [Loo88] à une température proche de 450 K
 les valeurs issues des droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur chaque jeu de données isothermes (voir Tableau 13)

2.2.6) Valeurs des paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL

Les valeurs des paramètres d'interaction binaire utilisées par le modèle PR-MC-WS-NRTL lors des comparaisons avec les données de la littérature et lors des extrapolations sont issues des droites de tendance dont les coefficients sont présentés dans le Tableau 13 pour les systèmes binaires "hydrocarbure - méthanol", et dans le Tableau 14 pour les systèmes "hydrocarbure - hydrocarbure" :

	domaine de T / K	τ_{12}		τ_{21}		k_{ij}	
		A*T	B	A*T	B	A*T	B
C₂-MeOH	273 - 298	-50	14150	70	-15758	0,0047	-1,05
C₃-MeOH	313 - 393	159	-32768	0	5119	0,0042	-1,40
C₄-MeOH	323 - 403	0	11936	-23	12331	0,0032	-1,05
C₄-MeOH	423 - 450	808	-344311	-290	131357	-0,0106	4,96
C₅-MeOH	303 - 422	-6	13209	-20	14021	0,0045	-1,61
C₇-MeOH	313 - 450	40	-2827	57	-8088	0,0000	0,20

Tableau 13 : Coefficients des droites de tendances utilisées pour représenter les valeurs des paramètres d'interaction binaire utilisés par notre modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter les systèmes binaires "hydrocarbure - méthanol"

	domaine de T / K	τ_{12}		τ_{21}		k_{ij}	
		A*T	B	A*T	B	A*T	B
C₃-C₄	353 - 403	-47	20206	54	-22969	-0,0016	0,70
C₃-C₅	344 - 410	-73	30424	106	-43347	-0,0044	1,96
C₃-C₇	353 - 433	13	-6632	-221	95069	0,0006	0,04
C₄-C₅	358 - 454	0	240	0	1292	0,0001	-0,13
C₄-C₇	355 - 538	0	-884	0	291	0,0005	-0,04
C₅-C₇	403 - 509	-6	4298	-19	7118	0,0021	-0,85

Tableau 14 : Coefficients des droites de tendances utilisées pour représenter les valeurs des paramètres d'interaction binaire utilisés par notre modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter les systèmes binaires "hydrocarbure - hydrocarbure"

Les données de la littérature utilisées pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL sont comparées aux représentations issues du modèle prédictif et du modèle PR-MC-WS-NRTL. Les valeurs des paramètres utilisés par le modèle ajusté sont issues des droites de tendance. Les écarts relatifs moyens observés pour les mélanges binaires "hydrocarbure - méthanol" sont présentés dans le Tableau 15. Les écarts relatifs moyens observés pour les mélanges binaires "hydrocarbure - hydrocarbure" sont présentés dans le Tableau 16.

	domaine de T / K	PR-MC-WS-NRTL		PSRK	
		P / %	y _{HC} / %	P / %	y _{HC} / %
C₂-MeOH	273 - 298	9,8	0,1		1,0
C₃-MeOH	313 - 393	2,5	1,2	8,6	2,2
C₄-MeOH	323 - 403	2,5	2,4	3,1	2,8
C₄-MeOH	423 - 450	6,5	6,8	5,2	8,3
C₅-MeOH	303 - 422	5,2	4,5	2,8	3,5
C₇-MeOH	313 - 450	1,8	2,9	7,5	12

Tableau 15 : Écarts relatifs moyens observés entre les représentations issues des modèles et les données de la littérature utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL pour les systèmes binaires "hydrocarbure - méthanol"

	domaine de T / K	PR-MC-WS-NRTL		PSRK	
		P / %	y _{HC} / %	P / %	y _{HC} / %
C₃-C₄	353 - 403	0,8	1,2	0,4	2,0
C₃-C₅	344 - 410	3,5	2,9	2,9	1,7
C₃-C₇	353 - 433	2,4	1,6	1,3	0,8
C₄-C₅	358 - 454	0,4		1,2	
C₄-C₇	355 - 538	2,1	2,3	0,9	1,4
C₅-C₇	403 - 509	1,4	1,5	0,7	2,5

Tableau 16 : Ecarts relatifs moyens observés entre les représentations issues des modèles et les données de la littérature utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction binaire du modèle PR-MC-WS-NRTL pour les systèmes binaires "hydrocarbure - hydrocarbure"

2.3) Prédiction du comportement des mélanges hydrocarbure (s) - méthanol à haute température et faible composition en méthanol

Dans cette partie, on souhaite prédire l'ELV dans la zone des faibles quantités de méthanol, aux conditions, qui permettent de simuler les conditions rencontrées au sein des unités de déséthanisation et de dépropanisation { voir CHAPITRE I ; I.1.2}.

Notre but est de comparer les prédictions issues des deux modèles (l'un prédictif et l'autre avec des paramètres ajustés sur des données expérimentales) afin d'estimer leurs capacités pour extrapoler les ELV dans les domaines de forte dilution.

Le modèle ajusté représente globalement mieux les données d'équilibres entre phases des mélanges binaires "hydrocarbure - méthanol" aux températures étudiées, notamment avec les hydrocarbures les plus légers. On s'attend alors à ce que le modèle ajusté soit plus à même

que le modèle prédictif à représenter les équilibres entre phases pour de faibles compositions de méthanol, au moins pour les mélanges binaires avec l'éthane et le propane.

Les paramètres d'interactions utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter les ELV des mélanges "hydrocarbure - hydrocarbure" sont ajustés sur des données de la littérature et sont présentés en annexe {voir AI.4}. Les données des mélanges d'hydrocarbures ont été traitées de la même manière que celles relatives aux mélanges "hydrocarbure - méthanol", et ont permis de déterminer les évolutions des paramètres d'interaction binaire. Les représentations obtenues en utilisant les paramètres déterminés à partir des droites de tendances issues de l'ajustement des paramètres sur les données de la littérature (voir Tableau 14), présentent un écart relatif moyen avec les données de la littérature sélectionnées de 1,7 % sur la pression de bulle et de 1,9 % sur la composition en phase vapeur de l'hydrocarbure le plus léger. Dans le même temps, les écarts établis en comparant les prédictions du modèle PSRK [Hol91] avec ces mêmes données, sont de 1,2 % sur la pression de bulle et de 1,7 % sur la composition en phase vapeur de l'hydrocarbure le plus léger (voir Tableau 16). A la vue des valeurs des écarts relatifs moyens, l'objectif est atteint : le modèle ajusté représente fidèlement les équilibres entre phases recensés par la littérature, à la fois pour les systèmes "hydrocarbure - méthanol" et "hydrocarbure - hydrocarbure". Pour représenter les équilibres entre phases des mélanges d'hydrocarbures, une règle de mélange plus simple aurait pu être utilisée (comme une règle de mélange quadratique), mais le même profil thermodynamique est utilisé pour représenter à la fois les ELV des mélanges "hydrocarbure - hydrocarbure" et "hydrocarbure - méthanol".

2.3.1) ELV du mélange C₂ - MeOH (tête de déséthaniseur)

Notre objectif est de prédire l'évolution du coefficient de partage du méthanol fortement dilué (de 10 à 1 000 ppm molaire) dans l'éthane. La représentation de chacun des modèles indique que la valeur du coefficient de partage du méthanol est constante aux températures que l'on souhaite étudier. Les pressions prédites par les deux modèles sont très proches, ce qui est normal, car la pression du système est très proche de la pression de vapeur de l'éthane pur. Les deux modèles prédisent que la valeur du coefficient de partage du méthanol est inférieure à l'unité et qu'elle augmente avec la température. Ce phénomène est attendu, car en s'approchant de la température critique de l'éthane (305,32 K [Rei87]), la valeur du coefficient de partage de chacun des composés, pour ce domaine de composition,

devrait tendre vers l'unité. Néanmoins, les estimations de la valeur du coefficient de partage du méthanol dévient d'un facteur 2 entre les deux prédictions. Déjà, les représentations données par chacun des modèles n'étaient pas semblables sur l'ensemble du diagramme de phase, mais l'écart est encore plus important dans le domaine dilué. D'après les prédictions, le méthanol devrait avoir tendance à se condenser et à redescendre avec la phase liquide en tête de déséthaneur. Le Tableau 17 présente les différentes prédictions issues des deux modèles, pour chaque température.

A la vue des écarts entre les deux prédictions, des mesures sont nécessaires afin de déterminer d'une part, quel modèle est le plus à même de prédire le comportement de ce mélange à dilution infinie, mais surtout de pouvoir déterminer, à l'erreur expérimentale près, les valeurs des coefficients de partage du méthanol à dilution infinie dans l'éthane pour des températures de 269 à 297 K.

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}
PSRK	269	2,17	0,24
	279	2,76	0,34
	297	4,11	0,60

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}
Modèle ajusté	269	2,16	0,04
	279	2,75	0,08
	297	4,10	0,29

Tableau 17 : Valeurs moyennes de la pression et du coefficient de partage du méthanol à faible teneur dans l'éthane prédites par le modèle PSRK [Hol91] et le modèle ajusté à différentes températures

2.3.2) ELV du mélange (C₃ - C₄ - C₅ - C₇) - MeOH ('mélange' 8 : pied de déséthaneur)

Notre objectif est de prédire l'évolution du coefficient de partage du méthanol fortement dilué (de 10 à 1 000 ppm molaire) dans un mélange d'hydrocarbures de fraction molaire en phase liquide de 0,66 en propane, de 0,18 en n-butane, de 0,12 en n-pentane et de 0,04 en n-heptane. La fraction molaire du méthanol en phase liquide évolue de 10 à 1 000 ppm. Lors des calculs, c'est la composition du majoritaire (C₃) qui compense l'évolution de la composition de méthanol ($x_{C_3} = 0,659$ lorsque $x_{MeOH} = 1\ 000$ ppm, et 0,66

lorsque l'on considère le mélange constitué seulement d'hydrocarbures). Pour ces compositions en hydrocarbures, le modèle PSRK [Hol91] prédit une température critique du mélange à partir de 385 K. Les simulations sont alors effectuées à 353, 366 et 384 K. Le modèle ajusté prédit quant à lui un ELV pour l'ensemble des températures étudiées. La valeur des différents coefficients de partage de chaque composé apparaît comme constante pour une évolution de la composition en méthanol de 10 à 1 000 ppm, et ce, à chaque température. Les pressions prédites par les deux modèles sont très proches. Pour les deux modèles, la valeur du coefficient de partage du méthanol, ainsi que les valeurs des volatilités relatives avec les hydrocarbures sont supérieures à l'unité et diminuent fortement avec la température pour tendre vers l'unité lorsque la température augmente. Bien que les tendances soient similaires, on observe que le modèle ajusté prédit des valeurs du coefficient de partage et de volatilités relatives du méthanol, et dans une moindre mesure pour la pression (à 366 K), bien supérieures au modèle PSRK [Hol91]. On peut remarquer aussi que les compositions des hydrocarbures en phase vapeur sont différentes selon le modèle utilisé. D'importants écarts sont observés, notamment pour les compositions de n-pentane ou de n-heptane. Par exemple à 353 K, le modèle ajusté prédit que le coefficient de partage du n-pentane (K_{C5}) est égal à 0,23, alors que le modèle prédictif l'estime à 0,32 ; de même le modèle ajusté prédit que K_{C7} est égal à 0,09, alors que le modèle prédictif l'estime à 0,05. Les prédictions des deux modèles estiment que le méthanol devrait avoir tendance à se vaporiser au niveau du rebouilleur du déséthaniseur, et à remonter avec la partie évaporée. Le Tableau 18 présente les différentes prédictions issues des deux modèles, pour chaque température.

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}	$\alpha_{MeOH-C3}$	$\alpha_{MeOH-C4}$	$\alpha_{MeOH-C5}$	$\alpha_{MeOH-C7}$
PSRK	353	2,11	1,8	1,4	2,9	5,8	21
	366	2,63	1,7	1,4	2,5	4,4	13
	384	3,46	1,5	1,3	2,0	2,9	6,2

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}	$\alpha_{MeOH-C3}$	$\alpha_{MeOH-C4}$	$\alpha_{MeOH-C5}$	$\alpha_{MeOH-C7}$
Modèle ajusté	353	2,12	2,2	1,6	3,8	9,4	41
	366	2,71	2,1	1,7	3,4	6,6	21
	384	4,07	1,6	1,4	2,0	2,6	4,4

Tableau 18 : Valeurs moyennes de la pression, du coefficient de partage du méthanol et des différentes valeurs de volatilités relatives du méthanol avec les hydrocarbures calculés lors de la prédiction de l'ELV pour de faibles teneurs de méthanol dans le mélange 8, par le modèle PSRK [Hol91] et le modèle ajusté, à différentes températures

2.3.3) ELV du mélange C₃ - MeOH (tête de dépropaniseur)

Notre objectif est de prédire l'évolution du coefficient de partage du méthanol fortement dilué (de 10 à 1 000 ppm molaire) dans le propane. Les représentations issues de chacun des modèles indiquent que la valeur du coefficient de partage du méthanol est constante à chaque température, pour le domaine compositionnel considéré. Les pressions prédites par les deux modèles sont semblables, et très proches de la tension de vapeur du propane. Pour les deux modèles, la valeur du coefficient de partage du méthanol est supérieure à l'unité. Ceci est dû à l'azéotrope à pression maximale qu'il forme avec le propane. Néanmoins, les estimations de la valeur du coefficient de partage du méthanol dévient d'un facteur 2 entre les deux prédictions. On peut aussi remarquer l'évolution inattendue de cette valeur. En effet, le modèle prédictif présente une augmentation de la valeur du coefficient de partage du méthanol avec la température. Cette prédiction va à l'encontre du comportement qui est attendu, à savoir qu'en s'approchant de la température critique du mélange, assimilable à la T_c du propane (369,83 K [Rei87]) pour notre domaine compositionnel, la valeur du coefficient de partage de chacun des composés tende vers l'unité. Dans le même temps, le modèle ajusté prédit une augmentation, puis une diminution de cette valeur avec la température. Les deux modèles indiqueraient que la valeur du coefficient de partage du méthanol augmenterait dans une certaine mesure avec la température. Des mesures dans ces conditions spécifiques permettront d'indiquer si les deux modèles ne montrent pas d'importantes difficultés à représenter le comportement à dilution infinie. Il est possible que la représentation de l'azéotrope à pression maximal, pour de faibles compositions en méthanol, perturbe les prédictions pour ce domaine plus dilué encore en méthanol. D'après les prédictions, le méthanol devrait avoir tendance à s'accumuler en tête du dépropaniseur. Le Tableau 19 présente les différentes prédictions issues des deux modèles, pour chaque température.

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}
PSRK	313	1,37	1,1
	331	2,04	1,2
	358	3,45	1,2

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}
Modèle ajusté	313	1,37	2,1
	331	2,04	3,1
	358	3,45	2,7

Tableau 19 : Valeurs moyennes de la pression et du coefficient de partage du méthanol à faible composition dans le propane prédites par le modèle PSRK [Hol91] et par le modèle ajusté à différentes températures

2.3.4) ELV du mélange ($C_4 - C_5 - C_7$) - MeOH (mélange 10 : pied de dépropaniseur)

Notre objectif est de prédire l'évolution du coefficient de partage du méthanol fortement dilué (de 10 à 1 000 ppm) dans un mélange d'hydrocarbures de fraction molaire en phase liquide, de 0,52 en n-butane, de 0,35 pour le n-pentane et de 0,13 en n-heptane. La composition du méthanol en phase liquide évolue de 10 à 1 000 ppm. Lors des calculs, c'est la composition du majoritaire (C_4) qui compense l'évolution de la composition de méthanol ($x_{C_4} = 0,519$ lorsque $x_{MeOH} = 1\ 000$ ppm, et 0,52 lorsque l'on considère le mélange constitué seulement d'hydrocarbures). Pour ces compositions en hydrocarbures, le modèle PSRK [Hol91] prédit une température critique du mélange à 443 K. Les simulations sont alors effectuées à 394, 416 et 442 K. Le modèle ajusté prédit quant à lui un ELV jusqu'à la température de 449 K. La valeur des différents coefficients de partage de chaque composé apparaît comme constante pour une évolution de la composition en méthanol de 10 à 1 000 ppm, et ce, à chaque température. Les pressions prédites par les deux modèles sont très proches, et c'est la première fois que les deux modèles sont également en accord sur les valeurs des coefficients de partage et du coup sur les valeurs des volatilités relatives. Le modèle ajusté prédit tout de même des valeurs du coefficient de partage du méthanol légèrement inférieures à celles prédites par le modèle prédictif [Hol91]. Les représentations montrent que la valeur du coefficient de partage du méthanol, ainsi que la valeur de sa volatilité relative avec les hydrocarbures sont supérieures à l'unité, et qu'elles diminuent fortement avec la température. D'après les prédictions, le méthanol devrait avoir tendance à se vaporiser au niveau du rebouilleur du dépropaniseur, et à remonter avec la partie évaporée. Le

Tableau 20 présente les différentes prédictions issues des deux modèles, pour chaque température.

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}	$\alpha_{\text{MeOH-C4}}$	$\alpha_{\text{MeOH-C5}}$	$\alpha_{\text{MeOH-C7}}$
PSRK	394	1,43	4,6	3,3	6,2	20,0
	416	2,06	3,8	2,9	4,8	11,9
	442	3,01	2,5	2,1	2,9	5,1

	T / K	P / MPa	K_{MeOH}	$\alpha_{\text{MeOH-C4}}$	$\alpha_{\text{MeOH-C5}}$	$\alpha_{\text{MeOH-C7}}$
Modèle ajusté	394	1,43	4,6	3,4	6,0	19,1
	416	2,06	3,6	2,8	4,3	10,6
	442	3,01	2,3	1,9	2,5	4,2
	449	3,29	1,9	1,6	2,0	2,9

Tableau 20 : Valeurs moyennes de la pression, du coefficient de partage du méthanol et des différentes valeurs de volatilités relatives du méthanol avec les hydrocarbures calculés lors de la prédiction de l'ELV pour de faibles teneurs de méthanol dans le mélange 10, par le modèle PSRK [Hol91] et le modèle ajusté, à différentes températures

2.4) Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de présenter les nombreuses données existantes qui décrivent les ELV, ELLV et ESLV de mélanges azote - hydrocarbure (s), hydrocarbure - hydrocarbure et hydrocarbure - méthanol dans les domaines de températures que nous souhaitons étudier. Les différents auteurs présentent des données sur l'ensemble du domaine compositionnel, mais pas dans les conditions spécifiques de notre étude. En fait, seul Neumann et Mann [Neu70], qui présentent des données de limite de solubilité (ESLV) du méthanol dans le méthane liquide à basses températures, ont apporté des résultats pour de très faibles teneurs en méthanol.

Les données de la littérature mettent en avant que les systèmes binaires hydrocarbure - méthanol sont fortement non idéaux : l'éthane forme un ELLV avec le méthanol et les hydrocarbures ayant un nombre d'atomes de carbone de 3 à 7 forment un azéotrope à pression maximale. On peut également noter que la composition molaire de l'azéotrope (en méthanol) augmente avec le nombre d'atomes de carbone pour les systèmes hydrocarbure - méthanol. Ainsi plus le nombre de carbones de l'hydrocarbure est important, plus la composition de l'azéotrope formé est riche en méthanol (voir Figure 26).

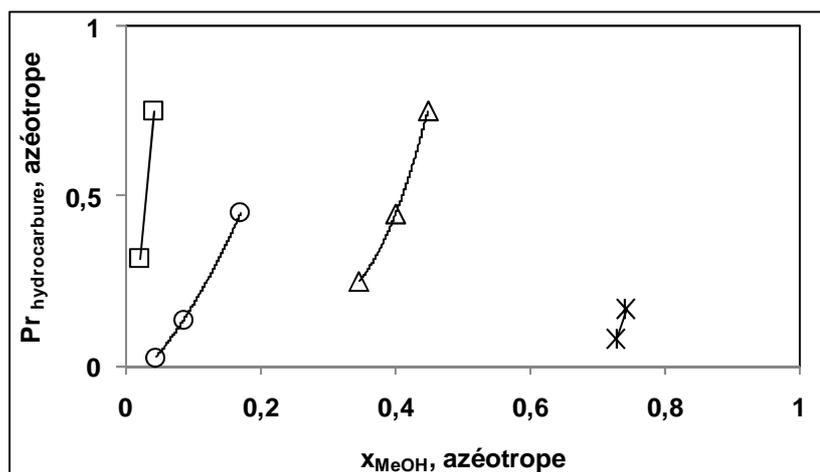


Figure 26 : Valeurs de la composition de l'azéotrope et de sa pression réduite par rapport à la pression critique de l'hydrocarbure considéré pour différents mélanges binaires hydrocarbure - méthanol (MeOH) (□) : avec le propane (C₃), d'après Leu *et al.* [Leu92] à 310,7 et 352,2 K ; (○) : avec le n-butane (C₄), d'après Leu *et al.* [Leu92] à 273,15, 323,2 et 372,5 K ; (△) : avec le n-pentane (C₅), d'après Wilsak *et al.* [Wil87] à 372,7, 397,7 et 422,6 K ; (*) : avec le n-heptane (C₇), d'après Hongo *et al.* [Hon94] à 298,15 K et Kammerer *et al.* [Kam00] à 313,15 K

Des données de la littérature sont comparées à un modèle prédictif PSRK [Hol91], et servent à corréliser l'évolution avec la température des paramètres d'interaction binaire d'un modèle basé sur l'équation d'état de PR [Pen76] (PR-MC-WS-NRTL). Les deux modèles représentent correctement les données, toutefois le modèle dont les paramètres d'interaction ont été ajustés représente mieux les ELV hydrocarbure - méthanol, notamment pour les mélanges avec des hydrocarbures ayant un faible nombre d'atomes de carbone. Les écarts relatifs moyens obtenus en comparant les données sélectionnées et les représentations issues du modèle prédictif sont de 5,4 % sur la pression et de 5,8 % sur la composition en phase vapeur de l'hydrocarbure pour l'ensemble des systèmes "hydrocarbure - méthanol" étudiés (le mélange avec l'éthane n'est pas pris en compte). La même comparaison avec les représentations issues du modèle ajusté indiquent un écart relatif moyen de 3,7 % sur la pression et de 3,6 % sur la composition en phase vapeur de l'hydrocarbure (sans prendre en compte l'éthane également).

Les écarts obtenus entre les données et les représentations issues des mélanges binaires "hydrocarbure - hydrocarbure" sont de 1,2 % sur la pression et de 1,7 % sur la composition en phase vapeur de l'hydrocarbure le plus léger pour le modèle PSRK [Hol91] et de 1,7 % sur la pression et de 1,9 % sur la composition en phase vapeur de l'hydrocarbure le plus léger pour le modèle ajusté. Les deux modèles représentent mieux les données d'ELV "hydrocarbure - hydrocarbure" que les données d'ELV "hydrocarbure - méthanol". Dans l'ensemble, le modèle ajusté sur les données de la littérature, bien qu'utilisant une relation linéaire pour

rendre compte de l'évolution des paramètres sur l'ensemble du domaine de température étudié (au lieu des paramètres optimisés pour chaque jeu de données), représente mieux les données que le modèle prédictif. Hormis pour le système éthane - méthanol (pour lequel les écarts de pressions sont considérables, car la composition des ELL est mal prédite), le modèle prédictif représente très correctement l'ensemble des données de la littérature étudiés en milieux non dilués.

La prédiction des ELV pour de faibles compositions de méthanol dans différents mélanges d'hydrocarbures est effectuée par les deux modèles. Une excellente cohérence quant à l'estimation de la pression des systèmes est mise en évidence. Néanmoins, la distribution des hydrocarbures en phase vapeur, lors des prédictions pour le 'mélange' d'étude 8, présentent quelques disparités. Les prédictions de la distribution du méthanol, quant à elles, diffèrent fortement. C'est seulement pour le 'mélange' 10, comportant du n-butane, du n-pentane, du n-heptane et dans une moindre quantité du méthanol, que les deux modèles prédisent un comportement similaire de l'évolution du coefficient de partage du méthanol (et de tous les composés). Pour les mélanges multi-constituants, des écarts sont observés au niveau de l'estimation de la température critique du mélange. A chaque fois, le modèle ajusté prévoit des températures critiques de mélange supérieures à son homologue.

Bien que les deux modèles représentent les données de la littérature d'une manière relativement équivalente (données établies sur l'ensemble des compositions), d'importants écarts sont observés lors de l'extrapolation de l'ELV du méthanol à dilution infinie. Il convient donc de réaliser des mesures spécifiques, à faibles compositions de méthanol. D'une part afin de vérifier lequel, du modèle prédictif ou du modèle extrapolé (à partir d'un ajustement aux températures d'étude), est le plus à même de prédire le comportement en dilution infinie. Mais surtout d'autre part afin de déterminer effectivement les évolutions des coefficients de partage du méthanol à faible teneur dans des mélanges d'hydrocarbures capable de simuler les conditions obtenues au sein des unités de déséthanisation et de dépropanisation.

Nous souhaitons donc réaliser des mesures d'ELV pour de faibles compositions de méthanol, dans les conditions spécifiques obtenues au sein des unités de fractionnement des composés du gaz naturel afin de préciser les valeurs du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans les différents mélanges que l'on souhaite étudier. Le prochain chapitre traite des techniques expérimentales permettant de réaliser des mesures d'ELV et d'ESLV.

CHAPITRE III) Techniques expérimentales

3.1) Introduction aux méthodes de mesure des équilibres entre phases	65
3.2) Techniques expérimentales de mesures d'ELV	67
3.2.1) Exemples de techniques expérimentales de mesures d'ELV	67
a) Méthodes synthétiques	67
b) Méthodes analytiques	69
c) Conclusion	69
3.2.2) Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELV à haute température et des modifications effectuées	70
3.2.3) Protocole opératoire pour effectuer les mesures d'ELV aux hautes températures	74
3.3) Techniques expérimentales de mesures de la solubilité du méthanol (ESLV) à basse température	77
3.3.1) Exemples de techniques expérimentales de mesures d'ESLV à basse température	77
a) Méthode synthétique	77
b) Méthode analytique	77
c) Conclusion	78
3.3.2) Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ESLV à basse température	78
3.3.3) Protocole expérimental pour réaliser les mesures de limite de solubilité du méthanol aux températures cryogéniques	81
3.4) Les différentes techniques d'étalonnage des détecteurs chromatographiques	82
3.4.1) Étalonnage à la seringue chromatographique (compositions du même ordre de grandeur à analyser)	82
3.4.2) Nécessité d'effectuer une dilution pour réaliser l'étalonnage de la réponse du FID pour de faibles quantités de méthanol	83
a) Méthode de dilution du méthanol et d'étalonnage de la réponse du FID pour les études à faible teneur dans l'éthane et le propane	86

b) Méthode de dilution du méthanol pour les études à faible teneur dans des mélanges multi-constituants (propane, n-butane, n-pentane et n-heptane)	87
3.4.3) Méthode d'étalonnage des rapports des facteurs de réponses des détecteurs pour l'étude des mélanges multi-constituants	88
3.5) Conclusion	92

Ce chapitre présente différentes techniques expérimentales permettant de réaliser des mesures d'ELV et de limite de solubilité en phase liquide lors d'ESLV.

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour réaliser des mesures d'ELV du méthanol dilué dans des mélanges d'hydrocarbures (à hautes températures) est présenté, ainsi que les modifications qu'il a subies pour répondre aux besoins spécifiques des mesures avec de faibles teneurs en méthanol.

L'appareillage que l'on souhaite utiliser pour mesurer la limite de solubilité en phase liquide du méthanol dans des mélanges "azote – hydrocarbures" à des températures cryogéniques est également présenté, ainsi que les améliorations effectuées.

La dernière partie aborde les différentes techniques d'étalonnages des détecteurs chromatographiques (TCD et FID) utilisées en fonction des différents types de mesures réalisées. La méthode d'étalonnage utilisée pour mesurer des données d'ELV sur l'ensemble des compositions (mesure de quantités équivalentes de composés) est présentée. Un effort tout particulier a été apporté pour étalonner la réponse des détecteurs et réaliser les mesures à dilution infinie. La technique d'étalonnage nécessite de diluer le méthanol directement au sein de la cellule d'équilibre. A la fois la technique utilisée pour la réalisation des dilutions et des étalonnages de la réponse des détecteurs chromatographiques ont été améliorés au cours du temps.

This chapter presents different experimental techniques used to measure VLE and limiting liquid solubilities at SLVE.

The apparatus used to perform VLE measurements of diluted methanol in hydrocarbons at high temperatures is presented, as well as improvements allowing specific VLE measurements with low methanol content.

The apparatus envisioned to perform measurements of limiting liquid solubility at cryogenic conditions is also presented, including some improvements.

The last part deals with the different chromatographic detector (TCD and FID) calibration techniques used for the different kind of measurements that we have performed. The method used to calibrate detectors for VLE measurements for the entire range of composition (i.e.: for equivalent quantities of component) is presented. An additional procedure is undertaken to calibrate detector responses with regard to infinite dilution measurements. The calibration technique requires the dilution of methanol inside the equilibrium cell. Both dilution method and the calibration of the detectors' response in the measurement of the composition of the different components were improved with time.

3.1) Introduction aux méthodes de mesure des équilibres entre phases

Il faut savoir qu'il n'existe pas d'appareillage universel permettant d'obtenir l'ensemble des données thermodynamiques à toutes les conditions de température et de pression imaginables avec une précision suffisante. Le choix de la technique expérimentale dépend donc du type de mesure à effectuer. En effet, la variété des conditions de température et de pression que l'on peut être amenée à étudier a une influence certaine sur le choix de la technique à utiliser, de même que le type de grandeur que l'on souhaite mesurer (T , P , x , y , γ , H , ρ etc...). De plus, la viscosité, les problèmes de corrosion, de dégradation ou de réaction, doivent être pris en compte lors du choix de la technique expérimentale à utiliser.

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques capables de mesurer les données thermodynamiques des ESLV et/ou ELV, afin de déterminer la distribution de faibles quantités de méthanol diluées dans des mélanges d'hydrocarbures aux compositions et conditions opératoires spécifiques obtenues dans les unités de fractionnement. Les types de données recherchés sont l'évolution de la volatilité relative du méthanol avec des hydrocarbures et l'évolution de la limite de solubilité du méthanol avec des mélanges azote - hydrocarbures. Les ensembles de données que nous souhaitons établir portent sur la pression (P), la température (T) et la composition des phases en équilibres (x_i et y_i pour les ELV et x_i pour les ESLV) : données $PTxy$ pour les ELV à des températures supérieures à la température de fusion du méthanol, et PTx pour les ESLV à des températures inférieures à la température de fusion du méthanol avec un excès de méthanol solide. La plage de températures pour laquelle nous souhaitons faire des mesures s'étend sur un large domaine, de 80 à 450 K, pour des pressions de l'ordre de quelques centaines de Pa (mbar) à quelques MPa. Les mélanges que nous souhaitons étudier ne sont ni corrosifs, ni réactifs. Le domaine d'étude compositionnel en méthanol balaye une gamme de quelques ppm.

Les techniques de mesure sont différenciées par la manière de déterminer la composition des phases. On distingue alors les techniques synthétiques des techniques analytiques. Pour les techniques synthétiques, la composition globale du mélange est connue à priori, permettant parfois à l'aide de bilans de matière et d'équations d'états, de déterminer la composition des phases à l'équilibre. Dans le cas des techniques analytiques, la composition

des phases en équilibre est mesurée via un appareil de mesure (spectroscopie, chromatographie...).

La manière dont l'équilibre thermodynamique est atteint est aussi un critère de différenciation des techniques expérimentales. On distingue alors les méthodes statiques, pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est obtenu (en général par agitation des phases) au sein d'une cellule fermée, des méthodes dynamiques pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est obtenu grâce à, ou pendant, la circulation d'au moins une des phases du mélange ; en circuit ouvert, l'équilibre est obtenu lors de la circulation des phases jusqu'à l'unité de mesure, et en circuit fermé, l'équilibre est obtenu par recirculation d'au moins une des phases.

Les méthodes synthétiques et analytiques permettent toutes les deux d'obtenir des grandeurs complètes PT_{xy} ou incomplètes : PT_x , PT_y .

L'atout des techniques synthétiques est de maîtriser la composition globale du mélange de manière assez précise mais aussi celle des phases au point de bulle et de rosée moyennant la technique et la procédure adéquates, bien qu'en contrepartie cela demande généralement des protocoles lourds et une attention particulière (notamment lors du chargement de la cellule). De plus pour que les mesures établies à partir d'une méthode synthétique donnent des résultats précis, il faut que la sensibilité de la variable mesurée soit importante avec le paramètre que l'on fait évoluer. Certaines techniques synthétiques permettent la mesure simultanée de la densité des phases.

L'atout des techniques analytiques est que la préparation du mélange est généralement moins délicate, la connaissance à priori de sa composition n'étant pas requise. Les compositions des phases à l'équilibre sont déterminées analytiquement et la précision de la mesure est liée à la précision de l'analyse. Dans le cas où l'analyse nécessite le prélèvement d'un échantillon, ce dernier doit être représentatif et fiable.

L'atout des méthodes statiques réside dans la facilité à fixer des variables du système (T , P , V , z) à l'aide d'un appareillage simple et de pouvoir laisser le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre thermodynamique.

L'atout de certaines méthodes dynamiques en circuit ouvert (circulation du mélange) est de pouvoir effectuer des mesures avec de faibles temps de séjours (limitation des phénomènes de dégradation thermique) et de pouvoir échantillonner, en flux continu, d'importantes quantités de composés sans perturbation de l'équilibre au sein de la cellule.

Néanmoins, la circulation des phases doit être parfaitement maîtrisée pour assurer l'équilibre recherché.

3.2) Techniques expérimentales de mesures d'ELV

3.2.1) Exemples de techniques expérimentales de mesures d'ELV

Dans cette partie, les techniques qui peuvent nous permettre de réaliser des mesures d'ELV (PT_{xy}) dans un domaine de températures de 269 à 450 K sont présentées en séparant les techniques synthétiques des techniques analytiques.

a) Méthodes synthétiques

On dénombre plusieurs techniques synthétiques dont la technique dite à pression totale. Cette technique utilise une cellule de volume constant et connu. La connaissance des quantités introduites couplée à l'utilisation de modèles thermodynamiques capables de représenter les densités des phases à l'équilibre, permet à l'aide de bilans de matières de déterminer les compositions des composés en phases liquide et vapeur. La technique de pression totale est intéressante lorsque les phases sont difficilement séparables et pour des pressions modérées. Le principe est détaillé par Legret *et al.* [Leg80].

Une autre technique synthétique utilisable pour générer des données d'ELV est la cellule à volume variable. A partir d'un chargement de composition connue (généralement déterminé par pesée), à température constante, on peut mesurer l'évolution de la pression du système lors de la modification de son volume. Les évolutions remarquables de la compressibilité du mélange permettent d'identifier les pressions de bulle et de rosée du mélange, alors que la connaissance du volume de la cellule permet le calcul des densités des phases à saturation ou en phases comprimées (liquide ou vapeur). Néanmoins, cette technique ne permet pas de déterminer les changements de phases de manière précise au voisinage du point critique, où les propriétés de compressibilité des différentes phases sont très proches. Cette technique, existante au laboratoire de Thermodynamique et des Equilibre entre Phases, est schématisée sur la Figure 27, et a permis de vérifier des mesures réalisées à partir de l'appareillage haute température utilisé pour notre étude {voir CHAPITRE IV ; IV.4.1}. Son

principe est détaillé par Fontalba *et al.* [Fon84]. Cet appareillage du laboratoire est utilisé afin de déterminer précisément les pressions de bulle de mélanges de composition fixée pour des températures éloignées de la température critique du mélange, grâce à l'importante différence de compressibilité entre une phase monophasique liquide et un équilibre entre phases liquide et vapeur. Pour notre cas la connaissance précise du volume au sein de la cellule n'est pas nécessaire, car nous ne sommes pas intéressés par la mesure de la densité. Ce type d'appareillage peut être couplé à une méthode visuelle de transition de phase, par observation de l'apparition d'une bulle, d'une goutte ou encore d'une turbidité. Si le volume de chaque phase est mesuré, cette technique permet de déterminer des données d'ELV complètes : $PT_{xy}p_L\rho_V$.

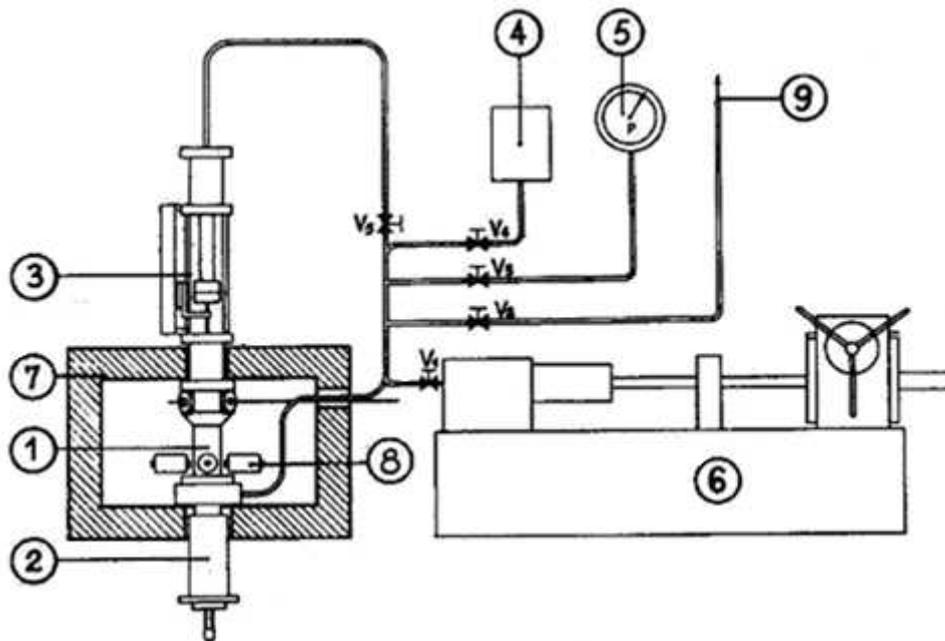


Figure 27 : Schéma de la cellule à volume variable

1 : Cellule d'équilibre, 2 : Système de mesure de la position du piston, 3 : Système de mesure de la position de l'interface gaz - liquide, 4 : Réserve de fluide de pressurisation, 5 : Manomètre, 6 : Pompe hydraulique à haute pression, 7 : Bain de régulation de température, 8 : Solénoïde, 9 : Liaison rotative de pompe à vide, V_i : Vanne d'arrêt

Une autre technique synthétique permettant de déterminer les données d'ELV complètes utilise un tube vibrant. Sa période de vibration peut être corrélée à la densité des fluides le traversant. Ainsi, à température et composition constantes, les densités des phases en équilibre sont mesurées en faisant évoluer la pression du système, les changements brusques de densités avec la pression du système indiquent les changements de phases (détermination des points de bulle et de rosée et densité des phases à saturation). Ce type d'appareillage est présenté plus en détail dans les travaux de Bouchot et Richon [Bou98].

b) Méthodes analytiques

Différentes techniques analytiques existent. Les principales variantes reposent sur la méthode d'agitation du mélange, nécessitant ou non un échantillonnage des phases en équilibre, et sur l'outil analytique utilisé.

Pour les mises en équilibres très rapides, on peut utiliser une méthode en circuit ouvert. La plus simple fonctionne à la manière d'une colonne à distiller avec un seul plateau de séparation. Ainsi, une cellule d'équilibre est alimentée par un mélange à température constante qui subit une séparation entre une phase liquide et une phase vapeur à une pression déterminée : séparation Flash. Les phases vapeur et liquide issues de cette séparation sont prélevées en continu, accumulées, puis analysées afin de déterminer la composition de chacune des phases. Les techniques d'analyse généralement utilisées pour déterminer la composition des phases sont des techniques de spectroscopie, de chromatographie, ou par voie chimique.

La technique analytique peut aussi être utilisée pour l'analyse de la composition de phases en équilibre dans des cellules fermées. Ainsi on différencie les méthodes dynamiques pour lesquelles l'agitation du système est obtenue par recirculation d'au moins une des phases, des méthodes statiques pour lesquelles l'équilibre thermodynamique est obtenu par agitation mécanique au sein de la cellule d'équilibre. Pour les méthodes dynamiques, la mesure, ou l'échantillonnage est souvent effectué au niveau de la recirculation des phases, évitant de perturber l'équilibre au sein de la cellule. Pour les méthodes statiques, l'échantillonnage des phases doit être effectué directement dans la cellule d'équilibre avec le risque de perturber l'équilibre et de prélever des échantillons non représentatifs des phases en équilibre.

c) Conclusion

De nombreux appareillages permettent de réaliser des mesures d'ELV. On peut retenir que les techniques synthétiques permettent généralement d'obtenir des données complètes et précises, avec des renseignements sur la pression, la température, la composition et la densité au point de bulle et / ou au point de rosée. Néanmoins, ces techniques sont fastidieuses, et compliquées afin d'obtenir simultanément des données PTxy (pression, température,

composition des phases liquide et vapeur). Notre étude est focalisée sur l'analyse de faibles compositions en méthanol et il paraît difficile d'obtenir des résultats significatifs à l'aide des techniques synthétiques. Notre choix s'est porté sur l'utilisation d'une technique analytique.

Au vue du domaine de composition que l'on souhaite étudier, nous devons utiliser un outil analytique performant capable de mesurer des compositions de méthanol de 10 à 1 000 ppm. La chromatographie à phase gaz permet, à l'aide de détecteurs très sensibles, de détecter d'infimes quantités de composés. Aussi, l'utilisation de deux détecteurs à des sensibilités différentes nous autorise à quantifier des quantités de composés très différentes, et ainsi de mesurer des compositions de quelques ppm. Le choix de cet outil analytique performant nécessite un échantillonnage des phases à l'équilibre. Il reste à déterminer s'il est préférable d'utiliser une technique dynamique ou une technique statique. Une méthode dynamique à recirculation des phases permettrait l'échantillonnage de phases à l'équilibre lors de la recirculation de celles-ci sans perturber l'équilibre au sein de la cellule. Pour cela, la méthode de recirculation des phases doit être parfaitement maîtrisée. Une méthode dynamique en circuit ouvert permettrait d'accumuler une importante quantité de composés à analyser, si l'atteinte de l'équilibre était rapide. La méthode statique permet d'obtenir de manière aisée l'équilibre thermodynamique, mais nécessite l'utilisation d'une technique d'échantillonnage performante, qui permette la prise d'échantillons de faibles quantités pour ne pas perturber l'équilibre et qui soient représentatifs des phases en équilibre.

Nous avons opté pour l'analyse de petits échantillons (couplé à un chromatographe à phase gaz) prélevés à l'équilibre thermodynamique. Notre choix est conforté par l'utilisation d'un système d'échantillonnage performant qui permet de prélever des micro-échantillons des phases en équilibre et de les délivrer directement au système d'analyse : l'échantillonneur ROLSI™ [Gui00].

3.2.2) Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ELV à haute température et des modifications effectuées

Un appareillage a été spécialement mis en place pour effectuer de nouvelles mesures d'équilibres entre phases dans des domaines de compositions très faibles en méthanol. Les températures que l'on souhaite étudier vont de 269 à 450 K, pour des pressions de 1,4 à 4,5 MPa.

Les équilibres entre phases sont opérés au sein d'une cellule d'équilibre composée d'un tube en saphir maintenu entre deux plaques d'hastelloy (Figure 28). La partie supérieure est connectée à une sonde de platine, à un capteur de pression, à une vanne de chargement et aux deux échantillonneurs ROLSI™ [Gui00]. La partie inférieure est connectée à une sonde de platine et à une vanne de chargement. Les composés sont introduits par les vannes de chargement via des seringues pour le méthanol, ou via des presses pour les hydrocarbures. L'utilisation de presses volumétriques connectées à un capteur de déplacement permet de déterminer précisément la quantité de produit injectée.

L'agitation des phases à l'intérieur de la cellule est assurée par un axe d'agitation relié à un agitateur magnétique. Le volume de la cellule est d'environ 30 cm³ (diamètre intérieur = 25 mm). Elle peut résister à des pressions jusqu'à 10 MPa et des températures de 223 à 473 K. La température de la cellule est imposée par un bain régulé à 0,02 K près. Sa température est mesurée précisément par deux sondes de platine (Pt 100) calibrées à 0,015 K près sur le domaine de températures de 260 à 450 K. La méthode d'étalonnage des sondes de température est présentée en annexe {voir AII.1}. La pression du système est mesurée par un capteur de pression Druck 4 MPa, maintenu à une température constante de 373 K à l'aide d'un régulateur PID (WEST, modèle 6100). L'incertitude sur la mesure de pression est estimée comme étant inférieure à 0,4 kPa sur le domaine 0,1 - 4,6 MPa. La méthode d'étalonnage des capteurs de pression est présentée en annexe {voir AII.1}. Les sondes de température et les capteurs de pression sont connectés à une centrale d'acquisition Agilent (34970A). Cette dernière est reliée à un ordinateur, par une connexion RS-232, et permet, à l'aide d'un logiciel, de visualiser et d'enregistrer P et T en temps réel lors de nos mesures.

Les échantillonneurs ROLSI™ [Gui00] prélèvent des échantillons de chacune des phases du mélange et les injectent directement dans la ligne d'analyse du chromatographe à phase gaz. Le chromatographe utilisé est de marque PERICHRON, modèle PR-2100. Cet appareillage permet d'effectuer des mesures rapides et fiables pour de faibles quantités de constituants.

Le rôle du chromatographe est de séparer les constituants d'un mélange en fonction des espèces et d'en permettre la quantification. Différents ouvrages présentent en détail ce type d'outil analytique, comme par exemple le manuel écrit sous la direction de J. Tranchant [Tra95]. La séparation entre les constituants s'effectue au sein d'une colonne chromatographique (colonnes remplies pour nos études). Le chromatographe que l'on utilise possède deux détecteurs en série qui délivrent tous deux un signal électrique qui peut être corrélé par étalonnage à la quantité de composé qui les parcourt. Le premier est un TCD

(Thermal Conductivity Detector) et le second un FID (Flame Ionization Detector). Le TCD compare la conductibilité thermique d'un courant de gaz vecteur seul (cellule de référence), avec le courant de gaz vecteur qui parcourt la colonne de séparation (cellule de mesure), ce dernier étant chargé de véhiculer les échantillons à analyser. Ces deux courants de gaz en parallèle sont envoyés vers deux éléments sensibles à la température (dans notre cas un filament en alliage Tungstène-Rhénium) parcourus par un courant d'intensité constante. Le filament est à l'équilibre thermique lorsque l'apport d'énergie par effet Joule est compensé par la dissipation par rayonnement et conduction. La conductibilité thermique du milieu gazeux est le seul paramètre qui différencie les deux cellules. Pour enregistrer les variations de résistance des filaments, on les insère dans un pont de Wheatstone. Si aucun soluté ne passe dans la cellule de mesure, les deux résistances des filaments présentent la même valeur et le pont de Wheatstone est équilibré, mais lorsqu'un soluté arrive avec le flux de gaz vecteur au niveau du détecteur, il influe sur la conductibilité thermique du courant gazeux et fait varier la température du filament, et par conséquent sa résistance. Le pont de Wheatstone est alors déséquilibré et la tension qui en résulte est récupérée pour traitement. Le signal électrique est proportionnel au déséquilibre du pont et donc à la concentration en soluté. Ce détecteur est universel et retransmet le mélange intact après analyse. L'hélium est un gaz vecteur qui présente une forte conductibilité thermique, permettant d'obtenir un fort déséquilibre lors du passage des solutés. Le second détecteur, le FID, est bien plus sensible que le TCD, mais effectue une mesure destructive et ne permet l'analyse que de composés ionisables. Le FID peut détecter des débits de particules carbonées de l'ordre de 10^{-11} grammes de carbone par seconde. Le gaz vecteur est envoyé dans une flamme d'hydrogène et d'air. La combustion du forme des ions carbonés de charge positive qui sous l'effet d'un champ électrostatique sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation qui est amplifié grâce à un électromètre amplificateur. Le passage d'un composé combustible augmente considérablement le nombre d'ions et donc le courant mesuré sur l'électrode collectrice. Ce détecteur est utilisé pour quantifier le méthanol. Les réponses de ces détecteurs sont visualisées et analysées via le logiciel WINILAB III (ver 4.0, Perichrom, France). L'intégration de l'intensité mesurée par les détecteurs en fonction du temps permet, à l'aide d'un étalonnage préalable de la réponse des détecteurs avec les différents composés à analyser, de déterminer les quantités échantillonnées.

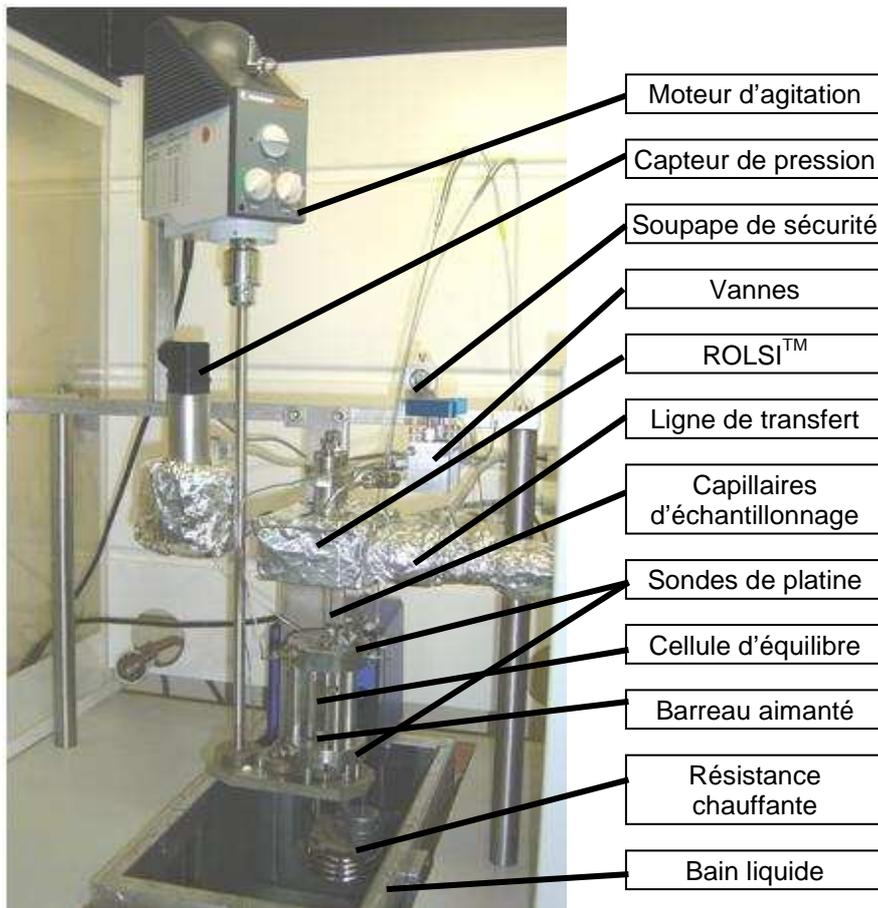


Figure 28 : Photographie de la cellule d'équilibre utilisée pour les mesures d'ELV à haute température

Afin d'améliorer la technique de mesure, l'enrobage téflon du barreau aimanté a été enlevé et une vanne a été ajoutée sur la ligne de mesure du capteur de pression 4 MPa. Un capteur de pression Druck 50 kPa a également été ajouté. Ce capteur est maintenu à une température constante de 343 K, qui permet d'éviter la condensation du méthanol. Il est cependant isolé de la cellule lors des mesures. L'incertitude liée à ce capteur est estimée comme étant inférieure à 10 Pa pour des pressions jusqu'à 100 kPa. La méthode d'étalonnage de ce capteur est présentée en annexe {voir AII.1}. Le schéma de l'appareillage est présenté en Figure 29.

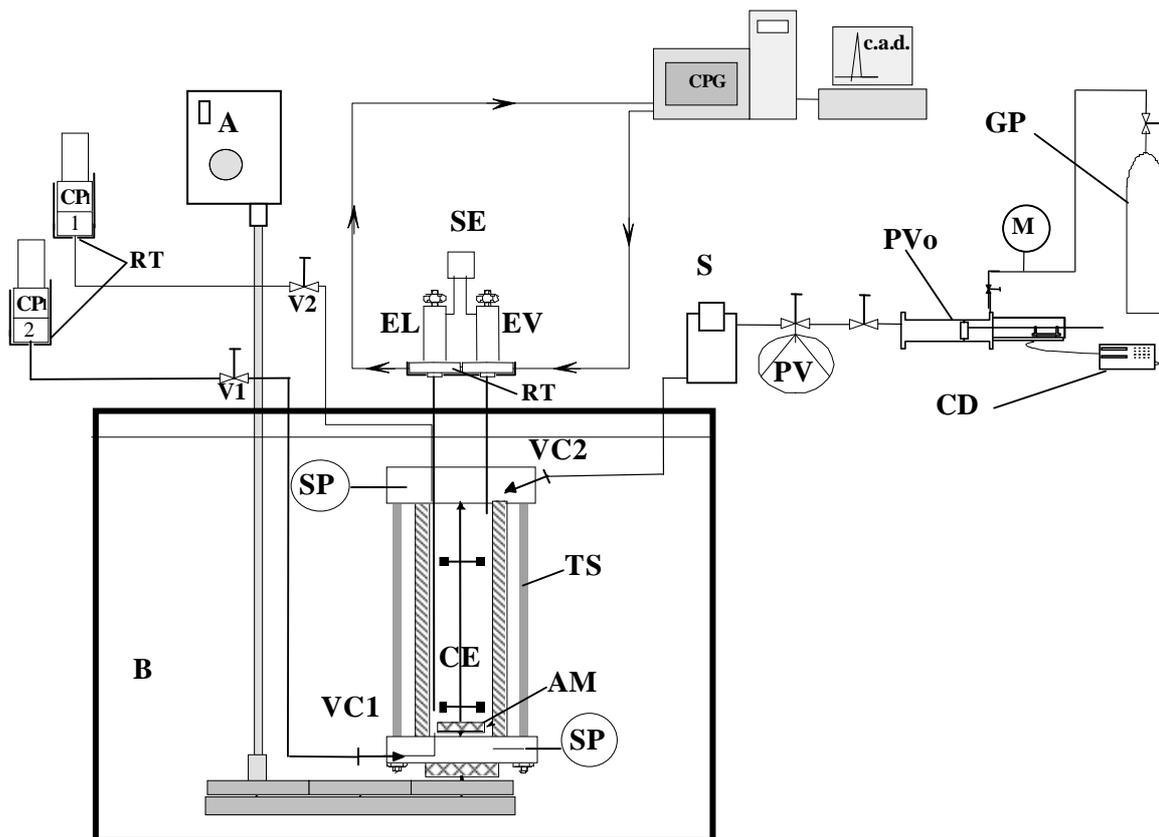


Figure 29 : Schéma de l'appareillage pour les mesures d'ELV à haute température

A : Agitation ; AM: Agitateur Magnétique; B: Bain; c.a.d. : Centrale d'Acquisition de Données; CD : Capteur de Déplacement ; CE : Cellule d'Equilibre ; CP1: Capteur de Pression 4 MPa ; CP2 : Capteur de Pression 50 kPa; CPG : Chromatographe à Phase Gaz ; EL : Échantillonneur de la phase Liquide ; EV: Échantillonneur de la phase Vapeur ; GP: Gaz sous Pression ; M: Manomètre; PV: Pompe à Vide ; PVo: Presse Volumétrique; RT: Régulateur de Température ; S : Septum ; SE: Système d'Échantillonnage; SP : Sonde de Platine ; TS : Tube de Saphir ; Vi: Vanne; VCi : Vanne de Chargement

3.2.3) Protocole opératoire pour effectuer les mesures d'ELV aux hautes températures

Le protocole opératoire pour réaliser les mesures des ELV à haute température est le suivant :

Au départ, la ligne de chargement ainsi que la cellule d'équilibre sont évacuées à l'aide de la pompe à vide, puis une certaine quantité du composé le plus lourd (méthanol) est introduite à l'aide d'une seringue raccordée à une vanne de chargement. La quantité introduite varie en fonction du domaine de composition des mesures que l'on souhaite effectuer. Il est ensuite dégazé au sein de la cellule d'équilibre au moyen d'une pompe à vide. La ligne de chargement est reliée au vide. Puis les hydrocarbures, purs ou en mélange, sont introduits

dans la cellule d'équilibre. Les composés purs sont introduits à partir d'une presse manuelle, et les mélanges d'hydrocarbures sont introduits à partir d'une presse à volume variable reliée à un capteur de déplacement, qui permet une maîtrise accrue des quantités introduites. Lorsque la cellule est chargée au voisinage des conditions que l'on souhaite étudier, une partie de la phase vapeur du mélange est évacuée de la cellule afin d'éliminer une partie des impuretés incondensables issues des composés utilisés. Par la suite le mélange est agité à l'aide du système d'agitation de la cellule d'équilibre et la température est maintenue constante à l'aide du bain thermostaté. La température et la pression au sein de la cellule sont mesurées à intervalles de temps réguliers, de l'ordre de quelques secondes. Ces données sont enregistrées et visualisées en temps réel sur l'ordinateur. Cela nous permet de visualiser la stabilité de ces paramètres. On estime que l'équilibre thermodynamique (stabilité de PTxy) est atteint lorsque les mesures de la température et de la pression du système sont stables pendant au moins vingt minutes sous agitation ($dT < 0.02 \text{ K}$ et $dP < 1 \text{ kPa}$). Lorsque le système est à l'équilibre, chacune des phases est échantillonnée et analysée au moyen du chromatographe à phase gaz. Plusieurs échantillonnages successifs de chacune des phases sont effectués afin tout d'abord de purger les capillaires de prélèvement, puis surtout de vérifier la répétabilité des analyses et définir un écart type.

Lorsque les données PTxy ont été déterminées, nous pouvons procéder à la mesure d'un nouvel équilibre thermodynamique.

Pour cela, lors des mesures des ELV pour des mélanges binaires, une fiable quantité du composé le plus léger est introduite et augmente ainsi la quantité de matière de ce composé au sein de la cellule, afin de modifier la composition globale du mélange. Lorsqu'un nouvel état d'équilibre est atteint, le protocole précédent peut être renouvelé.

Pour les mesures appliquées à des mélanges multi-constituants, nous avons souhaité effectuer des mesures avec une composition des hydrocarbures la plus constante possible. Aussi, un chargement ne permet d'effectuer qu'une seule mesure, et il doit être effectué précisément afin d'être représentatif du mélange que nous souhaitons étudier. La démarche nécessite de maîtriser les quantités introduites dans la cellule. Dans notre cas, nous faisons varier la quantité de méthanol chargée, alors que les quantités d'hydrocarbures restent très proches les unes des autres entre les chargements.

La première étape consiste à préparer dans une presse, le mélange d'hydrocarbures pour lequel nous souhaitons étudier l'évolution du coefficient de partage du méthanol à

différentes teneurs en méthanol. La composition globale du mélange d'hydrocarbures est déterminée, par mesure de la masse de la presse avant et après l'ajout successif des différents hydrocarbures que l'on souhaite étudier. Les différents composés sont introduits par volatilité croissante, afin de permettre facilement le transfert des composés purs vers la presse. Cette étape nécessite des soins particuliers afin d'approcher au mieux la composition globale d'hydrocarbures que l'on souhaite étudier. Idéalement le même mélange d'hydrocarbures devrait être utilisé pour réaliser l'ensemble des mesures pour un système. Néanmoins, la capacité de la presse de chargement étant trop faible, nous avons dû réaliser plusieurs mélanges pour l'étude d'un système, en essayant d'approcher chaque fois la composition globale souhaitée.

Lorsque le mélange d'hydrocarbures est réalisé, nous pouvons procéder au chargement de la cellule. D'abord une faible quantité de méthanol (1 ml) est introduite dans la cellule préalablement évacuée, puis il est dégazé dans la cellule d'équilibre, à l'aide d'une pompe à vide jusqu'à ce qu'il soit entièrement vaporisé. La quantité de méthanol résidant dans la cellule d'équilibre est alors estimée, à partir de la mesure de la pression qu'il exerce dans la cellule à une température donnée (pour une pression inférieure à sa tension de vapeur à la température de la cellule) et de la connaissance du volume de la cellule. Puis, une quantité maîtrisée du mélange d'hydrocarbures est injectée dans la cellule d'équilibre afin d'obtenir le mélange avec les compositions de méthanol et d'hydrocarbures proches de celles que l'on souhaite étudier. La presse contenant les hydrocarbures est maintenue sous pression afin que le mélange soit sous la forme d'un liquide homogène et que la composition globale des hydrocarbures chargés soit celle de sa préparation. Cette surpression permet aussi de charger la cellule lorsque le transfert commence (et que la pression dans la cellule augmente). En entrouvrant légèrement la vanne de chargement de la cellule, un faible débit provenant de la presse d'hydrocarbures peut être maintenu. Ainsi, en mesurant le déplacement du piston de la presse de chargement, au fur et à mesure du chargement de la cellule, on peut maîtriser la quantité d'hydrocarbures introduite. De cette manière, des quantités similaires du mélange d'hydrocarbures sont introduites dans la cellule lors des différents chargements réalisés. Idéalement, seule la quantité de méthanol introduite dans la cellule évolue afin d'étudier les différentes teneurs en méthanol souhaitées dans le même mélange d'hydrocarbures. Lorsqu'un nouvel état d'équilibre est atteint et que les compositions des phases à l'équilibre ont été mesurées, le protocole précédent peut être renouvelé.

3.3) Techniques expérimentales de mesures de la solubilité du méthanol (ESLV) à basse température

3.3.1) Exemples de techniques expérimentales de mesures d'ESLV à basse température

Nous souhaitons mesurer la limite de solubilité liquide du méthanol avec des hydrocarbures (PTx) dans un domaine de température de 80 à 175 K. Les techniques utilisables pour réaliser les mesures d'ESLV sont, sauf quelques exceptions, proches de celles utilisées pour la détermination des ELV. La différence fondamentale que nous devons prendre en compte est le domaine de température de l'étude. Les différences et similitudes avec les appareillages fonctionnant à des températures supérieures sont présentées.

a) Méthode synthétique

A basse température, il devient difficile d'utiliser des cellules à volume variable à piston, pour des problèmes d'étanchéité. Néanmoins, l'évolution de la température d'un système de composition connue permet de mesurer la limite de solubilité liquide d'un composé dans un mélange en observant sa précipitation ou sa solubilisation. Cette technique [Jak95] est tout de même peu recommandée pour des travaux où l'on rencontre de très faibles valeurs de solubilité, comme c'est le cas pour notre étude.

b) Méthode analytique

Une méthode analytique nécessite en général un échantillonnage du mélange et une analyse de la composition à l'aide d'un appareil de mesure. Il existe aussi une technique par évaporation [Din59], pour laquelle une partie de la phase liquide d'un mélange à l'ESLV que l'on souhaite étudier est prélevée et envoyée dans une enceinte à température ambiante, la quantité totale de composés (soluté + solvant) est déterminée par mesure de la pression au sein d'une enceinte de volume connu, puis le mélange est évaporé à froid afin de solidifier le soluté et de le séparer ainsi du composé majoritaire (solvant) qui est évaporé seul. Puis, le soluté est chauffé à nouveau à température ambiante et on le quantifie de la même manière que précédemment, déterminant ainsi sa limite de solubilité à la température étudiée.

Néanmoins, cette technique nécessite l'utilisation de grandes quantités de produit pour de faibles solubilités.

L'analyse par spectroscopie est largement utilisée en cryogénie, car elle ne nécessite pas forcément d'échantillonnage. De plus la spectroscopie infrarouge (IR) permet de mesurer des compositions de solide et de liquide. La technique statique - analytique avec analyse par chromatographie en phase gazeuse est aussi utilisée. Généralement la composition de la phase liquide est mesurée, et les échantillons passent par un filtre avant d'être analysés.

c) Conclusion

Les valeurs de la limite de solubilité du méthanol attendues sont à nouveaux très faibles (quelques ppm molaire). Aussi afin d'effectuer les mesures de limites de solubilité d'un solide dans une phase liquide sous pression, nous avons choisi une technique similaire à celle utilisée à plus haute température, à savoir une technique statique - analytique avec échantillonnage des phases et analyse par chromatographie en phase gazeuse. Il a été choisi de laisser décanter le mélange avant analyse au lieu d'utiliser un filtre au niveau de la prise d'échantillon.

3.3.2) Présentation du dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'ESLV à basse température et modifications apportées jusqu'à ce jour

L'appareillage utilisé pour les études en cryogénie est basé sur une méthode statique - analytique avec échantillonnage des phases liquide et vapeur. Le principe est similaire à celui employé pour les mesures d'ELV à haute température. La principale différence provient de l'utilisation d'un Dewar (modèle Air Liquide GT55) qui permet d'utiliser un bain d'azote liquide comme source froide. Néanmoins, cela entraîne de nombreuses modifications par rapport à l'appareillage utilisé à haute température. Une photographie de l'appareillage est présentée en Figure 30 et son schéma de fonctionnement en Figure 31.

Afin d'obtenir des températures cryogéniques, la cellule d'équilibre est immergée dans le ciel vapeur d'un bain d'azote liquide (LN₂), qui bout à 77,34 K [Rei87] à la pression atmosphérique, qui fait office de source froide. La cellule d'équilibre est insérée dans un bloc de laiton dont la température est contrôlée par un système de régulation de température PID (WEST, modèle 6100).

Le chapeau de la cellule reçoit une sonde de platine, ainsi qu'une vanne de chargement, une connexion au capteur de pression, un disque de rupture, et deux connexions aux capillaires des échantillonneurs ROLSI™ [Gui00]. Une sonde de température est reliée au bas de la cellule d'équilibre. Un système d'agitation aimanté surélevé permet l'agitation de la phase liquide du système au sein de la cellule d'équilibre, tout en évitant les possibles blocages dus à la précipitation du méthanol dans le fond de la cellule. Le volume de la cellule est de l'ordre de 43 cm^3 . Elle résiste aux températures cryogéniques et à des pressions jusqu'à 60 MPa. Les deux sondes de température ainsi que le capteur de pression relatif Druck 10 MPa sont connectées à la centrale d'acquisition HP34970A qui enregistre en temps réel les données d'équilibre. Le capteur de pression est maintenu à température constante grâce à un régulateur de température PID (WEST, modèle 6100) et étalonné à l'aide d'une balance à poids mort (modèle Desgranges & Huot 5202S, CP 0,3 à 40 MPa, Aubervilliers, France). Une relation linéaire est utilisée pour corréler les pressions mesurées par le capteur à celles imposées par l'étalon. L'incertitude résultante est de l'ordre de 0,2 kPa pour un domaine de pression relative de 0 à 6 MPa ; l'étalonnage de ce capteur est présenté en annexe {voir AII.2}. Un capteur absolu Druck 50 kPa a été ajouté sur la ligne de chargement pour mesurer de faibles pressions de méthanol vaporisé dans la cellule d'équilibre afin de réaliser des mélanges étalons avec de faibles quantités de méthanol. Cette modification est nécessaire pour réaliser l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques. Deux relations polynomiales du second ordre ont été utilisées pour représenter les pressions mesurées par un étalon numérique (Desgranges & Huot 24610). L'incertitude de ce capteur de pression est estimée à 15 Pa ; son étalonnage est exposé en annexe {voir AII.2}.

L'étalonnage des sondes de température est présenté en annexe {voir AII.2}. Il est réalisé par comparaison de la température mesurée par les sondes de température, avec la température correspondante à la pression de vapeur saturante mesurée pour différents composés purs connus. L'oxygène et le méthane sont utilisés pour réaliser l'étalonnage sur l'ensemble du domaine de température que l'on souhaite étudier. En effet à très basse température le méthane à une faible pression de vapeur saturante, et la température critique de l'oxygène est de 154,58 K [Rei87]. La pureté de ces deux gaz est de 99,995 %. L'incertitude sur les mesures délivrées par les sondes de température est estimée à 0,15 K pour des températures comprises entre 78 et 172 K.



Figure 30 : Photographie de l'équipement cryogénique

L'expérience du laboratoire avec ce type de mesure (ESLV), a mis en évidence l'intérêt d'utiliser un capillaire plus court et un système d'agitation de la phase liquide surélevé. Auparavant le système de surélévation était en téflon. Pour les besoins de notre étude, une pièce équivalente en métal a été usinée afin de limiter les phénomènes d'adsorption.

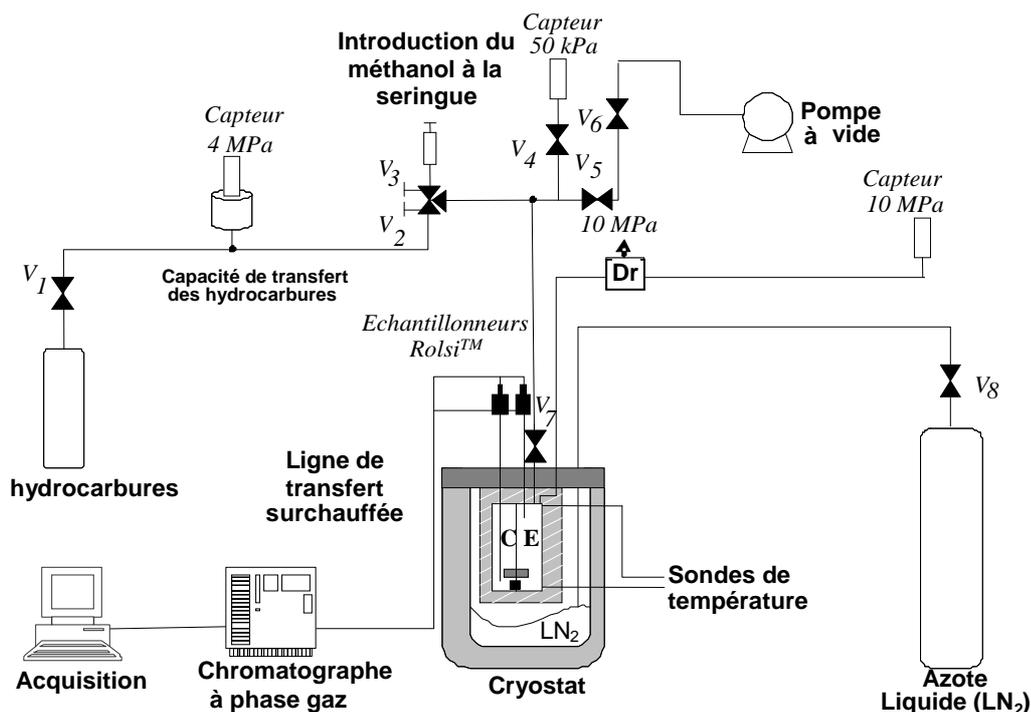


Figure 31 : Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures cryogéniques

CE : Cellule d'équilibre ; Dr: Disque de rupture; Vi : Vanne i.

3.3.3) Protocole expérimental pour réaliser les mesures de limite de solubilité du méthanol aux températures cryogéniques

Le protocole de chargement de la cellule pour mesurer la limite de solubilité du méthanol, après avoir préalablement évacué la cellule et la ligne de chargement, est d'introduire de 1 à 2 ml de méthanol liquide dans la cellule d'équilibre à température ambiante, ou à une température proche mais supérieure à la température de fusion du méthanol. Le composé est ensuite dégazé par dépressurisation dans l'enceinte. Puis une faible quantité de solvant (dans notre cas du méthane) est injectée, afin d'augmenter la pression dans la cellule, et les capillaires de prélèvement sont rincés en échantillonnant de la vapeur par l'échantillonneur de la phase liquide. En effet le niveau de liquide (méthanol) dans la cellule est plus bas que l'extrémité du capillaire d'échantillonnage liquide. Des échantillonnages sont effectués (toutes les cinq minutes) alors que la température de la cellule diminue jusqu'à la température que l'on souhaite étudier.

Lorsque la température d'équilibre souhaitée est obtenue, le solvant est injecté dans la cellule à partir d'une réserve de volume connu. En mesurant la température et la pression du solvant contenu dans la réserve avant et après chaque injection dans la cellule d'équilibre

froide, on peut estimer la quantité de solvant et le niveau de liquide introduit dans cette dernière. Les mesures sont réalisées avec la cellule à moitié remplie.

Le mélange est ensuite agité à la température de travail pendant au moins trois heures pour une bonne mise en contact des phases liquide et solide. Lors de l'introduction du solvant dans la cellule, ce dernier est à une température supérieure à la cellule et au méthanol. Ainsi, il doit faire fondre une partie du bloc de méthanol solide, que l'on espère avoir formé au fond de la cellule, et mettre en suspension une quantité de méthanol supérieure à la quantité qui peut effectivement être solubilisée à la température étudiée. Lorsque la température du fluide se stabilise, des particules de méthanol solide peuvent rester en suspension dans le fluide et bloquer le système d'échantillonnage. Pour éviter de boucher le système d'échantillonnage, on laisse décanter le système pendant environ dix heures avant d'effectuer tout prélèvement.

3.4) Les différentes techniques d'étalonnage des détecteurs chromatographiques

3.4.1) Étalonnage à la seringue chromatographique (compositions du même ordre de grandeur à analyser)

L'étalonnage de la réponse des détecteurs pour d'importantes quantités de composés (de $8 \cdot 10^{-7}$ à $4 \cdot 10^{-5}$ moles) est effectué à l'aide de seringues chromatographiques. Pour notre étude avec de faibles teneurs en méthanol, ces quantités correspondent aux quantités d'hydrocarbures prélevées et sont analysées sur TCD. Elles correspondent aussi aux quantités de méthanol analysées lors de la détermination du diagramme de phases pour l'ensemble des compositions des mélanges binaires "propane - méthanol" et "n-butane - méthanol".

Les composés peuvent être sous forme gazeuse (hydrocarbure) ou liquide (méthanol) aux conditions ambiantes. L'étalonnage de la réponse du détecteur (TCD) pour les différentes espèces est effectué en injectant des volumes connus de composés purs, sous forme vapeur et à la pression atmosphérique pour les gaz, et sous forme liquide à la pression atmosphérique pour les composés liquides. La quantité de gaz injectée est déterminée par la loi des gaz parfaits (Eq.3), en connaissant le volume injecté dans le chromatographe avec la seringue, et en mesurant la température ambiante et la pression atmosphérique.

$$PV = nRT$$

(Équation 3)

Avec P : Pression en Pa, V : Volume en m³, n : quantité de produit en mol, R : Constante des gaz parfait (8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹) et T : Température en Kelvin.

Pour les composés liquides, la quantité de produit injectée est déterminée par connaissance du volume injecté et des propriétés volumétriques [All96] des composés purs utilisés, plus précisément de la densité molaire du liquide à saturation à la température ambiante.

Différentes quantités de composés sont injectées dans le chromatographe, via l'injection de différents volumes de composés (liquides ou gazeux). Nous établissons une relation qui corrèle l'aire des pics mesurées par le détecteur aux quantités de produits injectés. Cette relation correspond au facteur de réponse du détecteur chromatographique avec le composé étudié.

C'est de cette manière que les réponses du TCD avec le méthanol, le n-butane et le propane ont été caractérisées afin de représenter les enveloppes de phases pour l'ensemble du domaine des compositions du mélange binaire "propane - méthanol" à 313 K et du mélange binaire "n-butane - méthanol" pour six températures de 323 à 450 K. Les études de ces deux mélanges binaires sont présentées dans ce document {voir CHAPITRE IV ; IV.4.1 et IV.4.2}. C'est de cette manière aussi que les étalonnages de la réponse du TCD avec l'éthane et le propane ont été établis lors des études de l'évolution du coefficient de partage du méthanol à faible teneur dans les mélanges binaires "éthane - méthanol" et "propane - méthanol".

Pour les études pour de faibles compositions en méthanol, ce dernier est analysé grâce au détecteur FID à sensibilité maximale. L'étalonnage de la réponse de ce détecteur avec le méthanol nécessite d'utiliser des mélanges fortement dilués tant les quantités que l'on souhaite analyser sont faibles.

3.4.2) Nécessité d'effectuer une dilution pour réaliser l'étalonnage de la réponse du FID pour de faibles quantités de méthanol

Le FID est un détecteur plus sensible que le TCD, qui est de plus, utilisé à la sensibilité maximale afin de mesurer les très faibles quantités de méthanol attendues (jusqu'à 2*10⁻¹⁰ moles). Pour mener à bien notre étude, une technique d'étalonnage spécifique permettant de quantifier de faibles quantités de composés a dû être mise au point. En effet

l'enjeu de cette étude est de quantifier de faibles teneurs de méthanol dans des mélanges d'hydrocarbures à l'équilibre thermodynamique (PTxy constants). Les échantillonneurs ROLSI™ [Gui00] permettent d'échantillonner de faibles quantités de composés sans déstabiliser l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, pour détecter de faibles teneurs d'un composé, il est préférable de prélever une quantité importante du mélange. Le chromatographe est un instrument sensible, et la quantité totale de produit prélevé doit pouvoir être analysée de manière répétable par l'appareil de mesure. Il ne s'agit donc pas de saturer la colonne chromatographique, afin de pouvoir réitérer la mesure. Il faut aussi que l'ensemble de l'échantillon puisse être analysé par le détecteur le moins sensible du chromatographe. En effet, en fonction des produits, des conditions analytiques et du réglage de la sensibilité des détecteurs, il existe une quantité maximale de produit que le détecteur puisse analyser, au-delà il est saturé. Il est alors impossible d'effectuer une analyse quantitative de l'échantillon. Aussi, la quantité globale d'échantillon prélevé doit rester faible (selon les études, inférieure à 10^{-5} ou 10^{-4} moles) et la teneur en méthanol étant faible (10 à 1 000 ppm), les quantités de méthanol prélevées sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} moles. De si faibles quantités de méthanol pur ne peuvent pas être injectées de manière maîtrisable par des seringues chromatographiques. En effet ces quantités représentent un échantillon de méthanol liquide à 293 K (20°C) de 10^{-5} à 10^{-2} μL . Les volumes de liquide habituellement injectés pour les étalonnages de la réponse des détecteurs sont de l'ordre de plusieurs dixièmes de μL .

Plusieurs tentatives de méthode d'étalonnage du FID avec le méthanol ont été réalisées. Tout d'abord par injection à la seringue chromatographique de solution de méthanol. Les dilutions ont été établies dans des piluliers. Différents diluants ont été essayés, hydrocarbures liquides, eau, éthanol. Pour injecter les plus faibles quantités de méthanol que l'on souhaite quantifier, nous devons soit, injecter de faibles quantités d'un mélange de méthanol dans un solvant dont la composition est déterminée par pesée, soit, injecter de plus importantes quantités d'un mélange de méthanol dans un solvant élaboré à partir de dilutions successives d'une solution mère. En pratique, la répétabilité et la reproductibilité des étalonnages établis à partir de l'injection de faibles quantités de mélanges liquide issues de dilutions successives avec des seringues chromatographiques n'a pas été satisfaisante.

Des essais de dilution sous forme vaporisée d'une quantité connue de méthanol dans une bouteille de volume défini a permis de mettre en évidence que le méthanol pouvait s'adsorber. Lors de nos essais, une bouteille en verre de grand volume (d'environ 2,5 L) est utilisée. Celle-ci est nettoyée et séchée avant chaque utilisation, puis balayée par un gaz

neutre (Hélium) afin de limiter les impuretés (pouvant perturber les mesures du chromatographe), puis refermée hermétiquement par un septum. Ensuite une faible quantité de méthanol est introduite à l'aide d'une seringue chromatographique. Les quantités de méthanol injectées sont inférieures à la quantité vaporisable dans la bouteille, afin d'éviter la formation d'un excès de liquide. L'ensemble du méthanol est sous forme vapeur à la pression atmosphérique dans un mélange gazeux d'Hélium. Le mélange gazeux est homogénéisé par agitation avec des éléments solides et la composition du méthanol est déterminée à partir de la connaissance de la quantité de méthanol introduite et du volume de la bouteille. La quantité totale de gaz injectée dans le chromatographe est déterminée à partir de la loi des gaz parfaits Eq.3, et la quantité de méthanol est calculée grâce à la connaissance de la composition en méthanol. En utilisant des billes de téflon comme éléments solides pour homogénéiser le mélange gazeux, on observe des incohérences en comparant les résultats issus de l'injection de différentes compositions de méthanol. Nous avons changé le système d'agitation en téflon par des billes en verre. Les aires de méthanol mesurées pour des quantités de méthanol injectées, estimées équivalentes avec les billes de verre, sont en fait bien supérieures aux aires mesurées lorsque l'agitation est effectuée avec des billes de téflon. Ces essais ont permis de mettre en évidence que le méthanol s'adsorbe sur le téflon. Afin d'éviter tous problèmes liés à l'injection du méthanol par seringue chromatographique, nous avons choisi de réaliser les dilutions de méthanol directement dans la cellule d'équilibre, et d'effectuer des prélèvements via les échantillonneurs ROLSI™ [Gui00]. Les sites d'adsorption du méthanol dans la cellule d'équilibre ont été limités : l'enrobage en téflon du barreau aimanté de la cellule d'équilibre a été démantelé. Dans la même idée, afin que le méthanol en solution soit représentatif de la quantité introduite au départ, nous avons isolé le capteur de pression de la cellule afin d'éviter tout volume mort où du méthanol pourrait être piégé lors de l'ajout du diluant. La dilution est effectuée en introduisant une faible quantité de méthanol dans la cellule d'équilibre, puis en ajoutant un diluant jusqu'à l'obtention d'un mélange liquide homogène au sein de la cellule d'équilibre. Différentes quantités de ce mélange sont échantillonnées et analysées via le chromatographe à phase gaz.

La méthode utilisée pour quantifier le méthanol introduit dans la cellule a évolué au cours du temps, aussi les deux paragraphes suivants présentent l'évolution de la technique de préparation des mélanges à faibles teneurs de méthanol synthétisés dans la cellule pour réaliser l'étalonnage de la réponse des détecteurs avec le méthanol.

a) Méthode de dilution du méthanol et d'étalonnage de la réponse du FID pour les études à faible teneur dans l'éthane et le propane

Pour effectuer l'étalonnage du FID avec le méthanol pour l'étude des mélanges à faible concentration en méthanol pour les mélanges binaires "éthane - méthanol" et "propane - méthanol", la quantité de méthanol injectée dans la cellule est introduite dans la ligne de chargement du diluant grâce à un septum et une seringue chromatographique. Une double détermination afin d'estimer la quantité de méthanol introduite dans la ligne de chargement est effectuée. D'une part la connaissance du volume introduit permet d'estimer la quantité injectée, et d'autre part la seringue a été pesée avant et après l'injection du méthanol et l'écart entre les deux méthodes de quantification est inférieur à 1 %, pour l'injection de 1,5 et de 25 μ l. Après que le méthanol ait été introduit dans la ligne de chargement, le diluant, de l'éthane, est injecté à partir d'une presse manuelle, en balayant cette même ligne de chargement. La totalité du méthanol injecté au travers du septum est ainsi entraînée dans la cellule d'équilibre. Le diluant est introduit jusqu'à ce qu'une pression supérieure à sa pression de vapeur saturante à la température de la cellule soit obtenue, cela afin d'obtenir un mélange liquide monophasique au sein de la cellule d'équilibre. Les compositions en méthanol des mélanges réalisés sont trop faibles pour qu'un équilibre 'liquide - liquide' (ELL) soit formé. Un exemple des compositions des ELL obtenues pour ce mélange est présenté par Lam et Luks [Lam91]. Les mélanges synthétisés sont donc monophasiques. La quantité d'éthane introduite sous pression est déterminée à partir des propriétés volumétriques [All96] de l'éthane pur liquide aux températures et pressions mesurées au sein de la cellule d'équilibre. Le volume de la cellule d'équilibre est étalonné au préalable, par l'injection maîtrisée de propane liquide à l'aide d'une presse volumétrique de précision. La composition du mélange est alors déterminée, en estimant que tout le méthanol injecté est solubilisé dans le mélange.

La réponse du FID avec le méthanol est obtenue par l'analyse d'échantillons de différentes quantités du mélange liquide monophasique à faible composition en méthanol. L'éthane est analysé sur le TCD, alors que le méthanol est analysé sur le FID. La réponse du TCD avec l'éthane est préalablement étalonnée grâce à l'injection de différentes quantités d'éthane vapeur, à température et pression ambiantes, à l'aide de seringues chromatographiques, et est présenté en annexe {voir AIII.3}. Pour chaque prélèvement, la quantité de diluant échantillonnée est mesurée via le TCD. La quantité de méthanol

échantillonnée est alors estimée par connaissance de la composition en méthanol du mélange synthétisé. Les aires des pics chromatographiques relatifs au méthanol (mesurés par le FID) sont alors corrélées à la quantité de méthanol que l'on estime avoir échantillonnée. Deux mélanges de compositions différentes en méthanol sont nécessaires pour étalonner la réponse du FID avec le méthanol pour l'ensemble des quantités de méthanol que l'on va mesurer pour la partie de notre étude dont le but est de simuler les conditions obtenues en tête de déséthaniseur et de dépropaniseur. Cet étalonnage est présenté en annexe {voir AIII.3}.

b) Méthode de dilution du méthanol pour les études à faible teneur dans des mélanges multi-constituants (propane, n-butane, n-pentane et n-heptane)

Avec le temps, nous avons amélioré la méthode de quantification du méthanol introduit dans la cellule d'équilibre lors de la synthèse des mélanges utilisés pour les étalonnages de la réponse des détecteurs chromatographiques. Cette fois-ci, notre méthode permet de mesurer la quantité de méthanol effectivement contenue dans la cellule d'équilibre. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un capteur de pression 50 kPa d'une précision de 10 Pa, dont l'étalonnage est présenté en annexe {voir AII.1}. Dorénavant, le méthanol est introduit en excès, sous forme liquide dans la cellule, puis on dépressurise la cellule au moyen d'une pompe à vide jusqu'à ce qu'il soit entièrement vaporisé. Lorsque la pression mesurée dans la cellule d'équilibre est inférieure à la pression de vapeur saturante du méthanol à la température d'étude, on le considère comme un gaz parfait. La densité du méthanol contenu dans la cellule est alors déterminée à partir de la mesure de la pression qu'il exerce et de la température de la cellule. Puis le méthanol est dilué par injection d'un hydrocarbure d'étude, comme l'éthane précédemment, jusqu'à l'obtention d'une pression supérieure à la pression de vapeur saturante du diluant pur, signifiant que le contenu de la cellule est sous forme liquide seulement. Les faibles compositions en méthanol ne permettent pas l'obtention d'un ELL, le mélange liquide obtenu est donc monophasique. La densité du diluant est déterminée à partir des propriétés volumétriques du corps pur aux conditions de température et de pression mesurées au sein de la cellule d'équilibre [AII96]. Le volume de la cellule étant constant, la détermination de la densité des deux constituants permet d'estimer la composition du mélange synthétisé.

Cette nouvelle manière de déterminer la quantité de méthanol introduite dans la cellule présente l'intérêt d'une mesure directe qui permet de quantifier le méthanol effectivement

introduit et disponible dans la cellule d'équilibre. On peut penser que si il subsiste quelques sites d'adsorption pour le méthanol, ils sont déjà saturés lorsque l'on mesure sa pression et que l'adsorption du méthanol n'évolue pas lors de l'ajout du diluant.

Les résultats des étalonnages obtenus en utilisant cette méthode de dilution sont cohérents. La méthode d'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques lors des études des mélanges multi-constituants est différente de celle utilisée pour l'étude des mélanges binaires, et est décrite ci-après.

3.4.3) Méthode d'étalonnage des rapports des facteurs de réponses des détecteurs pour l'étude des mélanges multi-constituants

La méthode que nous souhaitons utiliser est basée sur le fait que le facteur de réponse (F) d'un détecteur pour un composé est constant sur un large domaine de mesure (notamment pour les analyses de traces sur FID [Tra95]). A partir de cette hypothèse, nous estimons que le rapport des facteurs de réponse entre deux composés est aussi constant pour un certain domaine de mesure. Nous souhaitons donc déterminer le rapport des facteurs de réponse de tous les composés par rapport à un même composé servant de référence. Lors de l'analyse, la les mesures issues des détecteurs chromatographiques permettent de déterminer les rapports des aires entre chacun des composés et le composé de référence. Ainsi, la connaissance des rapports des facteurs de réponse entre chacun des composés et le composé de référence permettent de déterminer les rapports de compositions de ces derniers. De cette manière, la composition de toutes les espèces du mélange analysé est connue.

D'une manière plus détaillée, nous avons établi que le nombre de moles d'un composé i (n_i) analysé sur un détecteur est égal à : l'aire du pic chromatographique (A) multipliée par son facteur de réponse (F) :

$$n_i = A_i \times F_i \quad (\text{Équation 4})$$

Ainsi, pour deux composés, on obtient :

$$\frac{n_i}{n_j} = \left(\frac{A_i}{A_j} \right) \times \left(\frac{F_i}{F_j} \right) = \left(\frac{x_i}{x_j} \right) \quad (\text{Équation 5})$$

Notre but est de déterminer le rapport des facteurs de réponse $\left(\frac{F_i}{F_j} \right)$ entre tous les composés de l'étude (i) et un solvant (j). Le solvant est un des composés à étudier aussi.

Le rapport du facteur de réponse entre deux composés est établi à partir de l'analyse de mélanges de différentes compositions d'un composé d'étude avec le solvant. Différentes quantités d'un mélange de composition fixe sont injectées dans le chromatographe. Pour chaque injection, l'aire du pic chromatographique du composé étudié (A_i) est représentée en fonction de l'aire du pic chromatographique du solvant (A_j). L'allure de cette courbe est une droite passant par l'origine (voir Figure 32). La pente de cette droite représente la valeur du rapport des aires des pics chromatographique $\left(\frac{A_i}{A_j}\right)$ établie pour un mélange de composition molaire x_i , dont le rapport de composition est $\left(\frac{x_i}{x_j}\right)$.

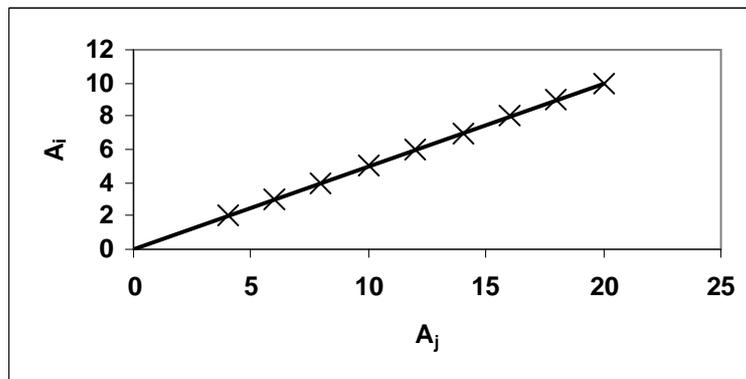


Figure 32 : Graphe théorique représentant le rapport des aires des pics chromatographiques pour un mélange de composition x_i

la valeur du rapport des aires des pics chromatographique $\left(\frac{A_i}{A_j}\right)$ est donnée par la pente de la droite issue de $(A_i) = f(A_j)$ pour un mélange de composition x_i

En effectuant la même procédure pour des mélanges de compositions différentes, de nouvelles valeurs du rapport des aires des pics chromatographiques sont mesurées pour de nouvelles valeurs de rapports de compositions. On peut alors représenter le rapport des compositions des mélanges étudiés avec le rapport des aires des pics chromatographiques correspondants. Nous sommes alors censés obtenir une droite passant par l'origine (voir Figure 33) qui relie le rapport de composition entre les deux composés au rapport des aires des pics chromatographiques mesurées. La valeur de la pente issue de cette corrélation est le rapport des facteurs de réponse $\left(\frac{F_i}{F_j}\right)$ entre le composé étudié (i) et le solvant (j).

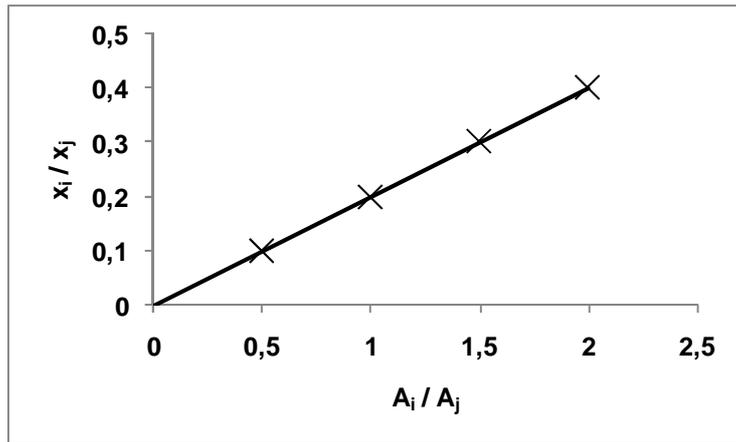


Figure 33 : Graphe théorique représentant le rapport des facteurs de réponse de deux constituants
la valeur du rapport des facteurs de réponse des détecteurs chromatographiques pour deux constituants i et j

$$\left(\frac{F_i}{F_j}\right) \text{ est donnée par la pente de la droite issue de } \left(\frac{x_i}{x_j}\right) = f\left(\frac{A_i}{A_j}\right)$$

Les rapports des facteurs de réponse de l'ensemble des composés à étudier par rapport au même solvant sont déterminés de cette manière.

Lors des expérimentations, le prélèvement d'un échantillon d'une phase du mélange étudié est analysé par les détecteurs du chromatographe. La mesure de l'aire des pics chromatographiques de tous les constituants nous donne accès au rapport de l'aire des pics chromatographiques de chacun des composés par rapport à l'aire du pic chromatographique

du solvant : $\left(\frac{A_i}{A_j}\right)$. Par conséquent, l'ensemble des rapports de composition entre les

composés i et le solvant j : $\left(\frac{x_i}{x_j}\right)$ peuvent être déterminés grâce à la connaissance des rapports des facteurs de réponse.

De cette manière, tous les rapports de composition entre les composés et le solvant $\left(\sum_{i=1; i \neq j}^n \frac{x_i}{x_j}\right)$ peuvent être déduits, nous permettant de définir la composition du solvant dans le

système en utilisant l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad \text{(Équation 6)}$$

Qui est équivalente à :

$$1 + \sum_{i=1; i \neq j}^n \frac{x_i}{x_j} = \frac{1}{x_j} \quad \text{(Équation 7)}$$

Les rapports de composition de chacun des composés avec le solvant ayant été préalablement établis, la composition de chacun des constituants dans la phase échantillonnée est mesurée.

Cette méthode d'étalonnage est présentée dans le livre intitulé "Phase Equilibria: Measurement and Computation" de Raal et Mühlbauer [Raa97].

Cette technique d'étalonnage est utilisée en l'état pour déterminer le rapport des facteurs de réponse des hydrocarbures. Néanmoins, quelques corrections ont dû être effectuées pour représenter au mieux le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre le méthanol et le diluant.

En fait, l'analyse des mélanges de méthanol (à faible teneur) + diluant, montre effectivement une évolution linéaire de l'aire mesurée des pics chromatographiques via le FID pour le méthanol et via le TCD pour le diluant. Néanmoins, la droite qui en résulte ne passe pas par l'origine, voir Figure 34. Le sens de la déviation indique qu'une certaine quantité de méthanol est adsorbée au sein du système d'échantillonnage et d'analyse. Une constante d'adsorption est alors ajoutée à l'aire mesurée de chacun des pics chromatographiques de méthanol. La même constante est utilisée pour les différents mélanges étudiés. De cette manière, l'évolution de l'aire modifiée des pics de méthanol en fonction de l'aire des pics du diluant peut être estimée à l'aide d'une droite qui passe par l'origine (voir l'exemple pour le méthanol et le n-pentane en Figure 35). Grâce à l'utilisation de cette constante d'adsorption, on obtient une proportionnalité entre les aires des pics de méthanol modifiés et les aires des pics du diluant, qui peut être ramenée au cas théorique présenté dans la Figure 32. L'évolution des valeurs du rapport de l'aire modifiée des pics chromatographiques de méthanol avec l'aire

des pics chromatographiques du solvant : $\left(\frac{A_{MeOH\ mod.}}{A_{C5}} \right)$ à différents rapports de compositions

$\left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C5}} \right)$ permet de mesurer le rapport du facteur de réponse des détecteurs pour ces deux

composés, comme présenté dans la Figure 33.

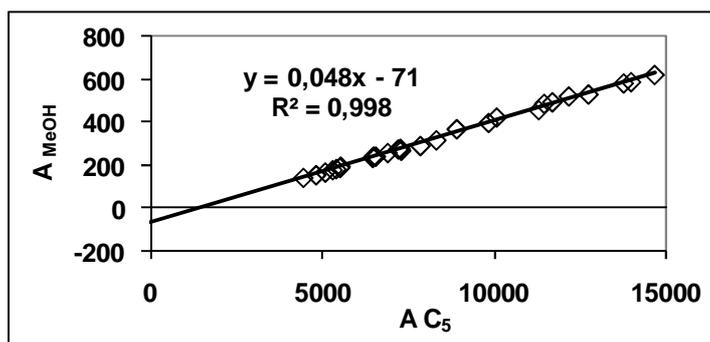


Figure 34 : Aires des pics chromatographiques de méthanol (A_{MeOH}) analysés sur FID en fonction de l'aire des pics chromatographiques de n-pentane (A_{C_5}) analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange à 235 ppm molaire en méthanol

La ligne noire est une représentation linéaire

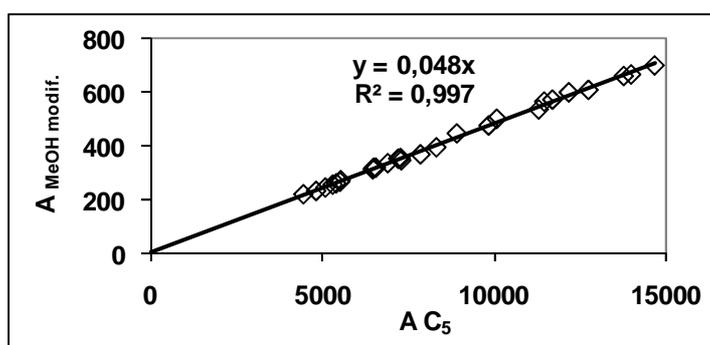


Figure 35 : Aires modifiée des pics chromatographiques de méthanol analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de n-pentane analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange à 235 ppm molaire en méthanol

La ligne noire est une représentation linéaire passant par l'origine

La détermination des rapports des facteurs de réponses pour les différentes études est présentée en annexe {voir AIII.4 et AIII.5}.

3.5) Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les appareils choisis pour réaliser les mesures des équilibres entre phases. Deux types de mesures distinctes à des domaines de température différents ont été envisagés. Deux appareillages, tous deux étant basés sur une technique de type statique - analytique, ont été sélectionnés et présentés.

On utilise le premier appareillage pour mesurer les ELV de faibles quantités de méthanol dans des mélanges d'hydrocarbures à des températures supérieures à la température de fusion du méthanol.

On utilise le second pour mesurer la limite de solubilité du méthanol dans des mélanges 'liquide - vapeur' : azote - hydrocarbure (ESLV), à des températures inférieures à la température de fusion du méthanol.

Notre travail porte sur la mesure de faibles quantités de méthanol, aussi, la méthode de quantification de ce composé est primordiale. Afin de ne pas déstabiliser l'équilibre thermodynamique obtenu au sein de la cellule d'équilibre, et de ne pas saturer le chromatographe (détecteurs ou colonne), la quantité échantillonnée est limitée. Comme les teneurs en méthanol sont faibles, les quantités à analyser le sont aussi, et ne peuvent être introduites de manière maîtrisable par injection directe dans l'outil analytique. L'utilisation de dilutions de méthanol est nécessaire. Après de nombreux essais, nous avons préféré réaliser les dilutions de méthanol directement au sein de la cellule d'équilibre. Les échantillonneurs ROLSI™ [Gui00] sont utilisés alors pour prélever des quantités variables des mélanges.

Pour estimer précisément la composition des mélanges que nous synthétisons, mettant en jeu de faibles teneurs en méthanol, nous avons limité au maximum les sites d'adsorption et de piégeage où il pourrait s'accumuler au sein de la cellule d'équilibre. A cette fin, nous avons démantelé l'enrobage en téflon du barreau aimanté et isolé le capteur de pression 4 MPa. Cette dernière étape permet de limiter les volumes morts, lors de la réalisation des mélanges en vue de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques.

Ainsi, on détermine de manière fiable la composition du mélange que l'on synthétise. Deux approches, qui ont évolué au cours de la thèse, sont proposées. Leurs différences résident dans la méthode de détermination de la composition du mélange (à faible teneur en méthanol) et dans la méthode d'étalonnage de la réponse des détecteurs.

La première approche a permis de corréler la réponse du FID pour des analyses quantitatives en méthanol lors des études des ELV des mélanges binaires "éthane - méthanol" et "propane - méthanol" pour de faibles teneurs en méthanol. Pour déterminer la composition des mélanges à faibles teneurs en méthanol dans la cellule d'équilibre, on a quantifié le méthanol introduit dans la ligne de chargement de la cellule par pesée d'une seringue chromatographique, avant et après introduction d'un volume connu de méthanol (double

détermination de la quantité injectée). Le diluant balaye ensuite cette ligne de chargement afin d'entraîner tout le méthanol dans la cellule d'équilibre jusqu'à formation du mélange liquide homogène au sein de cette dernière.

Lors de l'échantillonnage de différentes quantités de ce mélange, la quantité de diluant prélevée est mesurée, grâce à l'étalonnage, au préalable, de la réponse du TCD avec le diluant (éthane). Ainsi, à partir de la connaissance du facteur de dilution du mélange synthétisé, on estime la quantité de méthanol échantillonnée. C'est de cette manière que l'étalonnage de la réponse du FID pour le méthanol a été déterminé lors de l'étude des mélanges binaires pour de faibles teneurs en méthanol.

La seconde approche a permis de déterminer le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre le méthanol et son diluant pour les études des ELV des mélanges multi-constituants d'hydrocarbures pour de faibles teneurs en méthanol. Dans cette approche, la quantité de méthanol introduit dans la cellule d'équilibre est estimée en mesurant la pression qu'une faible quantité de ce composé vaporisé y exerce. Cette méthode permet une mesure directe de la quantité de méthanol disponible dans la cellule d'équilibre à l'injection du solvant.

Lors de l'échantillonnage de différentes quantités de ce mélange, l'évolution de l'aire du méthanol en fonction de l'aire du diluant est déterminée. Une évolution proportionnelle est attendue, et les mesures présentent un comportement certes linéaire, mais non proportionnel. Nous avons constaté qu'une quantité constante de méthanol s'adsorbe dans le circuit analytique. Pour pallier ce problème, une constante a été ajoutée aux aires des pics de méthanol effectivement mesurées. Cette constante permet de prendre en considération la quantité de méthanol adsorbée dans le circuit analytique, et d'obtenir une variation proportionnelle de l'évolution de l'aire modifiée du méthanol avec l'aire du diluant. L'analyse de plusieurs mélanges à différentes compositions a permis de déterminer le rapport des facteurs de réponse (évolution du rapport des compositions entre les deux composés avec les rapports des aires correspondants) en tenant compte de la modification de l'aire du méthanol. C'est ainsi que l'on a déterminé le rapport des facteurs de réponse entre le méthanol et le diluant lors de l'étude des mélanges multi-constituants d'hydrocarbures pour de faibles teneurs en méthanol.

L'ensemble de ces démarches permettent d'établir l'étalonnage de la réponse des détecteurs pour les analyses de traces de méthanol lors des études présentées dans le chapitre V. Le chapitre suivant présente les étapes de validation de l'appareillage à haute température, en mesurant de nouvelles données d'ELV que l'on puisse comparer à des données existantes.

CHAPITRE IV) Validation de l'appareillage de mesure à haute température et génération de nouvelles données d'ELV pour les mélanges binaires propane – méthanol et n-butane - méthanol

- 4.1) Mesures de l'ELV du mélange "propane - méthanol" sur l'ensemble des compositions à 313 K 97
- 4.2) Mesures de l'ELV du mélange " n-butane - méthanol" sur l'ensemble des compositions de 323 à 443 K 102

Ce paragraphe présente les étapes de validation de l'appareillage à haute température. Des mesures d'ELV du système binaire "propane - méthanol" à 313 K sont réalisées avec notre appareil. Les résultats sont comparés d'une part aux données de la littérature, et d'autre part à des mesures complémentaires effectuées avec un appareillage basé sur une méthode synthétique.

L'appareil a aussi été utilisé pour mesurer des ELV du système binaire n-butane - méthanol sur l'ensemble du domaine compositionnel à six températures différentes. Deux jeux isothermes peuvent être comparés avec des données de la littérature, et quatre nouvelles isothermes permettent d'accroître la base de données pour ce système.

This part presents the steps for the validation of the high temperature apparatus. VLE data for the "propane - methanol" binary system were obtained at 313 K and compared, in the one hand to literature data, and in the other to complementary measurements performed with an apparatus based on synthetic method.

The apparatus was also used to measure VLE data for the "n-butane – methanol" binary system at six temperatures for the entire range of compositions. Two isotherms allowed comparisons with literature data, and four other isotherms, all at new temperatures, enlarged the database for this system.

4.1) Mesures de l'ELV du mélange "propane - méthanol" sur l'ensemble des compositions à 313 K

Pour valider notre appareillage expérimental¹, nous avons acquis des données d'ELV du mélange binaire "propane - méthanol" sur l'ensemble des compositions. Nous avons choisi ce mélange car il comporte des composés de notre étude, et parce que des données de la littérature existent. Notre but est de vérifier la qualité des mesures obtenues avec notre appareil sur des mélanges dont les équilibres entre phases sont bien connus, avant de l'utiliser en toute confiance pour réaliser de nouvelles mesures d'ELV, notamment pour des domaines de compositions plus faibles.

Le méthanol utilisé est fourni par Aldrich avec une pureté de 99,93 %, et le propane par Merck avec une pureté de 99,95 %.

Au niveau analytique, le méthanol et le propane sont séparés par une colonne HayeSep T (1,5 m de long, 100/120 mesh, Silcosteel™ 1/8^{ème} pouce) maintenue à 403 K. Le débit d'hélium (gaz vecteur) est de 25 mL.min⁻¹. Dans ces conditions, le temps de rétention du méthanol est de 3 minutes et 20 secondes, alors que celui du propane est de 55 secondes. Les deux composés sont analysés sur TCD.

La température est mesurée par des sondes de platine dont la précision est de 0,015 K {voir ANNEXE ; AII.1.a}. La pression du système est mesurée par un capteur de pression 4 MPa dont la précision est de 0,4 kPa {voir ANNEXE ; AII.1.b}.

L'étalonnage de la réponse du TCD est effectué par injections de quantités connues de chacun des constituants à l'aide de seringues chromatographiques comme présenté précédemment {voir CHAPITRE III ; III.3.4.1}. L'écart maximal issue de l'étalonnage de la réponse du TCD avec le propane est de 4 % pour les injections de $4,8 \cdot 10^{-7}$ à $9 \cdot 10^{-6}$ moles et de 5 % avec le méthanol pour des quantités de $8,8 \cdot 10^{-8}$ à $4 \cdot 10^{-5}$ moles. Les étalonnages sont présentés en annexe {voir AIII.1}.

De nouvelles données d'ELV du mélange binaire propane - méthanol ont été générées à une température moyenne de 313,01 K. L'écart moyen de température, entre les points qui ont permis de réaliser cette isotherme est de 0,04 K. L'écart moyen sur les pressions mesurées au cours de la série de mesures PTxy est de 1,9 kPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 21. En les comparant avec ceux de Galivel - Solastiouk *et al.* [Gal86] (voir Figure

¹ présenté dans le CHAPITRE III {III.3.2.2}

36), nous observons une déviation systématique entre les deux jeux de mesures. L'enveloppe de phases que nous avons mesurée est légèrement translatée vers des compositions de propane supérieures par rapport aux données de Galivel - Solastiouk *et al.* [Gal86].

T / K	P / MPa	ΔP / %	x_{C_3} / fraction molaire	Δx_{C_3} / %	y_{C_3} / fraction molaire	Δy_{C_3} / %
313,04	0,389	0,8	0,037	4	0,900	0,5
313,04	0,488	0,5	0,049	5	0,920	0,4
313,04	0,648	0,9	0,072	4	0,934	1,0
313,02	0,739	0,3	0,088	4	0,948	0,3
313,00	0,878	0,3	0,115	4	0,955	0,3
313,02	1,001	0,2	0,148	4	0,963	0,2
312,96	1,085	0,2	0,180	4	0,965	0,2
312,95	1,157	0,1	0,217	4	0,968	0,2
313,03	1,204	0,4	0,244	3	0,969	0,2
312,94	1,224	0,2	0,26	5	0,969	0,2
312,99	1,289	0,1	0,36	5	0,972	0,1
312,99	1,310	0,03	0,40	4	0,978	0,2
313,04	1,371	0,02	0,943	0,8	0,977	0,7
313,02	1,372	0,01	0,951	0,8	0,979	0,7
313,02	1,376	0,05	0,984	0,7	0,984	0,7

Tableau 21 : Mesures effectuées sur le mélange propane (C₃) - méthanol à une température moyenne de 313,01 K

ΔP : écart type sur la mesure de pression de la mesure d'une donnée PTxy, Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

Nos données ont été modélisées en utilisant l'approche présentée en annexe {voir AI.2}. L'équation d'état de PR [Pen76] utilise la fonction alpha de Mathias-Copeman [Mat83], et la règle de mélange Wong-Sandler [Won92] couplée au modèle de coefficient d'activité NRTL [Ren68]. Les paramètres énergétiques du modèle NRTL et le coefficient d'interaction binaire de la règle de mélange de WS ont été ajustés sur les données expérimentales par minimisation d'une fonction objectif portant sur un ajustement Flash, c'est-à-dire sur les compositions en phase liquide et vapeur à température et pression données. La valeur du paramètre non randomness du modèle NRTL est fixée à 0,3. La valeur des paramètres ajustés est de $1,55 \cdot 10^4$ pour τ_{12} , de $4,46 \cdot 10^3$ pour τ_{21} et de -0,11 pour k_{ij} . L'écart relatif moyen obtenu entre nos résultats expérimentaux et la représentation issue du modèle ajusté sur nos données est de 1,3 % sur la composition du propane en phase liquide et de 0,5 % pour sa composition en phase vapeur.

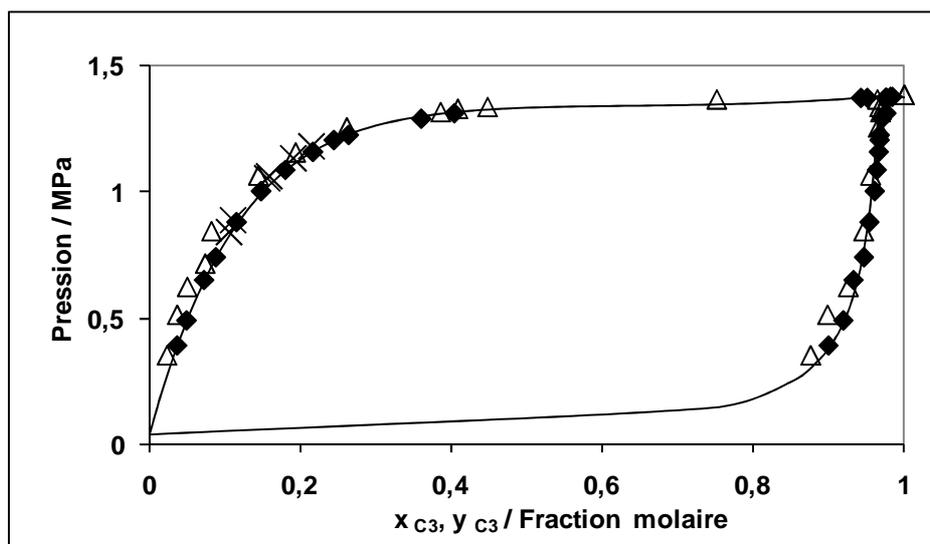


Figure 36 : Enveloppe diphasique Pxy du mélange propane (C₃) - méthanol

(Δ) : Galivel-Solastiouk et al. [Gal86] à 313,1 K; (\blacklozenge) : nos résultats avec l'appareil à valider à une température moyenne de 313,01 K; ligne noire: représentation de nos données avec le modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans cette partie ; (\times) : mesures effectuées avec la cellule à volume variable à une température moyenne de 313,2 K

Pour vérifier la qualité des mesures que nous avons effectuées avec l'appareillage statique - analytique, nous avons réalisé certaines mesures avec une autre technique. Cette dernière est basée sur une méthode synthétique et utilise une cellule à volume variable, comme énoncé précédemment {voir CHAPITRE III ; III.3.2.1}, et dont une description détaillée est présentée par Fontalba *et al.* [Fon84]. Cet appareil permet de mesurer les pressions de bulle de mélanges de composition connue. Le domaine de composition pour lequel on peut observer une forte influence de la pression de bulle du système est défini, pour le système propane - méthanol à 313 K, par des compositions de propane inférieures à 30 %.

Les mesures avec la cellule à volume variable ont été effectuées de la manière suivante :

La cellule est nettoyée et évacuée au moyen d'une pompe à vide. La cellule est alors isolée, et pesée sur une balance de précision. Elle est ensuite connectée à une ligne de chargement. La ligne est évacuée et le méthanol préalablement dégazé (composé le plus lourd) est transféré dans la ligne de chargement, puis dans la cellule (préalablement au vide). La cellule est isolée et pesée à nouveau afin de déterminer la quantité de méthanol introduite. La cellule est à nouveau connectée à une ligne de chargement. Après que la ligne a été évacuée, du propane est introduit dans la cellule à volume variable. Elle est isolée et pesée à nouveau, afin de déterminer la quantité de propane introduite. La composition molaire du mélange est ainsi connue, avec une précision de l'ordre de 0,1 %.

La cellule, contenant le mélange de composition globale connue, est introduite dans une enceinte thermostatée pour être chauffée à la température d'étude. Deux sondes de platine mesurent la température avec une précision supérieure à 0,1 K. La précision sur la mesure de la pression au sein de la cellule d'équilibre est estimée à 4 kPa, en comparant l'ajustement des mesures du capteur de pression, avec les pressions imposées par l'équilibrage d'une balance à poids mort (Desgranges & Huot 5202S CP, n° 3311, 0,3 à 40 MPa, Aubervilliers, France) ; le fonctionnement de la balance à poids mort est explicité en annexe {voir ANNEXE II ; AII.1 ou AII.2}. Le piston de la cellule variable est connecté à une presse hydraulique et possède un capteur de déplacement optique, permettant une mesure précise de son déplacement. Lorsque l'équilibre thermique est atteint au sein de l'enceinte de régulation et de la cellule d'équilibre (stabilisation des mesures issues de l'ensemble des sondes de température du dispositif pendant au moins trente minutes), on procède à l'homogénéisation du mélange grâce à un agitateur situé à l'intérieur de la cellule. Le piston mobile, connecté à la presse hydraulique, permet de maîtriser le changement de volume de la cellule. Pour chaque volume offert au mélange, et après agitation, on mesure la pression générée. Puis en répétant ce protocole, tout en diminuant le volume de la cellule jusqu'à dépasser la pression de bulle, on obtient deux courbes distinctes, qui représentent l'évolution de la pression du mélange avec la diminution du volume. Ces courbes sont représentatives d'une part, de la compressibilité du mélange sous forme 'liquide - vapeur' (la pression du système évolue peu avec la diminution du volume, forte compressibilité du mélange), et d'autre part, de la compressibilité du mélange sous forme monophasique liquide (loin du point critique) ; la pression du système évolue alors rapidement avec la diminution du volume, le liquide étant peu compressible. Au voisinage du point de rencontre des deux courbes de compressibilité, ces dernières peuvent être assimilées à des droites, et leur intersection permet une détermination précise de la pression de bulle du mélange.

Les mesures réalisées avec cet appareillage sont présentées dans le Tableau 22.

T / K	P / MPa	x ₁
313,2	0,836	0,1017
313,1	0,884	0,1117
313,0	1,055	0,1582
313,3	1,062	0,1596
313,3	1,130	0,1921
313,3	1,180	0,2163

Tableau 22 : Mesures effectuées sur le mélange propane (1) - méthanol (2) avec une cellule à volume variable, à une température moyenne de 313,2 K

La Figure 37, présente plus en détail le domaine pour lequel nous avons effectué les mesures avec la cellule à volume variable. Il présente aussi une comparaison avec les données de Schneider [Sch78] à une température équivalente. Le résultat de cette comparaison nous conforte quant à la justesse des mesures effectuées avec l'appareillage analytique. Les mesures réalisées avec la technique synthétique valident les données mesurées avec notre appareillage statique - analytique. La qualité des mesures issues de l'appareillage analytique est satisfaisante, et son utilisation pour réaliser de nouvelles mesures d'équilibres entres phases est validée.

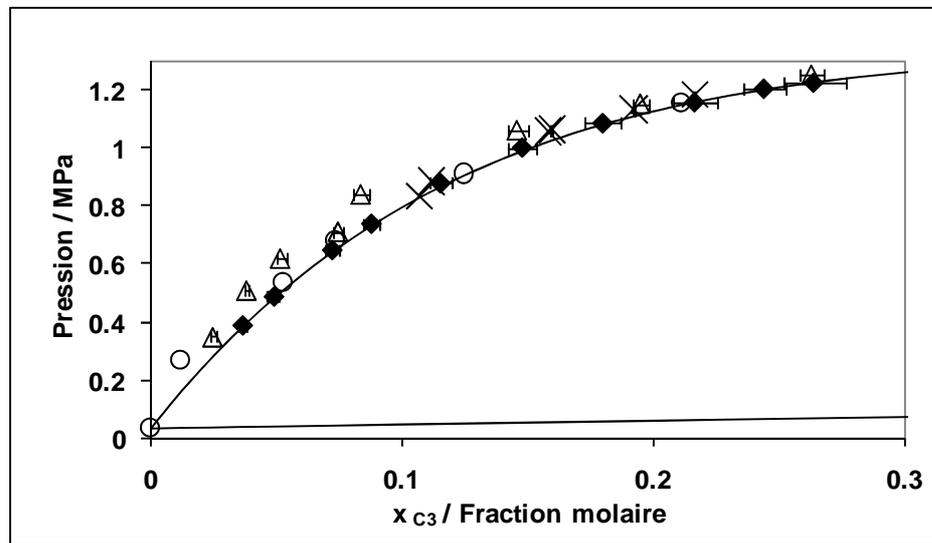


Figure 37 : Zoom de la courbe Px présentant l'ELV du mélange propane (C₃) - méthanol à 313 K
 (△) : données de Galivel-Solastiouk et al. [Gal86] à 313,1 K; (○) : données de Schneider [Sch78] à 313,15 K;
 (◆) : mesures effectuées avec notre technique statique analytique (CPG) à 313 K; ligne noire: représentation de nos données avec le modèle PR-MC-WS-NRTL ; (×) : mesures effectuées avec la cellule à volume variable à 313,2 K

4.2) Mesures de l'ELV du mélange " n-butane - méthanol" sur l'ensemble des compositions de 323 à 443 K

L'étude bibliographique précédente { voir CHAPITRE II ; II.2.2.3 }, nous montre que le système binaire n-butane - méthanol a été étudié par plusieurs auteurs à différentes températures sur l'ensemble du domaine compositionnel. Néanmoins, peu de données sont disponibles à des températures proches de la température critique du n-butane (425,12 K [Rei87]) et une seule isotherme à une température supérieure (469,9 K). C'est pourquoi, nous avons effectué une campagne de mesure dans le but de compléter les jeux de données existants pour ce mélange binaire.

Une colonne Porapak Q (2 m de long, 80/100 mesh, 1/8^{ème} pouce) maintenu à 393 K permet de séparer le méthanol et le n-butane. Le débit du gaz vecteur (hélium) est de 25 mL.min⁻¹. Les deux composés sont analysés sur TCD.

La précision de mesure des sondes de température est de $\pm 0,015$ K, et celle du capteur de pression 4 MPa est de $\pm 0,4$ kPa, comme pour l'étude précédente. Les étalonnages de ces détecteurs sont présentés en annexes { voir AII.1 }.

Les incertitudes de l'étalonnage de la réponse du TCD avec le n-butane et le méthanol sont tous deux de ± 2 % pour des quantités injectées de $2,2 \cdot 10^{-6}$ à $4,1 \cdot 10^{-5}$ moles et de $2,5 \cdot 10^{-6}$ à $1,2 \cdot 10^{-4}$ moles respectivement. Les étalonnages sont présentés en annexes { voir AIII.2 }.

Six isothermes ont été réalisées, quatre en dessous de la température critique du n-butane à 323,22, 373,19, 403,13 et 423,09 K. Les données mesurées à 423,09 K, température très proche de la température critique du n-butane, présentent deux points critiques (et donc deux enveloppes de phases qui coexistent) à la place de l'azéotrope. Deux isothermes ont été établies à plus hautes températures, à 433,16 et 443,19 K. Les résultats sont présentés dans le Tableau 23.

T / K	P / MPa	x _{C4}	y _{C4}	ΔP / %	Δx _{C4} / %	Δy _{C4} / %
323,22						
323,36	0,052	0,00	0,00			
323,18	0,337	0,070	0,841	1,46	4	0,4
323,18	0,400	0,104	0,871	0,77	3	0,4
323,19	0,484	0,195	0,898	0,38	3	0,2
323,18	0,511	0,32	0,906	0,18	4	0,3
323,18	0,522	0,43	0,910	0,14	3	0,2
323,19	0,523	0,62	0,912	0,10	2	0,2
323,20	0,525	0,687	0,913	0,13	1	0,2
323,19	0,527	0,831	0,916	0,11	0,5	0,2
323,19	0,529	0,918	0,922	0,10	0,2	0,2
323,19	0,525	0,963	0,933	0,07	0,1	0,2
323,19	0,523	0,973	0,938	0,16	0,1	0,1
323,43	0,494	1,00	1,00			
373,19						
373,14	0,347	0,00	0,00			
373,17	0,572	0,018	0,367	0,72	7	2
373,21	0,956	0,058	0,632	0,29	3	0,9
373,16	1,243	0,107	0,733	0,14	3	1,0
373,19	1,428	0,168	0,773	0,16	3	0,6
373,18	1,553	0,259	0,797	0,13	3	0,5
373,21	1,638	0,378	0,813	0,06	2	0,5
373,20	1,687	0,57	0,823	0,05	2	0,4
373,20	1,712	0,723	0,834	0,05	0,8	0,4
373,19	1,720	0,780	0,840	0,05	0,5	0,4
373,19	1,720	0,898	0,867	0,04	0,2	0,3
373,19	1,709	0,926	0,881	0,05	0,2	0,3
373,20	1,583	0,9879	0,964	0,05	0,05	0,1
373,19	1,583	0,9884	0,965	0,06	0,03	0,1
373,18	1,519	1,00	1,00			
403,13						
403,06	0,831	0,00	0,00			
403,11	1,175	0,019	0,248	0,60	5	2
403,15	1,671	0,058	0,469	0,36	5	2
403,14	2,150	0,096	0,588	0,57	7	1
403,24	2,501	0,162	0,665	0,07	6	1
403,20	2,830	0,314	0,715	0,05	2	1
403,11	2,958	0,496	0,740	0,07	2	0,6
403,13	3,057	0,697	0,775	0,04	0,8	0,5
403,16	3,091	0,818	0,807	0,04	0,5	0,5
403,15	3,037	0,899	0,855	0,04	0,3	0,4
403,12	2,929	0,943	0,904	0,04	0,1	0,2
403,12	2,689	0,9918	0,9821	0,15	0,04	0,1
402,99	2,616	1,00	1,00			

T / K	P / MPa	x _{C4}	y _{C4}	ΔP / %	Δx _{C4} / %	Δy _{C4} / %
423,09						
423,07	1,379	0,00	0,00			
423,10	1,964	0,02	0,226	0,63	8	2
423,09	2,472	0,043	0,377	0,40	10	2
423,06	3,037	0,11	0,508	0,22	16	1
423,05	3,575	0,20	0,589	0,09	8	1
423,10	3,964	0,306	0,635	0,07	2	1
423,08	4,210	0,52	0,678	0,07	2	0,8
423,08	4,374	0,713	0,735	0,06	0,7	0,6
423,15	3,945	0,958	0,953	0,07	0,1	0,2
423,16	3,920	0,962	0,956	0,07	0,1	0,1
423,11	3,855	0,973	0,968	0,04	0,1	0,1
423,04	3,642	1,00	1,00			
433,16						
433,20	1,749	0,00	0,00			
433,23	2,082	0,009	0,103	0,34	11	3
433,15	2,197	0,015	0,149	0,17	10	2
433,04	2,570	0,026	0,239	0,42	5	2
433,17	3,011	0,045	0,333	0,34	6	2
433,19	3,503	0,088	0,418	0,62	8	1
433,23	3,543	0,092	0,428	0,68	7	1
433,08	4,029	0,156	0,500	0,21	4	2
433,17	4,054	0,158	0,512	0,10	4	1
433,13	4,415	0,24	0,557	0,07	6	1
433,18	4,594	0,279	0,566	0,07	3	1
433,21	4,845	0,424	0,615	0,05	2	1
443,19						
443,13	2,174	0,00	0,00			
443,15	2,454	0,0113	0,067	0,47	6	3
443,19	3,057	0,038	0,198	0,34	4	3
443,19	3,494	0,064	0,271	0,31	3	2
443,24	3,909	0,092	0,330	0,47	4	2
443,18	4,553	0,151	0,422	0,19	3	1
443,17	5,008	0,230	0,471	0,16	2	2
443,24	5,435	0,369	0,504	0,05	2	2

Tableau 23 : Résultats des mesures effectuées sur le mélange n-butane (C₄) - méthanol à différentes températures, avec l'appareil "statique - analytique"

x, y C₄ / fraction molaire ; ΔP : incertitude estimée par l'écart moyen des pressions mesurées lors de la mesure d'une donnée PTxy ; Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

Les deux isothermes déterminées aux deux plus basses températures, à 323 et 373 K, sont confrontées aux données de Leu *et al.* [Leu89] dans la Figure 38.

Les représentations des enveloppes de phases sont globalement en accord, malgré une déviation pour les plus fortes compositions en n-butane.

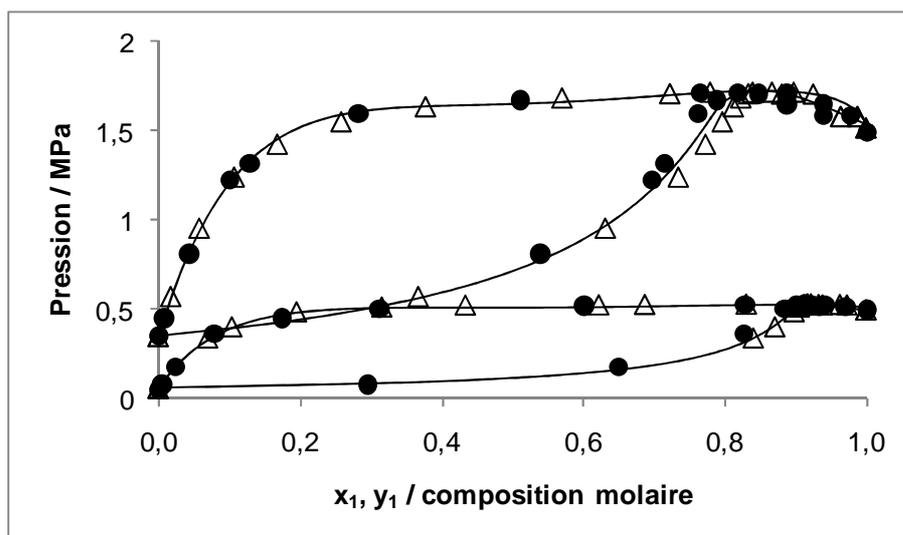


Figure 38 : Envelopes diphasiques Pxy du mélange n-butane (1) - méthanol (2) à 323 et 373 K
 (●) : Leu *et al.* [Leu89]; (△) : ce travail; lignes noires: représentation de nos données via le modèle PR-MC-WS-NRTL avec le paramètre non randomness ajusté à 0,45

Le modèle présenté en annexe {voir AI.2}, a été utilisé pour traiter ce système. Il utilise l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) [Pen76], la fonction alpha de Mathias-Copeman [Mat83] et la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) [Won92] faisant intervenir le modèle de coefficient d'activité NRTL [Ren68]. Les paramètres énergétiques du modèle NRTL et le coefficient d'interaction binaire de la règle de mélange de WS sont ajustés sur les données expérimentales de deux manières différentes.

Première manière : la valeur du paramètre "non randomness" (α_{12}) est prise égale à 0,3 et les autres paramètres sont ajustés à partir d'une fonction objectif portant sur la pression de bulle et la composition du n-butane en phase vapeur. C'est de cette manière que les données sont traitées dans la partie bibliographie {voir CHAPITRE II ; II.2.2.3}. Dans ces conditions, l'écart relatif moyen obtenu entre les représentations du modèle et l'ensemble des données expérimentales est de $\pm 4,3 \%$ sur la pression et de $\pm 4,4 \%$ sur la composition du n-butane en phase vapeur.

Deuxième manière : tous les paramètres sont ajustés, et la valeur optimale de α_{12} est de 0,45. La méthode de calcul utilisée pour l'ajustement des paramètres du modèle est le Flash isotherme. La fonction objectif à minimiser porte donc, à température et pression fixées, sur les compositions du n-butane en phase liquide et vapeur. L'écart relatif moyen obtenu entre l'ensemble de nos résultats expérimentaux et la représentation du modèle est de $\pm 6,2 \%$ pour la composition en phase liquide et de $\pm 5,0 \%$ pour la composition en phase vapeur (les

écarts avec les données de la seconde partie de l'enveloppe de phase à 423 K ne sont pas pris en compte).

Malgré le fait que les déviations observées avec les données expérimentales soient plus élevées que pour l'ajustement sur P et y avec $\alpha_{12} = 0,3$ (1^{ère} modélisation), la seconde modélisation (avec un ajustement sur x et y et α_{12} optimisé) représente mieux les données, notamment pour les pressions autour de l'azéotrope. Pour s'en convaincre, on a comparé les écarts entre les représentations fournies par chacun des modèles et les résultats expérimentaux, sur les critères de la fonction objectif de l'autre modèle. Ainsi, pour le premier modèle, les écarts observés sont de 18 % sur la composition de n-butane en phase liquide et de 7 % sur sa composition en phase vapeur, alors que pour le second modèle, les écarts observés sont de 1,2 % sur la pression, et de 4,4 % sur la composition de n-butane en phase vapeur. Les valeurs expérimentales et la seconde modélisation sont présentées dans la Figure 39. Les points critiques sont déterminés à partir des représentations du second modèle.

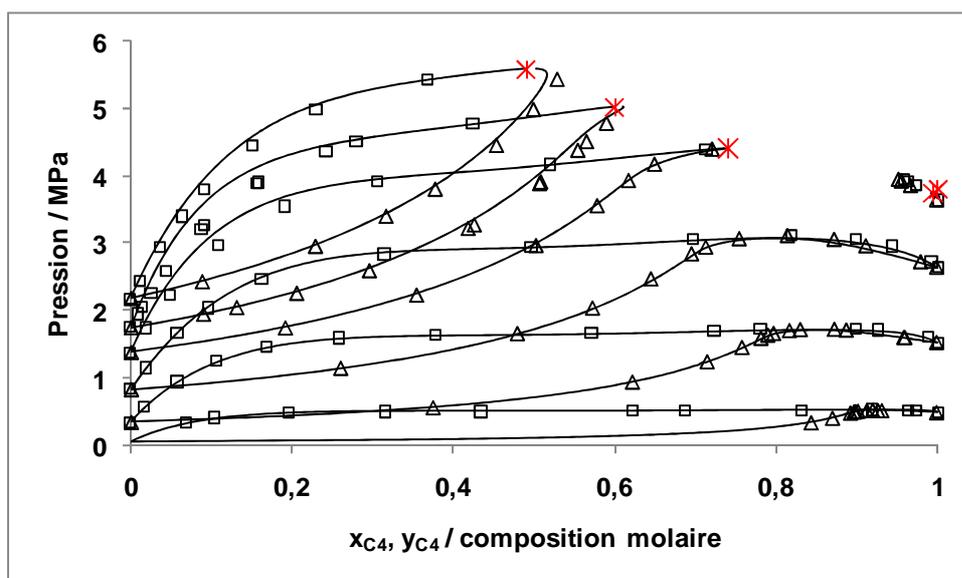


Figure 39 : Enveloppes diphasiques Pxy du mélange n-butane (C₄) - méthanol à 323, 373, 403, 423, 433 et 443 K

(△) : y_{C4} ; (□) : x_{C4} ; lignes noires: représentation de nos données via le modèle PR-MC-WS-NRTL avec le paramètre non randomness ajusté à 0,45 ; (*) : points critiques déterminés par le second modèle

La Figure 40 A, présente les modélisations issues des deux méthodes d'ajustement et les valeurs expérimentales à 403 et 423 K. La seconde modélisation représente donc mieux les données que la première. Cela est dû notamment à l'influence importante du paramètre "non randomness" du modèle NRTL qui permet de mieux tenir compte du phénomène d'auto-association du méthanol et ainsi de représenter plus fidèlement la pression de l'azéotrope à

pression maximale. Le second modèle détermine aussi la présence de deux enveloppes de phase qui coexistent avec deux points critiques à 423,09 K, bien que l'enveloppe de phase calculée ne représente pas celle décrite par les mesures. Le second point critique est calculé pour une composition en n-Butane de 0,994 et une pression de 3,75 MPa comme présenté dans la Figure 40 B.

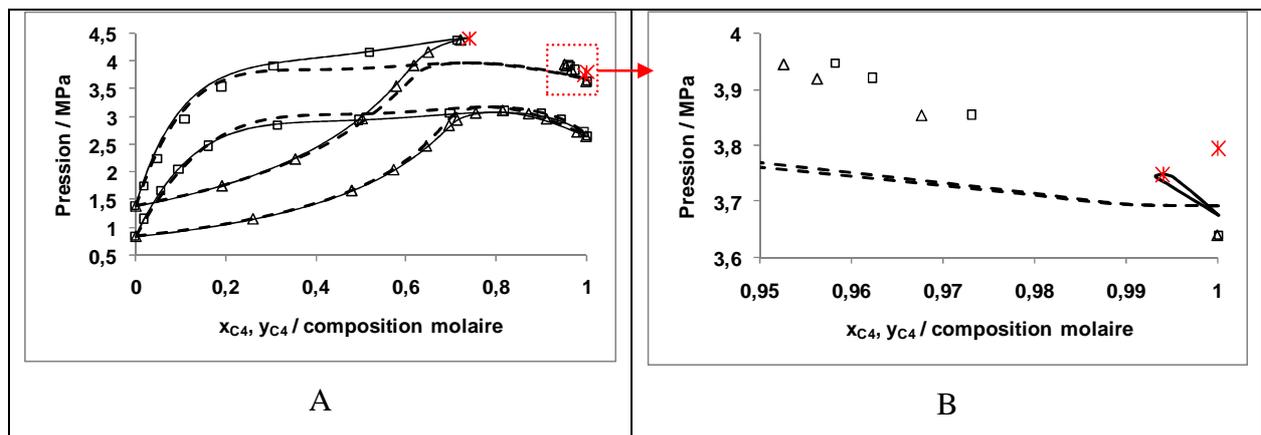


Figure 40 : A) Enveloppes diphasiques Pxy représentant l'ELV du mélange n-butane (C₄) - méthanol à 403 et 423 K

B) Zoom de la seconde partie de l'enveloppe de phase déterminée à 423 K

(Δ) : y_{C_4} ; (\square) x_{C_4} ; - - : représentation via le premier modèle ; — : représentation via le second modèle ; (*) : points critiques déterminés par le second modèle

CHAPITRE V) Résultats expérimentaux à hautes températures (ELV)

5.1) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans de l'éthane (tête de déséthaniseur)	110
5.1.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "éthane - méthanol"	111
5.1.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "éthane - méthanol"	117
5.2) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans un mélange de propane, n-butane, n-pentane et n-heptane (Mélange 8 : pied de déséthaniseur)	121
5.2.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 8 - méthanol"	122
5.2.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 8 - méthanol"	131
5.3) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans du propane (tête de dépropaniseur)	134
5.3.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "propane - méthanol "	135
5.3.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "propane - méthanol"	142
5.4) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans un mélange de n-butane, n-pentane et n-heptane (Mélange 10 : pied de dépropaniseur)	144
5.4.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 10 - méthanol"	145
5.4.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 10 - méthanol"	155
5.5) Conclusion	158

Ce chapitre présente les nouvelles données d'ELV mesurées aux conditions obtenues en tête et pied de déséthaniseur et de dépropaniseur. Les mesures de l'évolution du coefficient de partage du méthanol fortement dilué dans des mélanges d'hydrocarbures aux conditions opératoires spécifiques obtenues au sein des séparateurs sont comparées aux constatations bibliographiques du chapitre II. Les teneurs de méthanol étudiées sont comprises entre 10 et 1 000 ppm molaire. Le système binaire 'éthane - méthanol' (tête de déséthaniseur) est étudié pour des températures de 269 à 297 K et des pressions de 2,1 à 4,1 MPa. Le système multi-constituant 'propane - n-butane - n-pentane - n-heptane - méthanol' (mélange 8 : pied de déséthaniseur) est étudié pour des teneurs molaires en méthanol supérieures à 200 ppm et pour des températures de 394 à 450 K et des pressions de 2,2 à 3,5 MPa. Le système binaire 'propane - méthanol' (tête de dépropaniseur) est étudié pour des températures de 313 à 358 K et des pressions de 2,0 à 3,5 MPa. Enfin, le système multi-constituant 'n-butane - n-pentane - n-heptane- méthanol' (mélange 10 : pied de dépropaniseur) est étudié pour des teneurs molaire en méthanol supérieures à 100 ppm, et pour des températures de 394 à 450 K et des pressions de 1,4 à 3,5 MPa.

This chapter presents new VLE data measured at conditions found at the bottom and top trays of deethanizer and depropanizer units. The evolution of methanol partition coefficients for low methanol contents at specific fractionator operating conditions are compared to different predictions from chapter II. Methanol molar fractions are from 10 to 1 000 ppm. The "ethane - methanol" binary mixture (top tray of deethanizer) is studied at temperatures from 269 to 297 K and pressures from 2.1 to 4.1 MPa. The "propane - n-butane - n-pentane - n-heptane - methanol" multi component system (mixture 8: bottom tray of deethanizer), is studied for methanol contents higher than 200 ppm, at temperatures from 394 to 450 K and pressures from 2.2 to 3.5 MPa. The "propane - methanol" binary mixture (top of depropanizer) is measured at temperatures from 313 to 358 K and pressures from 2.0 to 3.5 MPa. Similarly, a "methanol + (n-butane - n-pentane - n-heptane)" multi component system (mixture 10: bottom of depropanizer) with methanol content higher than 100 ppm is studied at temperatures from 394 to 450 K and pressures from 1.4 to 3.5 MPa.

Pour ce chapitre, la précision de la mesure de la température est de 0,015 K, et la précision du capteur de pression 4 MPa est de 0,4 kPa ; les étalonnages des sondes de températures et des capteurs de pression sont présentées en annexe {voir AII.1.a et AII.1.b respectivement}.

5.1) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans de l'éthane (tête de déséthaneur)

Les conditions analytiques de séparation de l'éthane et du méthanol sont similaires à celles utilisées lors de l'étape de validation de l'appareillage {voir CHAPITRE IV ; IV.4.1}. L'écart relatif maximal observé à l'étalonnage de la réponse du TCD avec l'éthane est de 1,3 % pour des quantités injectées, à l'aide de seringues chromatographiques de précision, allant de $8 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ moles. L'écart relatif maximal observé à l'étalonnage de la réponse du FID avec le méthanol est de 4 %, pour des quantités de méthanol échantillonnées (par les échantillonneurs ROLSITM [Gui00]) à partir de solutions de méthanol diluées dans la cellule d'équilibre, de $2 \cdot 10^{-10}$ à $3.3 \cdot 10^{-8}$ moles. Les étalonnages de la réponse des détecteurs sont présentés en annexe {voir AIII.3.a et AIII.3.b pour le TCD avec l'éthane et pour le FID avec le méthanol respectivement}.

Plusieurs séries de mesures ont été réalisées pour de faibles compositions en méthanol (de 10 à 1 000 ppm molaire), à différentes températures. L'évolution des pressions mesurées n'apparaît pas comme significativement dépendante de la composition en méthanol, compte tenu des incertitudes de mesures liées au capteur de pression. Ainsi, pour une température fixe, la pression totale sera assimilée à la tension de vapeur de l'éthane pur. Les mesures de pressions de vapeur saturante de l'éthane pur sont présentées dans la Figure 3 (p.11) et dans le Tableau 24. L'écart relatif moyen résultant de la comparaison des mesures avec la corrélation issue de la DIPPR [Rei87] (Eq.1, avec les paramètres issus du Tableau 3, p.10) est de 0,12 %, sur le domaine de température de 269 à 297 K.

T / K	P_{exp} / MPa	P_{cal} / MPa	dP / %
269,36	2,174	2,177	0,12
277,13	2,626	2,626	0,01
279,17	2,753	2,755	0,08
290,08	3,520	3,524	0,10
293,12	3,761	3,764	0,08
296,63	4,069	4,056	0,33
			0,12

Tableau 24 : Comparaison entre la pression expérimentale (nos mesures) de vapeur saturante de l'éthane pur et la représentation par la corrélation issue de la DIPPR [Rei87] (P_{cal}) de 269 à 297 K

Les ELV du mélange binaire 'éthane - méthanol', pour le domaine de compositions que l'on a étudié, sont donc représentés ici par l'évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur en fonction de sa fraction molaire en phase liquide

5.1.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "éthane - méthanol"

Nos mesures d'ELV du mélange binaire 'éthane - méthanol' ont été réalisées à trois températures différentes :

- Une isotherme à une température moyenne de 269,18 K, avec des températures comprises entre 269,11 et 269,22 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 2,16 MPa, avec des valeurs comprises entre 2,157 et 2,163 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 25.
- Une isotherme à une température moyenne de 279,22 K, avec des températures comprises entre 279,19 et 279,23 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 2,75 MPa, avec des valeurs comprises entre 2,748 et 2,762 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.
- Une isotherme à une température moyenne de 297,02 K, avec des températures comprises entre 297,01 et 297,05 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 4,09 MPa, avec des valeurs comprises entre 4,076 et 4,102 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 27.

n	x ₂ / ppm molaire	Δx ₂ (%)	n	y ₂ / ppm molaire	Δy ₂ (%)	K ₂ (y ₂ /x ₂)	ΔK ₂ (%)
15	1,56.10 ³	6	22	80 ₈	6	0,52	11
12	1,24.10 ³	6	16	71 ₀	6	0,57	12
20	1,05.10 ³	6	14	63 ₈	6	0,61	12
19	82 ₆	6	19	52 ₈	6	0,64	12
15	69 ₄	7	17	47 ₅	6	0,68	13
19	62 ₈	6	22	42 ₀	6	0,67	12
11	37 ₇	6	17	25 ₆	6	0,68	12
16	32 ₂	6	15	22 ₁	5	0,69	11
12	28 ₆	6	19	20 ₀	6	0,70	12
12	17 ₇	6	14	119	6	0,67	12
19	111	6	18	78	6	0,70	12
13	92	7	11	62	6	0,67	13
11	57	7	14	37	6	0,66	13
14	33	8	15	22	8	0,67	16
12	20	10	12	14	10	0,70	20

Tableau 25 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'éthane - méthanol (2)' à 269 K

n : nombres d'échantillons, Δx, Δy et ΔK : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	x ₂ / ppm molaire	Δx ₂ (%)	n	y ₂ / ppm molaire	Δy ₂ (%)	K ₂ (y ₂ /x ₂)	ΔK ₂ (%)
17	1,48.10 ³	5	35	1,00.10 ³	5	0,68	10
17	1,10.10 ³	5	13	77 ₉	5	0,71	10
22	77 ₄	5	22	56 ₄	5	0,73	11
21	49 ₇	5	21	36 ₀	5	0,73	11
20	28 ₆	5	18	21 ₀	6	0,73	11
19	22 ₆	5	18	16 ₃	6	0,72	11
17	139	6	15	101	6	0,73	11
21	76	5	22	56	6	0,73	11
20	46	6	18	34	6	0,74	12
20	35	6	20	26	7	0,72	13
18	26	7	17	19	6	0,74	13

Tableau 26 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'éthane - méthanol (2)' à 279 K

n : nombres d'échantillons, Δx, Δy et ΔK : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	x ₂ / ppm molaire	Δx ₂ (%)	n	y ₂ / ppm molaire	Δy ₂ (%)	K ₂ (y ₂ /x ₂)	ΔK ₂ (%)
18	1,28.10 ³	5	22	1,05.10 ³	5	0,82	11
46	1,00.10 ³	5	28	82 ₀	5	0,82	11
20	80 ₃	5	19	65 ₆	6	0,82	11
20	60 ₈	5	18	49 ₂	6	0,81	11
12	49 ₀	6	25	40 ₅	5	0,83	11
19	35 ₄	6	19	29 ₂	5	0,82	11
21	28 ₆	5	28	23 ₆	6	0,83	11
16	20 ₆	6	17	17 ₁	6	0,83	12
19	121	6	27	101	6	0,84	12
20	72	6	16	58	7	0,81	13
16	45	7	29	36	7	0,79	14
20	24	6	15	20	5	0,81	12

Tableau 27 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'éthane - méthanol (2)' à 297 K

n : nombres d'échantillons, Δx, Δy et ΔK : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

A chaque température et pour des fractions molaires de méthanol en phase liquide inférieures à 1 000 ppm, nous observons un comportement linéaire de l'évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur en fonction de sa fraction molaire en phase liquide. Cela indique qu'à une température donnée et au-dessous de 1000 ppm molaire de méthanol en phase liquide, son coefficient de partage dans l'éthane ($K_{\text{MeOH}} = y_{\text{MeOH}} / x_{\text{MeOH}}$) est constant. L'évolution, à 269 K, de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) est présentée en Figure 41, et celle du coefficient de partage du méthanol en fonction de sa fraction molaire en phase liquide en Figure 42.

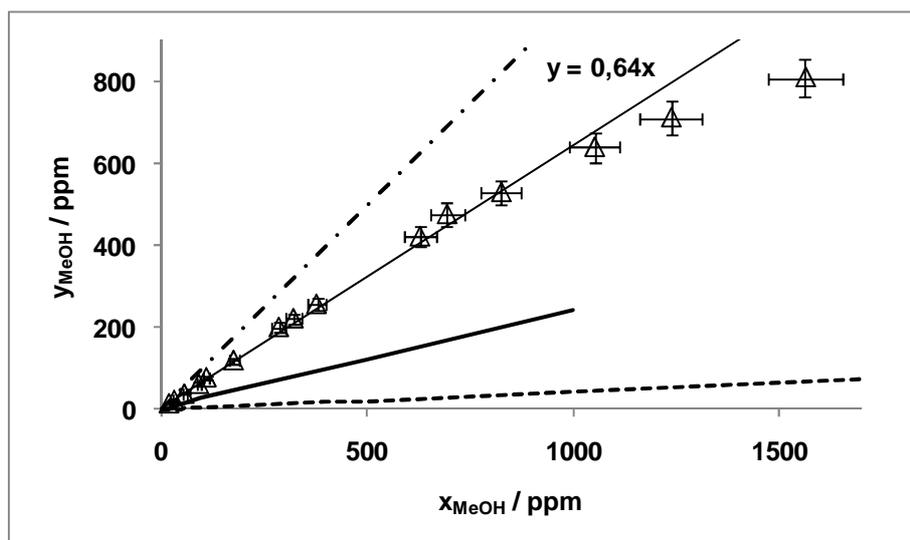


Figure 41 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV éthane - méthanol à 269 K
 (Δ) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine, ajustée sur les données jusqu'à $x_{\text{MeOH}} = 1\ 050$ ppm ; ($- \bullet -$) : $y = x$; $-$: prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; $- \cdot -$: prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

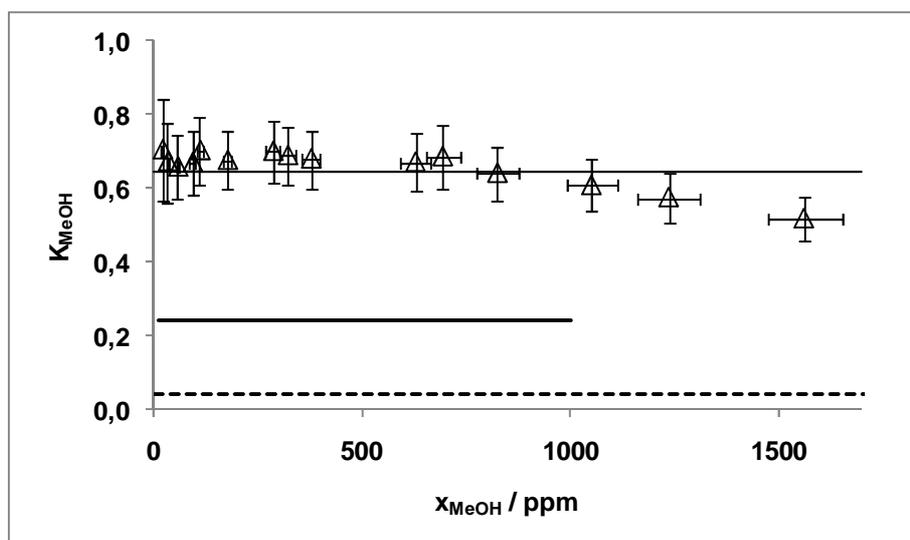


Figure 42 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV éthane - méthanol à 269 K
 (Δ) : valeurs expérimentales; la ligne fine continue représente $K_{\text{MeOH}} = 0,64$; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; $- \cdot -$: prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

D'après ces figures on observe que pour une fraction molaire de méthanol en phase liquide supérieure à 1 050 ppm, l'évolution de sa fraction molaire en phase vapeur dévie du comportement linéaire qui est observé pour les plus faibles compositions. La partie la plus

diluée, pour laquelle la composition de méthanol n'influe pas sur l'ELV, indique la limite de composition en méthanol pour laquelle on peut supposer être à dilution infinie. A partir d'environ 1 000 ppm molaire, le fait que la composition en méthanol influe sur l'équilibre liquide vapeur, indique que les particules de méthanol ont une influence sur le système. Probablement que des agrégats de méthanol, qui est un composé autoassociatif, peuvent commencer à se former en phase liquide.

On assimile la valeur du coefficient de partage du méthanol dilué dans l'éthane à 269 K à la pente de la droite de tendance issue de la Figure 41 ; l'incertitude est estimée à partir de la répétabilité des mesures effectuées, et de la précision de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques. Ainsi à 269 K, la valeur du coefficient de partage du méthanol dans l'éthane est estimée à $0,64 (\pm 0,08)$.

De même, les valeurs du coefficient de partage du méthanol dans l'éthane sont estimées à : $0,70 (\pm 0,08)$ à 279 K et $0,8_2 (\pm 0,1_0)$ à 297 K.

Les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91] et les valeurs calculées au moyen de notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II {voir II.2.3.1} sont comparées aux valeurs mesurées à chaque température. On observe que les deux modèles prédisent correctement la pression du système. Cela s'explique par le fait que l'on est très proche de la pression de vapeur de l'éthane pur. L'écart relatif moyen entre les pressions mesurées et prédites par les modèles est inférieur à 0,4 % pour chaque isotherme. En revanche, les deux modèles sont incapables de prédire la valeur correcte du coefficient de partage du méthanol à faible composition dans l'éthane. Les écarts relatifs moyens observés entre les mesures du coefficient de partage du méthanol dans l'éthane et les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91] sont de 62 % à 269 K, de 51 % à 279 K et de 27 % à 297 K. Les écarts relatifs moyens observés entre les mesures du coefficient de partage du méthanol dans l'éthane et les représentations issues du modèle PR-MC-WS-NRTL sont de 93 % à 269 K, de 88 % à 279 K et de 64 % à 297 K.

Les mesures mettent en évidence que pour le système 'éthane - méthanol', ni le modèle prédictif, ni le modèle ajusté sur les données de la littérature (pour l'ensemble des compositions et sur le domaine de température étudié), ne représentent correctement les valeurs mesurées. Les mesures des ELV du méthanol dilué dans l'éthane étaient donc nécessaires afin de préciser les valeurs du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans ce mélange.

Le logarithme de la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la Figure 43, et peut être représenté par :

$$\text{Ln}(K_{\text{MeOH}}^{\infty}) = \frac{-690}{T} + 2,12 \quad (\text{Équation 8})$$

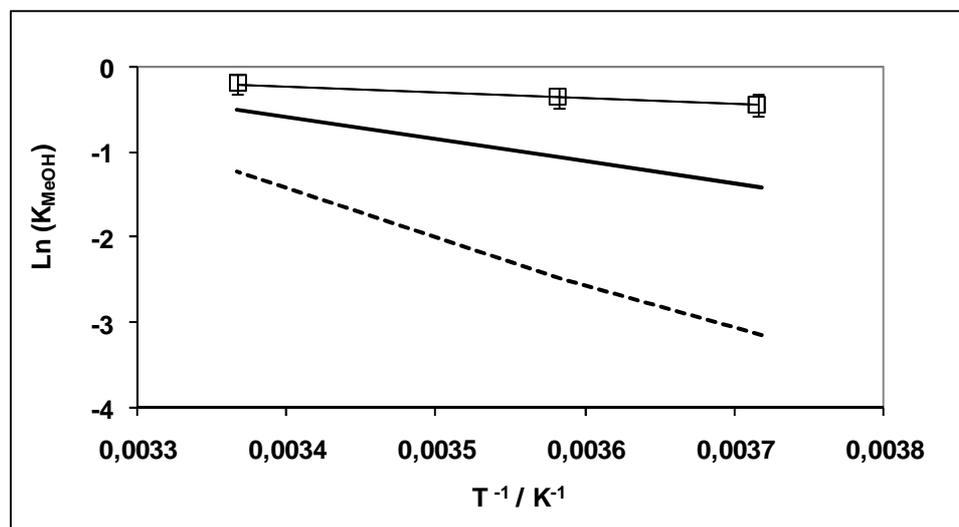


Figure 43 : Évolution de $\text{Ln}(K_{\text{MeOH}}^{\infty})$ (méthanol dans l'éthane) en fonction de l'inverse de la température (□) : Valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre ; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via le modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

On observe que la valeur du coefficient de partage du méthanol (et de son logarithme) augmente avec la température. Les représentations issues des deux modèles présentent aussi cette tendance, mais sous estiment largement la valeur de K_{MeOH} . Les écarts entre les représentations et les mesures s'amenuisent en augmentant la température et en se rapprochant de la température critique de l'éthane (305,32 K [Rei87], équivalant à $0,00327 \text{ K}^{-1}$). Pour ce domaine de composition, les mesures et les représentations issues des modèles, décrivent qu'à l'approche de la température critique de l'éthane, la valeur du coefficient de partage du méthanol tend vers l'unité.

Pour chaque isotherme, la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans l'éthane est inférieure à l'unité. Cela indique que dans ces conditions (celles observées en tête de déséthaniseur), le méthanol se trouve préférentiellement en phase liquide. Il aura donc tendance à se condenser et à redescendre avec la phase liquide en tête de déséthaniseur.

Les mesures indiquent que la valeur du logarithme du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans l'éthane décroît linéairement avec l'inverse de la température. Cette valeur augmente donc avec la température, et indique que plus la température (et par conséquent la pression) est élevée lorsque l'on sépare l'éthane des autres hydrocarbures plus lourds, plus le méthanol a tendance à contaminer l'éthane. Inversement, plus cette séparation est effectuée à basse pression (basse température), moins l'éthane est contaminé par le méthanol.

5.1.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "éthane - méthanol"

Pour obtenir une description thermodynamique des ELV du méthanol dilué dans l'éthane, nos résultats sont utilisés afin de calculer l'évolution de la constante de la loi de Henry du méthanol fortement dilué dans l'éthane.

La loi de Henry est un modèle basé sur une convention asymétrique, et cette loi est spécifiquement utilisée pour représenter les équilibres entre phases pour de faibles concentrations, ainsi, pour un soluté (2) dans un solvant (1), le solvant peut être un corps pur ou un mélange :

$$\phi_2^v(T, P, y_2) y_2 P = \gamma_2^{HL}(T, P, x_2) x_2 H_{2,1}(T, P_{sat1}), \quad (\text{Équation 9})$$

avec $\left[\gamma_2^{HL}(T, P, x_2) = \gamma_2^{HL}(T, P_{sat1}, x_2) \exp\left(\int_{P_{sat1}}^P \frac{\bar{v}_2^{-l}(T, P, x_2) - \bar{v}_2^{-\infty l}(T, P)}{RT} \right) \right] \rightarrow 1$, lorsque $x_2 \rightarrow 0$,

et :

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = H_{2,1}(T, P_{sat1})$$

Et comme l'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'égalité des fugacités d'un composé entre les phases liquide et vapeur (équation 27) :

$$H_{2,1}(T, P_{sat1}) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^v}{x_2} \right) = \lim_{x_2 \rightarrow 0, y_2 P \rightarrow 0} \left(\frac{\phi_2^v(T, P, y_2) y_2 P}{x_2} \right) \quad (\text{Équation 10})$$

Pour le domaine de composition mesuré, on peut estimer être dans les conditions limites pour lesquelles $x_2 \rightarrow 0$, et $y_2 P \rightarrow 0$, et pouvoir estimer directement la valeur de la

constante de la loi de Henry. Néanmoins, on a choisi de la calculer ($H_{2,1}(T, P_{sat1})$), à l'aide de la relation de Krichevsky-Kasarnovsky [Kri35] :

$$\ln\left(\frac{f_2^L}{x_2}\right) = \ln(H_{2,1}(T, P_{sat1})) + \frac{v_2^{-\infty l}}{RT}(P - P_{sat1}) \quad (\text{Équation 11})$$

En supposant que v_2^{-l} n'est pas une fonction de la pression ou de x_2 pour le domaine étudié.

Cette relation est utilisée sous la forme :

$$\ln\left(\frac{f_2^L}{x_2}\right) = \ln\left(\frac{f_2^V}{x_2}\right) = \ln(\phi_2^V(T_{moy}, P_{sat1})K_2P) = \ln(H_{2,1}(T, P_{sat1})) + \frac{v_2^{-\infty l}}{RT}(P - P_{sat1}) \quad (\text{Équation 12})$$

Bien qu'appliquée aux solubilités de gaz dans les liquides, cette relation est la méthode choisie pour mesurer la valeur de la constante de la loi de Henry du méthanol à dilution infinie, à la pression du solvant. Pour le domaine de compositions en méthanol que l'on étudie, cette méthode permet surtout de vérifier la cohérence de nos mesures, et on devrait observer une évolution constante de la valeur de $\ln\left(\frac{f_2^V}{x_2}\right)$ dans le domaine où l'on peut se considérer à dilution infinie.

$\phi_2^V(T_{moy}, P_{sat1})$, P et P_{sat1} (pour ce système : $\phi_{MeOH}^V(T_{moy}, P_{sat C_2})$, P et $P_{sat C_2}$) sont calculés par notre modèle PR-MC-WS-NRTL du chapitre II, à la température moyenne des données expérimentales. La valeur du coefficient de fugacité du méthanol en phase vapeur à dilution infinie dans l'éthane à 269,18 K est de 0,52 (de 0,48 à 279,22 K et de 0,39 à 297,02 K). La pression (P) est la pression calculée par ce même modèle pour la fraction molaire de méthanol en phase liquide mesurée, à la température moyenne de l'isotherme ; et la pression $P_{sat C_2}$ est la pression de vapeur du solvant pur (éthane) calculée par ce même modèle, à la température moyenne de l'isotherme.

La Figure 44, présente l'évolution de $\ln(f_{MeOH}^V / x_{MeOH})$ avec $P_{cal}-P_{satC_2}$ à 269 K.

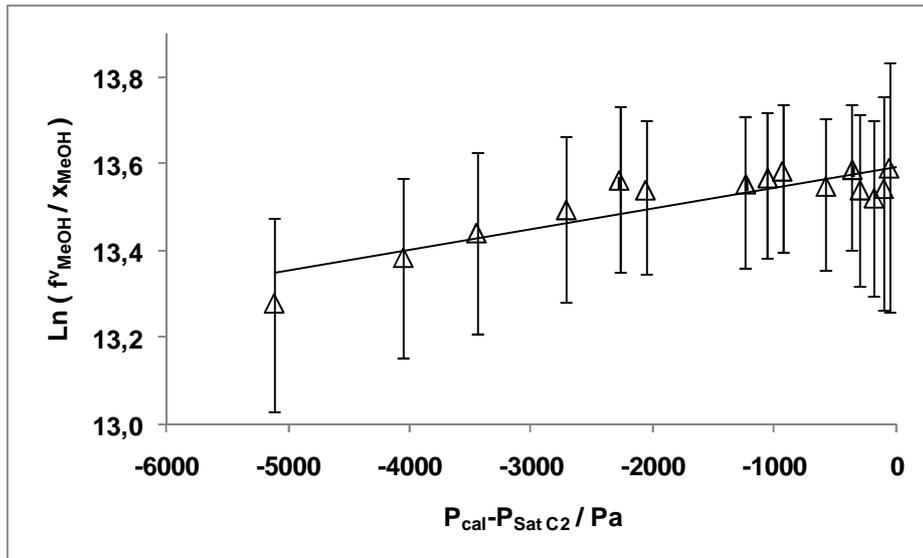


Figure 44 : Représentation de l'évolution de $\text{Ln} (f^v_{\text{MeOH}} / x_{\text{MeOH}})$ avec $P_{\text{cal}} - P_{\text{sat C}_2}$, calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système éthane - méthanol à 269 K

(Δ) : valeurs calculées issues de nos mesures, avec une courbe de tendance linéaire; les barres d'erreur proviennent de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

On observe que la valeur de $\text{Ln} (f^v_{\text{MeOH}} / x_{\text{MeOH}})$ est constante pour des compositions molaires de méthanol inférieures à 830 ppm (équivalent à $P_{\text{cal}} - P_{\text{sat C}_2} = -2\,700$ Pa). La valeur de la constante de Henry du méthanol, déterminée à la pression de vapeur de l'éthane (pour $x_{\text{MeOH}} = 0$) est de 0,80 MPa ($\pm 0,1_0$) à 269 K.

Les valeurs de $H_{2,1}(T, P_{\text{sat C}_2})$ sont déterminées de la même manière aux autres températures étudiées. On estime que la valeur de la constante de Henry du méthanol dans l'éthane vaut 0,98 MPa ($\pm 0,1_1$) à 279 K, et 1,32 MPa ($\pm 0,1_5$) à 297 K.

De plus, avec l'hypothèse que le méthanol liquide est un fluide incompressible, on peut déterminer la valeur du coefficient d'activité (du méthanol) à dilution infinie, en convention symétrique, à partir de la valeur de la constante de la loi de Henry, ainsi :

$$H_{2,1}(T, P_{\text{sat 1}}) = \gamma_2^\infty f_2^{0,l} \quad (\text{Équation 13})$$

La fugacité du méthanol à l'état de corps pur, dans les conditions de température et de pression du mélange est calculée par l'équation d'état de PR [Pen76]. Les valeurs des coefficients d'activités du méthanol à dilution infinie dans l'éthane sont estimées à 30₂ ($\pm 3_9$) à 269 K, à 18₆ ($\pm 2_1$) à 279 K et à 8₄ ($\pm 1_0$) à 297 K.

Les évolutions des logarithmes de la valeur de la constante de la loi de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie, du méthanol dans l'éthane sont présentées en Figure 45, et peuvent être représentées par :

$$\text{Ln}[H_{\text{MeOH},C_2}(T, P_{\text{sat}C_2})] = 0,018T + 8,78 \quad (\text{Équation 14})$$

$$\text{Ln}(\gamma_{\text{MeOH}}^\infty) = \frac{3670}{T} - 7,93 \quad (\text{Équation 15})$$

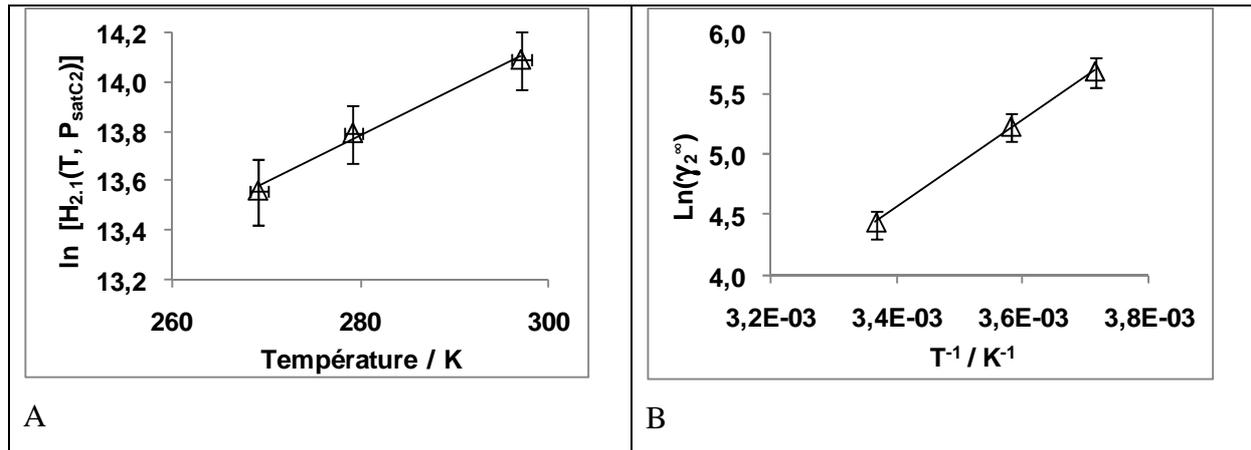


Figure 45 : A Évolution de $\text{Ln}[H_{2,1}(T, P_{\text{sat}C_2})]$ du méthanol (2) dans l'éthane (1) en fonction de la température

B Évolution de $\text{Ln}(\gamma_2^\infty)$ du méthanol (2) dans l'éthane en fonction de l'inverse de la température

(Δ) : valeurs calculées à partir des constantes de Henry déterminées à chaque température, avec une courbe de tendance du premier ordre ; les barres d'erreur sont estimées à partir de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

5.2) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans un mélange de propane, n-butane, n-pentane et n-heptane (Mélange 8 : pied de déséthaneur)

L'étude de ce mélange a été difficile, notamment au niveau de la mise au point des conditions analytiques pour obtenir la séparation optimale des composés. Les colonnes trop polaires ne permettent pas de détecter des traces de méthanol, et ce en raison des phénomènes d'adsorption accrus par l'affinité avec le méthanol. Dans le même temps, les colonnes chromatographiques apolaires 'standard' ne permettent pas de séparer le méthanol du propane ou du n-butane. Une colonne 5 % krytox sur Carbolblack B (60/80 Mesh, 3 m, 2 mm de diamètre intérieur, 1/8 de pouce OD) permet de séparer en partie le pic de méthanol avant la sortie du pic de propane. Malgré une faible résolution entre les deux pics chromatographiques, c'est la colonne la plus performante que l'on ait trouvée pour réaliser les mesures pour ce système. Une programmation de température du four du chromatographe est effectuée afin de minimiser les temps d'analyse.

Les incertitudes sur la détermination des rapports des facteurs de réponse sont estimées à $\pm 6,6$ % entre le méthanol et le propane, à $\pm 2,0$ % entre le n-butane et le propane, à $\pm 1,8$ % entre le n-pentane et le propane, et à $\pm 2,3$ % entre le n-heptane et le propane. Une modification de l'aire mesurée des pics de méthanol est effectuée afin de prendre en considération le fait qu'une quantité de méthanol constante est adsorbée pendant le temps de l'analyse dans le circuit analytique. Cette quantité de méthanol adsorbée prend la forme d'une valeur constante que l'on ajoute à l'aire des pics de méthanol effectivement mesurée. De plus à cause de la faible résolution obtenue entre le pic de méthanol et de propane, une partie du pic de méthanol est masquée lors de la sortie du pic de propane. Aussi, le rapport du facteur de réponse entre ces deux composés ne présente pas une réponse proportionnelle, mais un polynôme du premier ordre ne passant pas par l'origine. Cette constante, observée lors de la représentation du rapport des facteurs de réponses des détecteurs entre le propane et le méthanol, permet de tenir compte de la faible résolution entre ces deux pics lors des analyses quantitatives. Les étalonnages concernant la détermination du rapport des facteurs de réponse des détecteurs avec les différents composés à analyser et le propane sont présentés en annexe {voir AIII.4}.

Le mélange d'hydrocarbures 8 est synthétisé au sein d'une presse volumétrique. On souhaite obtenir des mélanges d'hydrocarbures dont la composition molaire globale est d'environ 0,75 pour le propane, 0,15 pour le n-butane, 0,08 pour le n-pentane et 0,02 pour le n-heptane. Deux mélanges (A et B) dont les fractions molaires sont mesurées par pesée (présentées dans le Tableau 28) sont synthétisés dans une presse à volume variable.

Lettre différenciant les compositions des mélanges d'hydrocarbures 8	z_{C3} / fraction molaire	z_{C4} / fraction molaire	z_{C5} / fraction molaire	z_{C7} / fraction molaire
A	0,7359	0,1567	0,0874	0,0200
B	0,7404	0,1516	0,0879	0,0201

Tableau 28 : Fraction molaire des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour la campagne de mesure des ELV de faibles teneurs de méthanol avec le mélange 8

Dans le domaine de composition du méthanol étudié, de 200 à 1 000 ppm, compte tenu des incertitudes de mesures liées au capteur de pression, l'évolution des pressions mesurées n'apparaît pas comme significativement dépendante de la composition en méthanol. Ainsi, pour une température fixe, l'évolution de la composition de méthanol n'a pas d'effet sur la pression du système. C'est alors seulement l'évolution de la composition de méthanol en phase vapeur en fonction de sa composition en phase liquide qui est présentée.

5.2.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 8 - méthanol"

Nos mesures d'ELV du système "mélange 8 - méthanol" ont été réalisées à trois températures différentes :

- Une isotherme à une température moyenne de 353,13 K, avec des températures comprises entre 353,07 et 353,18 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 2,22 MPa, avec des valeurs comprises entre 2,208 et 2,234 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 29 et le Tableau 30.
- Une isotherme à une température moyenne de 366,17 K, avec des températures comprises entre 366,11 et 366,20 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 2,74 MPa, avec des valeurs comprises entre 2,721 et 2,756 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 31 et le Tableau 32.

- Une isotherme à une température moyenne de 394,15 K, avec des températures comprises entre 394,10 et 394,20 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 4,04 MPa, avec des valeurs comprises entre 4,026 et 4,063 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 33.

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
5	353,14	0,004	2,2209	0,03	39 ₂	0,698	0,172	0,103	0,0255	8	0,7	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
4	353,18	0,005	2,2199	0,05	74 ₀	0,842	0,107	0,0484	0,0026	8	0,3	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
5	353,16	0,006	2,2096	0,03	66 ₄	0,693	0,175	0,105	0,0260	7	0,6	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
5	353,17	0,005	2,2081	0,06	1,30*10 ³	0,839	0,108	0,049	0,0028	7	0,4	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
4	353,12	0,005	2,2203	0,03	1,05*10 ³	0,699	0,172	0,103	0,0251	8	0,6	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
4	353,15	0,004	2,2205	0,04	1,9 ₇ *10 ³	0,842	0,105	0,0477	0,0028	8	0,3	2	2	4

Tableau 29 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale A au chargement (voir Tableau 28) à 353 K

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
6	353,07	0,006	2,2343	0,06	24 ₀	0,703	0,167	0,104	0,0254	8	0,6	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
5	353,07	0,006	2,2343	0,06	42 ₉	0,844	0,103	0,049	0,0027	7	0,6	2	2	4

Tableau 30 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale B au chargement (voir Tableau 28) à 353 K

n : nombres d'échantillons, T : température ; P : pression ; ΔT et ΔP : écarts types sur la mesure de la température et de la pression lors de la mesure d'une donnée PT_{xy}; x_i et y_i : composition du composé i en phase liquide et vapeur ; Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C3} / mol	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C3} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
4	366,11	0,006	2,7361	0,04	36 ₈	0,693	0,173	0,107	0,0270	7	0,7	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C3} / mol	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C3} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
3	366,11	0,006	2,7361	0,04	65 ₃	0,816	0,118	0,061	0,0043	7	0,4	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C3} / mol	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C3} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
5	366,15	0,003	2,7216	0,04	70 ₀	0,686	0,177	0,109	0,0275	7	0,7	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C3} / mol	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C3} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
6	366,15	0,003	2,7210	0,05	1,25*10 ³	0,812	0,120	0,062	0,0045	7	0,4	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C3} / mol	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C3} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
5	366,21	0,006	2,7435	0,03	1,01*10 ³	0,691	0,174	0,107	0,0269	7	0,7	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C3} / mol	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C3} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
4	366,21	0,006	2,7435	0,03	1,77*10 ³	0,817	0,117	0,060	0,0043	7	0,4	2	2	3

Tableau 31 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale A au chargement (voir Tableau 28) à 366 K

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C3} / mol	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C3} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
6	366,20	0,004	2,7557	0,07	23 ₃	0,694	0,170	0,109	0,0273	8	0,6	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C3} / mol	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C3} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
4	366,20	0,004	2,7557	0,07	38 ₆	0,818	0,115	0,062	0,0043	7	0,4	2	2	3

Tableau 32 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale B au chargement (voir Tableau 28) à 366 K

n : nombres d'échantillons, T : température ; P : pression ; ΔT et ΔP : écarts types sur la mesure de la température et de la pression lors de la mesure d'une donnée PTxy; x_i et y_i : composition du composé i en phase liquide et vapeur ; Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
5	394,20	0,003	4,0464	0,08	21 ₅	0,673	0,172	0,119	0,0357	8	0,7	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
5	394,20	0,003	4,0464	0,08	28 ₀	0,738	0,141	0,106	0,0137	7	0,6	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
6	394,17	0,003	4,0258	0,28	33 ₈	0,670	0,173	0,120	0,037	8	1	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
6	394,17	0,003	4,0258	0,28	47 ₂	0,738	0,141	0,107	0,0138	8	0,6	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
6	394,12	0,006	4,0278	0,13	46 ₂	0,671	0,173	0,120	0,0359	8	0,8	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
4	394,12	0,006	4,0278	0,13	65 ₅	0,737	0,142	0,107	0,0135	7	0,5	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
4	394,10	0,003	4,0626	0,07	87 ₅	0,679	0,170	0,115	0,0342	7	0,7	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
6	394,10	0,003	4,0626	0,07	1,15*10 ³	0,743	0,139	0,103	0,0131	10	0,5	2	2	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C3} / mol	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C3} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
6	394,14	0,010	4,0480	0,09	1,05*10 ³	0,675	0,171	0,118	0,0349	7	0,8	2	2	3
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C3} / mol	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C3} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
5	394,14	0,010	4,0480	0,09	1,43*10 ³	0,741	0,140	0,104	0,0132	7	0,6	2	2	3

Tableau 33 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 8, de composition globale A au chargement (voir Tableau 28) à 394 K

n : nombres d'échantillons, T : température ; P : pression ; ΔT et ΔP : écarts types sur la mesure de la température et de la pression lors de la mesure d'une donnée PTxy; x_i et y_i : composition du composé i en phase liquide et vapeur ; Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

A chaque température et pour des fractions molaires de méthanol en phase liquide jusqu'à 1 000 ppm, nous observons un comportement linéaire de l'évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur en fonction de sa fraction molaire en phase liquide. Cela indique qu'à une température donnée et dans le domaine des mesures, le coefficient de partage du méthanol dans le mélange 8 ($K_{\text{MeOH}} = y_{\text{MeOH}} / x_{\text{MeOH}}$) est constant. L'évolution, à 353 K, de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) est présentée en Figure 46, et celle du coefficient de partage du méthanol en fonction de sa fraction molaire en phase liquide en Figure 47.

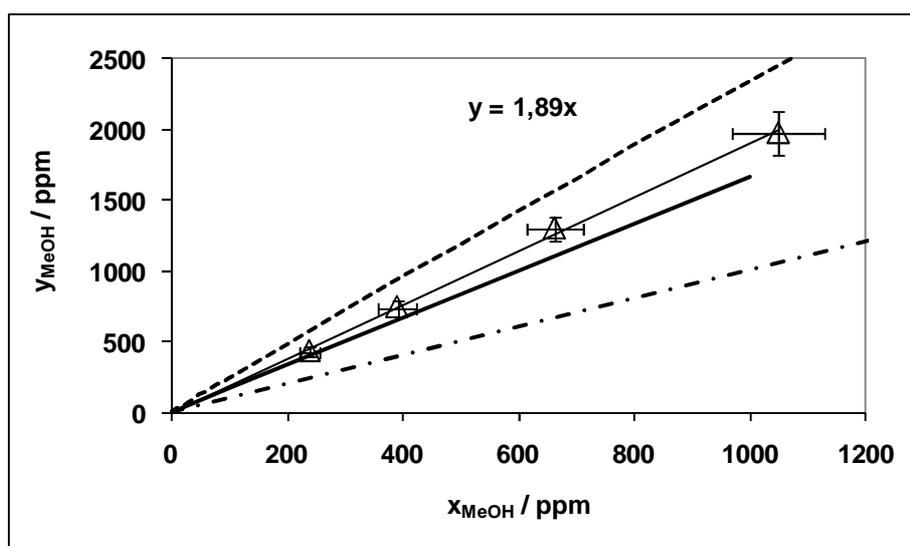


Figure 46 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 8 - méthanol' à 353 K
 (Δ) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine ; (— • —) : $y=x$; — : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

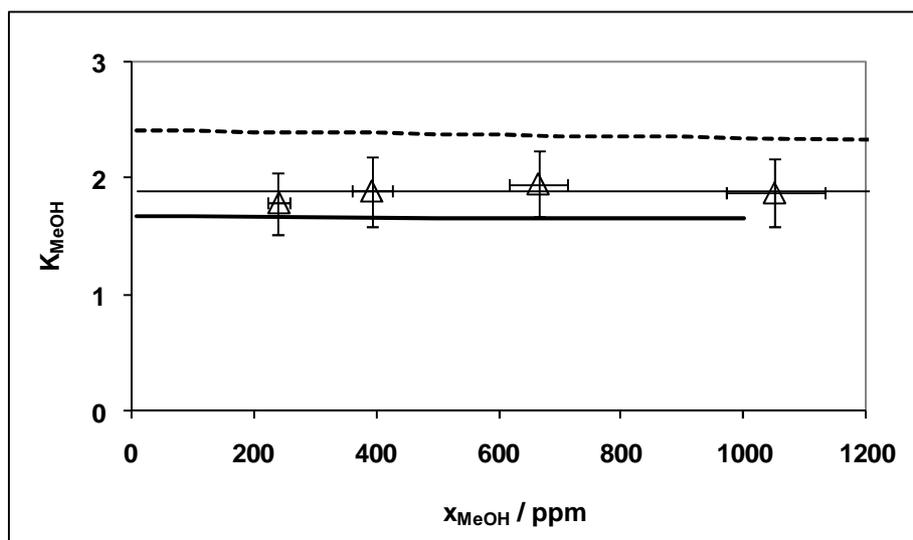


Figure 47 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 8 - méthanol' à 353 K

(Δ) : valeurs expérimentales; la ligne fine représente $K_{\text{MeOH}}=1,8_9$ ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

On assimile la valeur du coefficient de partage du méthanol dilué dans le mélange 8 à 353 K à la pente de la droite de tendance issue de la Figure 46; l'incertitude est estimée à partir de la répétabilité des mesures effectuées, et de la précision de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques. Ainsi, la valeur, à 353 K, du coefficient de partage du méthanol dans le mélange 8 est estimée à $1,8_9 (\pm 0,2_7)$.

De même, les valeurs estimées du coefficient de partage du méthanol dans le mélange 8 sont : $1,7_4 (\pm 0,2_5)$ à 366 K et $1,3_6 (\pm 0,2_2)$ à 394 K.

Les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91] et les valeurs calculées au moyen de notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II {voir II.2.3.2} sont comparées aux valeurs mesurées à chaque température. La confrontation entre les mesures et les prédictions est présentée dans le Tableau 34.

modèle	T / K	dP / %	dy _{C3} / %	dy _{C4} / %	dy _{C5} / %	dy _{C7} / %	y _{MeOH} / %	dK _{MeOH} / %
PSRK	353	0,8	2	0,6	0,3	15	14	12
	366	0,3	2	0,5	45	15	5	6
	394	1	3	3	39	0,8	7	9
PR	353	1,4	4	10	51	50	27	25
	366	4	4	8	42	35	30	30
	394	3	4	2	28	5	19	20

Tableau 34 : Écart relatif moyen sur la pression, la fraction molaire des composés en phase vapeur et la valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie, entre les valeurs mesurées et les représentations issues du modèle prédictif et du modèle PR-MC-WS-NRTL présentés dans le chapitre II, lors de l'ELV du méthanol dilué dans le mélange 8

Les mesures mettent en évidence que pour le système "mélange 8 - méthanol", les deux modèles présentent des écarts significatifs sur les compositions des différents hydrocarbures en phase vapeur, de même que la pression totale du système. Le modèle prédictif fournit une meilleure représentation des mesures et montre ici sa capacité à représenter les équilibres entre phases pour des systèmes multi-constituants. Pour les deux modèles, les écarts relatifs les plus importants sont obtenus pour les composés minoritaires (C₅ et C₇), mais pas pour le méthanol, qui est le composé représenté aux plus faibles compositions. Les écarts observés sur la fraction molaire des hydrocarbures en phase vapeur sont tout de même importants, et on s'attendait à ce que les deux modèles, et notamment le modèle ajusté, représentent d'une manière plus fidèle la distribution des hydrocarbures. L'étude de ce mélange montre qu'il n'est pas aisé pour un modèle dont les paramètres ajustables sont optimisés à représenter les systèmes binaires (binaires hydrocarbure - hydrocarbure, et hydrocarbure - méthanol), d'être performant pour représenter un système multi-constituant dénombrant tout de même 5 composés.

Le logarithme de la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la Figure 48, et peut être représenté par :

$$\ln(K_{MeOH}^{\infty}) = \frac{1120}{T} - 2,54 \quad (\text{Équation 16})$$

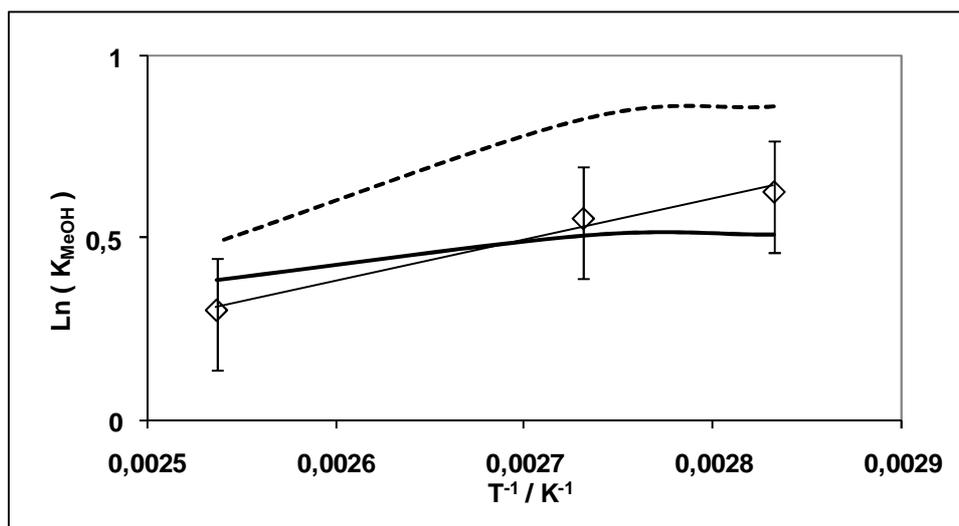


Figure 48 : Évolution de $\ln (K_{MeOH}^{\infty})$ (méthanol dans le mélange 8) en fonction de l'inverse de la température

(\diamond) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre ; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via le modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

On observe que la valeur du coefficient de partage du méthanol (et son logarithme) diminue avec la température. Les deux modèles prédisent une tendance similaire, mais présentent aussi un fléchissement de la valeur du logarithme du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie pour les plus basses températures. Ce phénomène n'est pas représenté par nos mesures. L'évolution de la valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le mélange 8 établies par le modèle PSRK [Hol91] représente correctement les mesures que nous avons réalisées.

Pour chaque isotherme, la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le mélange 8 est supérieure à l'unité. Cela indique que dans ces conditions (celles observées en pied de déséthaneur), le méthanol se trouve préférentiellement en phase vapeur. Il aura donc tendance à se vaporiser au niveau du rebouilleur du déséthaneur, et à remonter avec la partie évaporée.

Les mesures indiquent que la valeur du logarithme du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le mélange 8 augmente linéairement avec l'inverse de la température. Cette valeur diminue donc avec la température, et indique que plus la température (et par conséquent la pression) est élevée lorsque l'on sépare l'éthane des autres hydrocarbures plus lourds, plus le méthanol a tendance à rester avec le résidu. Inversement,

plus cette séparation est effectuée à basse pression (basse température), plus le méthanol a tendance à être évaporé du rebouilleur.

Un effet inverse est observé entre la tête de cette unité et son pied. Dans un cas il est préférable de travailler à basse pression pour favoriser la condensation du méthanol (en tête d'unité) et dans l'autre cas il est préférable de travailler à haute pression (en pied de colonne) pour limiter sa vaporisation dans la colonne. Dès lors, la distribution du méthanol au sein de l'unité de déséthanisation devra faire l'objet d'une étude approfondie afin de préciser pour quel domaine de température et de pression, il pourrait être intéressant d'influer sur les conditions opératoires de séparation des composés pour influencer sur la distribution finale du méthanol en sortie de procédé.

5.2.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 8 - méthanol"

Pour obtenir une description thermodynamique des ELV du méthanol dilué dans le mélange 8, nos résultats sont utilisés afin de calculer l'évolution de la constante de la loi de Henry du méthanol fortement dilué dans le mélange 8.

La méthode utilisée pour déterminer la constante de la loi de Henry, et la valeur du coefficient d'activité à dilution infinie du méthanol dans le mélange 8 est présentée précédemment {voir CHAPITRE V ; V.5.1.2 et en ANNEXE I ; AI.3}.

Les valeurs des coefficients de fugacité du méthanol en phase vapeur à dilution infinie dans le mélange 8 sont calculées par notre modèle PR-MC-WS-NRTL du chapitre II. Les valeurs calculées sont de 0,70₆ à 353 K, de 0,71₀ à 366 K et de 0,81 à 394 K.

La Figure 49 présente l'évolution de $\ln(f_{\text{MeOH}}^v / x_{\text{MeOH}})$ avec $P_{\text{cal}} - P_{\text{sat}_{\text{mélange 8}}}$ à 353 K.

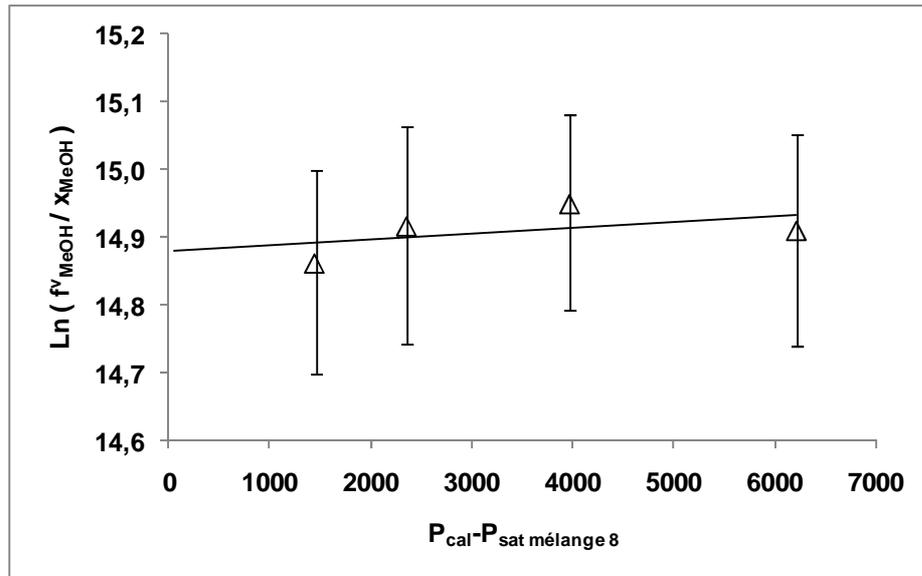


Figure 49 : Représentation de l'évolution de $\text{Ln} (f^v_{MeOH} / x_{MeOH})$ avec $P_{cal} - P_{sat \text{ mélange } 8}$, calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système hydrocarbures - méthanol à 353 K

(Δ) : valeurs calculées issues de nos mesures, avec une courbe de tendance linéaire ; les barres d'erreur proviennent de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

On observe que la valeur de $\text{Ln} (f^v_{MeOH} / x_{MeOH})$ est constante pour les compositions molaires mesurées de méthanol. La valeur de la constante de Henry du méthanol, mesurée à la pression du mélange 8 (pour $x_{MeOH} = 0$) est de 2,9 MPa ($\pm 0,4$) à 353 K.

On estime de même, que $H_{2,1}(T, P_{sat \text{ mélange } 8})$ vaut 3,4 MPa ($\pm 0,5$) à 366 K, et 4,5 MPa ($\pm 0,7$) à 394 K.

La fugacité du méthanol à l'état de corps pur, dans les conditions de température et de pression du mélange, est calculée par l'équation d'état de PR [Pen76] et est utilisée pour calculer les valeurs des coefficients d'activités du méthanol à dilution infinie dans le mélange 8. Ces valeurs sont estimées à 15,7 ($\pm 2,4$) à 353 K, à 11,7 ($\pm 1,8$) à 366 K et à 6,8 ($\pm 1,1$) à 394 K.

Les évolutions des logarithmes de la constante de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie, du méthanol dans le mélange 8 sont présentées en Figure 50, et peuvent être représentées par :

$$\text{Ln} \left[H_{MeOH, \text{ mélange } 8} (T, P_{sat \text{ mélange } 8}) \right] = 0,010T + 11,13 \quad (\text{Équation 17})$$

$$\text{Ln}(\gamma_{\text{MeOH}}^{\infty}) = \frac{2850}{T} - 5,31$$

(Équation 18)

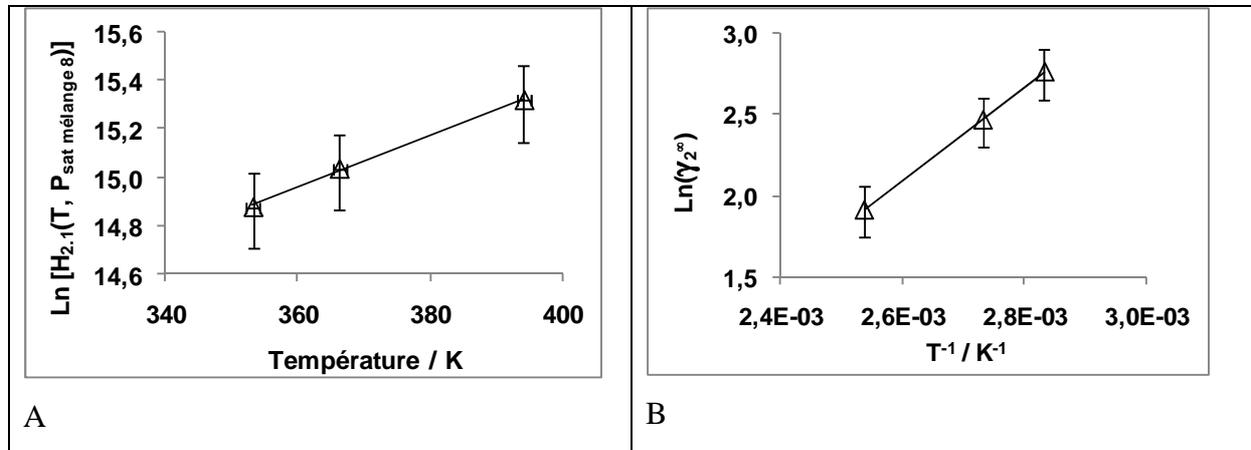


Figure 50 : A Évolution de $\text{Ln} [H_{2,1}(T, P_{\text{sat}} \text{ mélange 8})]$ du méthanol (2) dans le mélange 8 (1) en fonction de la température

B Évolution de $\text{Ln} (\gamma_2^{\infty})$ du méthanol (2) dans le mélange 8 en fonction de l'inverse de la température
 (Δ) : valeurs calculées à partir des constantes de Henry déterminées à chaque température, avec une courbe de tendance du premier ordre ; barres d'erreur estimées à partir de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

5.3) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans du propane (tête de dépropaniseur)

La séparation des composés (méthanol et propane) est obtenue de manière similaire que lors de l'étape de validation de l'appareillage {voir CHAPITRE IV ; IV.4.1}. Une colonne HayeSep T (1,5 m de long, 100/120 mesh, Silcosteel™ 1/8^{ème} de pouce) à une température de four du chromatographe de 403 K permet la séparation. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium, avec un débit de 25 mL.min⁻¹. L'écart maximal observé lors de l'étalonnage de la réponse du TCD avec l'éthane est de 1,3 % pour des quantités injectées de $8 \cdot 10^{-7}$ à $2 \cdot 10^{-5}$ moles, et l'écart maximal observé lors de l'étalonnage de la réponse du FID avec le méthanol est de 4 % pour des quantités de méthanol échantillonnées de $2 \cdot 10^{-10}$ à $3,3 \cdot 10^{-8}$ moles. Les étalonnages de la réponse des détecteurs sont présentés en annexes {voir AIII.3.a et AIII.3.b pour le TCD avec le propane et pour le FID avec le méthanol respectivement}.

Plusieurs séries de mesures ont été réalisées avec de faibles compositions de méthanol (de 10 à 1 000 ppm molaire), à différentes températures. L'évolution des pressions mesurées n'apparaît pas comme significativement dépendante de la composition en méthanol, compte tenu des incertitudes de mesures liées au capteur de pression. Ainsi, pour une température fixe, la pression totale est assimilée à la tension de vapeur du propane pur. Les mesures de pressions de vapeur saturante du propane pur sont présentées dans la Figure 3 (p.11) et dans le Tableau 35. L'écart relatif moyen résultant de la comparaison des mesures avec la corrélation issue de la DIPPR [Rei87] (Eq. 1, avec les paramètres issus du Tableau 3, p.10) est de 0,4 %, sur le domaine de températures de 303 à 358 K.

T / K	P _{exp} / MPa	P _{cal} / MPa	dP / %
303,13	1,076	1,080	0,39
312,97	1,360	1,365	0,38
313,04	1,374	1,368	0,46
313,33	1,364	1,377	0,95
323,05	1,706	1,711	0,30
330,70	2,029	2,014	0,73
330,88	2,015	2,021	0,29
331,20	2,021	2,035	0,68
331,22	2,021	2,036	0,72
342,94	2,568	2,576	0,31
342,98	2,573	2,579	0,23
352,69	3,098	3,102	0,14
352,75	3,103	3,106	0,08
357,69	3,410	3,400	0,30
357,88	3,410	3,412	0,04
			0,40

Tableau 35 : Comparaison entre la pression expérimentale (nos mesures) de vapeur saturante du propane pur et la représentation par la corrélation issue de la DIPPR [Rei87] (P_{cal}) de 303 à 358 K

Les ELV du mélange binaire 'propane - méthanol', pour le domaine de composition que l'on a étudié, sont donc représentés ici par l'évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur en fonction de sa fraction molaire en phase liquide.

5.3.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système " propane - méthanol "

Nos mesures d'ELV du mélange binaire 'propane - méthanol' ont été réalisées à trois températures différentes :

- Une isotherme à une température moyenne de 313,13 K, avec des températures comprises entre 313,07 et 313,23 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 1,37 MPa, avec des valeurs comprises entre 1,363 et 1,393 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 36.
- Une isotherme à une température moyenne de 331,04 K, avec des températures comprises entre 330,94 et 331,11 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 2,02 MPa, avec des valeurs comprises entre 1,992 et 2,023 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 37.
- Une isotherme à une température moyenne de 355,6 K, avec des températures comprises entre 353,96 et 356,09 K. La moyenne des pressions d'équilibre

mesurées est de 3,42 MPa, avec des valeurs comprises entre 3,418 et 3,431 MPa.
Les résultats sont présentés dans le Tableau 38.

n	x₂ / ppm molaire	Δx₂ (%)	n	y₂ / ppm molaire	Δy₂ (%)	K₂ (y₂/x₂)	ΔK₂ (%)
11	82₁	6	11	1,46*10³	6	1,8	12
12	56₈	7	12	1,01*10³	6	1,8	12
13	47₁	7	10	82₇	8	1,8	15
11	41₂	7	7	71₅	6	1,7	14
6	25₂	8	9	43₈	7	1,7	15
7	19₇	5	9	32₉	7	1,7	15
7	149	6	7	26₅	8	1,8	14
8	76	6	8	134	6	1,8	12
5	55	9	7	96	7	1,8	15
5	46	11	6	81	8	1,8	19
15	43	7	15	76	7	1,8	14
8	34	8	10	47	8	1,4	16
8	15	8	12	24	7	1,6	15
12	12	9	7	22	9	1,8	17
6	10	8	9	18	8	1,7	16
14	9	9	15	14	10	1,6	19

Tableau 36 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'propane - méthanol' (2) à 313 K

n : nombres d'échantillons, Δx, Δy et ΔK : incertitudes issues de la répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	x₂ / ppm molaire	Δx₂ (%)	n	y₂ / ppm molaire	Δy₂ (%)	K₂ (y₂/x₂)	ΔK₂ (%)
18	2,7₃*10³	7	21	4,5₆*10³	6	1,7	13
10	2,0₈*10³	6	14	3,4₇*10³	6	1,7	12
15	2,0₈*10³	6	20	3,5₆*10³	7	1,7	13
22	1,50*10³	6	19	2,5₁*10³	6	1,7	12
22	48₇	7	21	76₁	7	1,6	14
16	43₁	7	26	66₉	7	1,6	14
6	39₂	7	8	68₃	6	1,7	13
20	29₈	7	23	46₉	7	1,6	14
15	26₃	6	21	39₉	8	1,5	15
7	18₀	7	11	29₇	9	1,6	16
29	15₅	10	33	20₆	8	1,3	18
5	127	8	9	21₇	8	1,7	16
25	67	10	48	93	11	1,4	21
6	62	10	7	96	7	1,5	17
6	34	9	9	47	6	1,4	15
22	24	15	32	30	13	1,3	27
7	20	12	7	23	8	1,2	19
8	13	9	7	16	10	1,3	19
11	10	12	10	12	10	1,2	21

Tableau 37 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'propane - méthanol' (2) à 331 K

n : nombres d'échantillons, Δx, Δy et ΔK : incertitudes issues de la répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	x₂ / ppm molaire	Δx₂ (%)	n	y₂ / ppm molaire	Δy₂ (%)	K₂ (y₂/x₂)	ΔK₂ (%)
13	2,4₉E+03	6	23	3,5₁E+03	6	1,4	12
28	1,7₅E+03	6	36	2,2₆E+03	5	1,3	12
18	1,26E+03	6	19	1,65E+03	5	1,3	12
9	86₈	6	34	1,13E+03	6	1,3	12
25	45₃	8	34	57₇	6	1,3	15
11	19₄	9	19	24₄	7	1,3	16
7	132	6	8	16₈	7	1,3	13
11	77	8	9	92	7	1,2	15
12	39	13	16	46	10	1,2	22
9	21	8	12	28	8	1,3	16
9	15	6	8	20	7	1,3	13

Tableau 38 : Mesures d'ELV et de coefficients de partage (K) du méthanol (2) dans le système 'propane - méthanol (2)' à 355,5 K

n : nombres d'échantillons, Δx, Δy et ΔK : incertitudes issues de la répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

A chaque température et pour des fractions molaires de méthanol en phase liquide inférieures à 1 000 ppm, nous observons un comportement linéaire de l'évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur en fonction de sa fraction molaire en phase liquide. Cela indique qu'à une température donnée et au-dessous de 1000 ppm molaire en phase liquide, le coefficient de partage du méthanol dans le propane ($K_{\text{MeOH}} = y_{\text{MeOH}} / x_{\text{MeOH}}$) est constant. L'évolution, à 313 K, de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) est présentée en Figure 51, et celle du coefficient de partage du méthanol en fonction de sa fraction molaire en phase liquide en Figure 52.

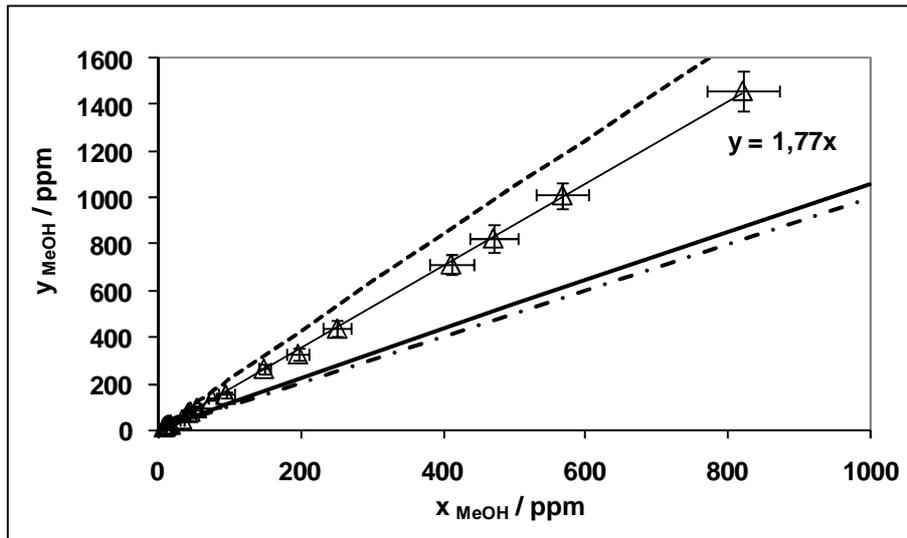


Figure 51 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV propane - méthanol à 313 K
 (Δ) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine ; (— • —) : $y=x$; — : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

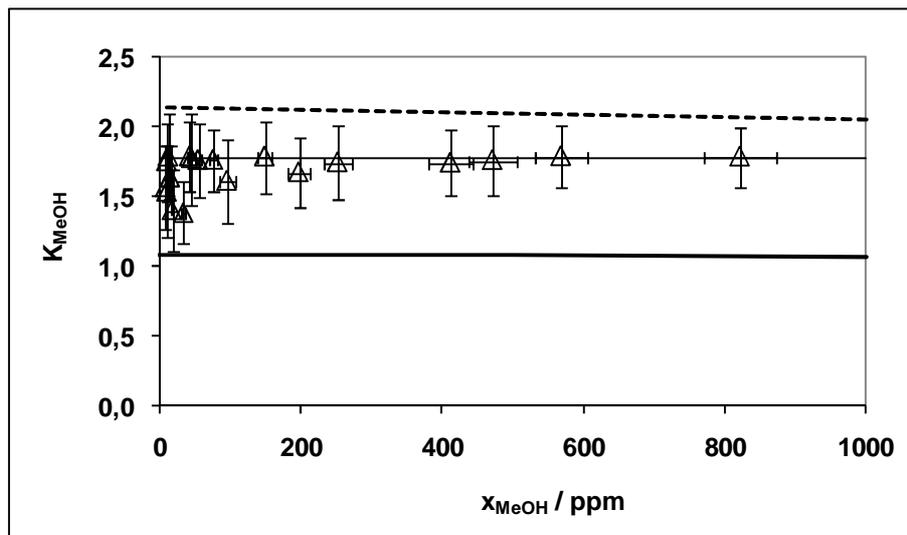


Figure 52 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV propane - méthanol à 313 K
 (Δ) : valeurs expérimentales; la ligne fine représente $K_{\text{MeOH}}=1,77$; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

On assimile la valeur du coefficient de partage du méthanol dilué dans le propane à 313 K à la pente de la droite de tendance issue de la Figure 51 ; l'incertitude est estimée à partir de la répétabilité des mesures effectuées, et de la précision de l'étalonnage de la réponse

des détecteurs chromatographiques. Ainsi à 313 K, la valeur du coefficient de partage du méthanol dans l'éthane est estimée à $1,7_7 (\pm 0,2_7)$.

De même, les valeurs du coefficient de partage du méthanol dans l'éthane sont estimées à : $1,6_5 (\pm 0,2_8)$ à 331 K et $1,3_0 (\pm 0,1_9)$ à 356 K.

Les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91] et les valeurs calculées au moyen de notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II {voir II.2.3.3} sont comparées aux valeurs mesurées à chaque température. On observe que les deux modèles prédisent correctement la pression du système. L'écart relatif moyen entre les pressions mesurées et prédites par les modèles est de 1,0 % pour l'ensemble des isothermes. En revanche, les deux modèles ne prédisent pas de la même manière la valeur du coefficient de partage du méthanol à faible composition dans le propane. Les écarts relatifs moyens observés entre les mesures du coefficient de partage du méthanol dans le propane et les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91] sont de 20 % à 313 K, de 28 % à 331 K et de 10 % à 356 K. Les écarts relatifs moyens observés entre les mesures du coefficient de partage du méthanol dans le propane et les représentations issues du modèle PR-MC-WS-NRTL sont de 38 % à 313 K, de 85 % à 331 K et de 100 % à 356 K.

Les mesures mettent en évidence que pour le système 'propane - méthanol', ni le modèle prédictif, ni le modèle ajusté sur les données de la littérature (pour l'ensemble des compositions et sur le domaine de température étudié), ne représentent correctement les valeurs mesurées. Seul le modèle prédictif à la plus haute température prédit une valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie proche de celle mesurée. Les mesures des ELV du méthanol dilué dans le propane étaient donc nécessaires afin de préciser les valeurs du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans ce mélange.

Le logarithme de la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la Figure 53, et peut être représenté par :

$$\ln(K_{MeOH}^{\infty}) = \frac{820}{T} - 2,03 \quad (\text{Équation 19})$$

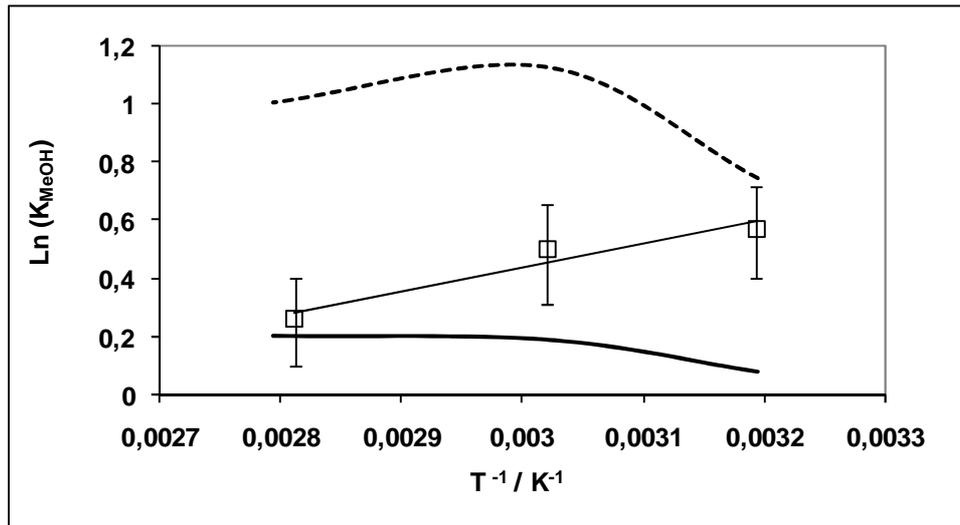


Figure 53 : Évolution de $\ln (K_{MeOH}^{\infty})$ (méthanol dans le propane) en fonction de l'inverse de la température

(□) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre ; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via le modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II

On observe que la valeur du coefficient de partage du méthanol (et de son logarithme) diminue avec la température. Les représentations issues des deux modèles présentent la tendance inverse. Les deux modèles sont incapables de représenter ne serait ce que l'évolution de cette valeur avec la température. Le modèle ajusté dévie très fortement des données mesurées en augmentant la température, alors que l'effet inverse est observé avec le modèle prédictif.

Pour chaque isotherme, la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le propane est supérieure à l'unité. Cela indique que dans ces conditions (celles observés en tête de dépropaniseur), le méthanol se trouve préférentiellement en phase vapeur. Il aura donc tendance à se vaporiser et à être entraîné dans le distillat.

Les mesures indiquent que la valeur du logarithme du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le propane augmente linéairement avec l'inverse de la température. Cette valeur diminue donc avec la température, et indique que plus la température (et par conséquent la pression) est élevée lorsque l'on sépare le propane des autres hydrocarbures plus lourds, moins le méthanol a tendance à contaminer le propane. Inversement, plus cette séparation est effectuée à basse pression (basse température), plus le propane est contaminé par le méthanol.

5.3.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "propane - méthanol"

Pour obtenir une description thermodynamique des ELV du méthanol dilué dans le propane, nos résultats sont utilisés afin de calculer l'évolution de la constante de la loi de Henry du méthanol fortement dilué dans ce composé.

La méthode utilisée pour déterminer la constante de la loi de Henry, et la valeur du coefficient d'activité à dilution infinie du méthanol dans le propane est présentée précédemment {voir CHAPITRE V ; V.5.1.2 et en ANNEXE I ; AI.3}.

Les valeurs des coefficients de fugacité du méthanol en phase vapeur à dilution infinie dans le propane sont calculées par notre modèle PR-MC-WS-NRTL du chapitre II. Les valeurs calculées sont de 0,68 à 313 K, de 0,65 à 331 K et de 0,68 à 356 K.

La Figure 54 présente l'évolution de $\ln (f_{\text{MeOH}}^v / x_{\text{MeOH}})$ avec $P_{\text{cal}} - P_{\text{sat C3}}$ à 313 K.

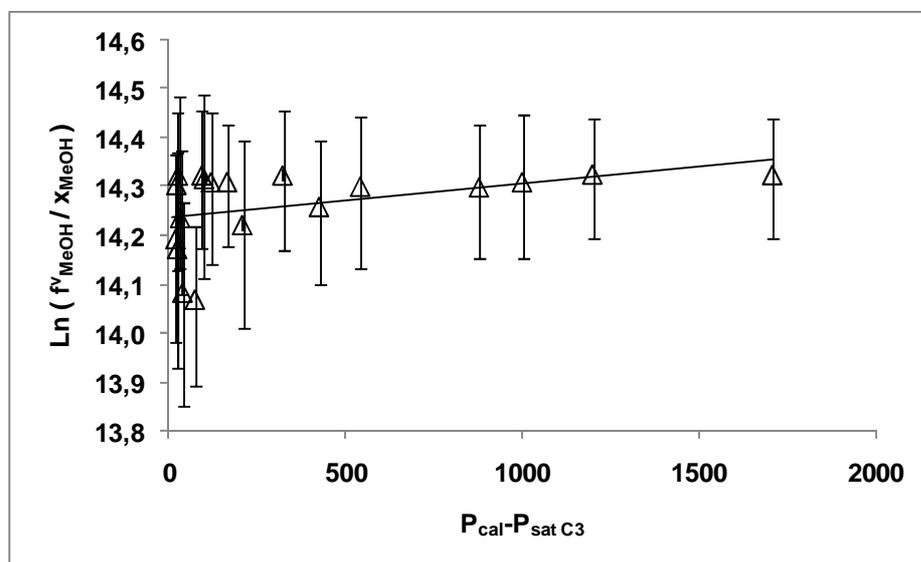


Figure 54 : Représentation de l'évolution de $\ln (f_{\text{MeOH}}^v / x_{\text{MeOH}})$ avec $P_{\text{cal}} - P_{\text{sat C3}}$, calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système propane - méthanol à 313 K

(Δ) : valeurs calculées issues de nos mesures, avec une courbe de tendance linéaire ; les barres d'erreur proviennent de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

On observe que la valeur de $\ln(f_{\text{MeOH}}^v / x_{\text{MeOH}})$ est constante pour les compositions molaires mesurées de méthanol. La valeur de la constante de Henry du méthanol, mesurée à la pression de vapeur du propane est de 1,5 MPa ($\pm 0,2$) à 313 K.

Les valeurs de $H_{2,1}(T, P_{\text{sat } C_3})$ sont déterminées de la même manière aux autres températures étudiées. On estime que la valeur de la constante de Henry du méthanol dans le propane vaut 1,8 MPa ($\pm 0,3$) à 331 K, et 2,8 MPa ($\pm 0,4$) à 356 K.

La fugacité du méthanol à l'état de corps pur, dans les conditions de température et de pression du mélange est calculée par l'équation d'état de PR [Pen76] et est utilisée pour calculer les valeurs des coefficients d'activités du méthanol à dilution infinie dans le propane. Ces valeurs sont estimées à 44 (± 7) à 313 K, à 24 (± 4) à 331 K et à 14 (± 2) à 356 K.

Les évolutions des logarithmes de la constante de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie, du méthanol dans le propane sont présentées en Figure 55, et peuvent être représentées par :

$$\ln[H_{\text{MeOH}, C_3}(T, P_{\text{sat } C_3})] = 0,015T + 9,62 \quad (\text{Équation 20})$$

$$\ln(\gamma_{\text{MeOH}}^\infty) = \frac{3040}{T} - 5,97 \quad (\text{Équation 21})$$

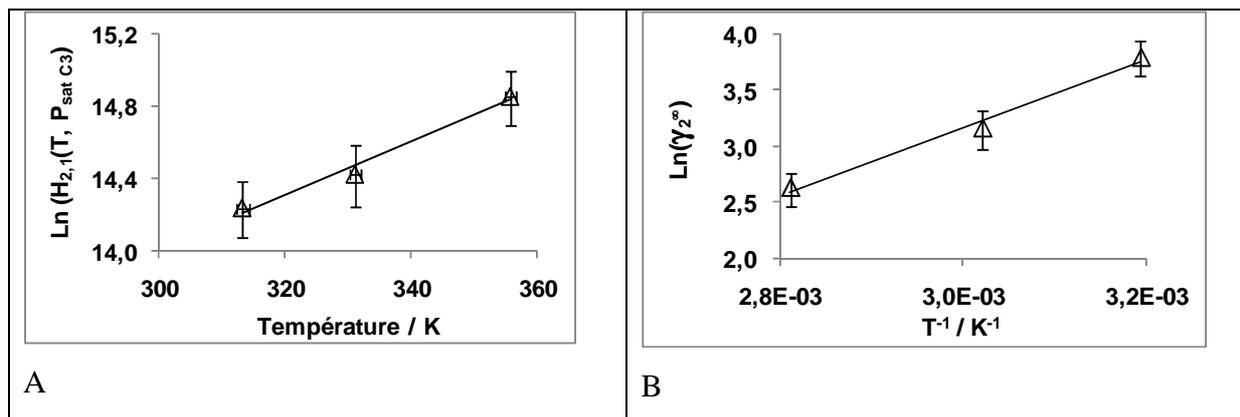


Figure 55 : A Évolution de $\ln [H_{2,1}(T, P_{\text{sat } C_3})]$ du méthanol (2) dans le propane (1) en fonction de la température

B Évolution de $\ln (\gamma_2^\infty)$ du méthanol dans le propane en fonction de l'inverse de la température
 (Δ) : valeurs calculées à partir des constantes de Henry déterminées à chaque température, avec une courbe de tendance du premier ordre ; barres d'erreur estimées à partir de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

5.4) Étude de l'évolution du coefficient de partage du méthanol dilué dans un mélange de n-butane, n-pentane et n-heptane (Mélange 10 : pied de dépropaniseur)

Une colonne Porapak Q (80/100 Mesh, 2 m) à 393 K permet de séparer le méthanol du n-butane. Une programmation de température du four du chromatographe est effectuée après séparation de ces deux composés afin d'optimiser le temps d'analyse des autres hydrocarbures.

Les incertitudes sur la détermination des rapports des facteurs de réponse sont estimées à $\pm 6,9\%$ entre le méthanol et le n-pentane, à $\pm 1,6\%$ entre le n-butane et le n-pentane, et à $\pm 1,3\%$ entre le n-heptane et le n-pentane. Une modification de l'aire mesurée des pics de méthanol est effectuée afin de prendre en considération le fait qu'une quantité de méthanol constante est adsorbée pendant le temps de l'analyse dans le circuit analytique. Cette quantité de méthanol adsorbée prend la forme d'une valeur constante que l'on ajoute à l'aire des pics de méthanol effectivement mesurée. Les étalonnages concernant la détermination du rapport des facteurs de réponse des détecteurs avec les différents composés à analyser et le n-pentane sont présentés en annexe {voir AIII.5}.

Le mélange d'hydrocarbure 10 est synthétisé au sein d'une presse volumétrique. On souhaite obtenir des mélanges d'hydrocarbures dont la composition molaire globale soit d'environ 0,60 pour le n-butane, 0,32 pour le n-pentane et 0,08 pour le n-heptane. Le chargement d'une presse permet d'effectuer l'ensemble des mesures d'une isotherme. La fraction molaire des mélanges d'hydrocarbures synthétisés pour chaque isotherme est présentée dans le Tableau 39.

Température d'étude / K	z_{C4} / fraction molaire	z_{C5} / fraction molaire	z_{C7} / fraction molaire
394	0,6189	0,3044	0,0767
416	0,5922	0,3293	0,0785
450	0,6140	0,3066	0,0794

Tableau 39 : Fraction molaire globale des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour chaque campagne de mesure isotherme des ELV de faibles teneurs de méthanol avec le mélange 10

Malgré des efforts pour utiliser des composés purs, le mélange d'hydrocarbures présente d'infimes impuretés que l'on analyse pour des temps de rétention similaires à celui du méthanol. Par conséquent, pour chaque mélange synthétisé d'hydrocarbures (différent pour chaque température étudiée), un blanc du mélange d'hydrocarbures est effectué. Le mélange d'hydrocarbures seul est injecté au sein de la cellule d'équilibre dans les mêmes conditions que lors des mesures avec les faibles teneurs en méthanol (même quantités d'hydrocarbures injectées à la même température). Pour chaque isotherme, deux corrélations sont établies afin de corréliser l'aire des pics des contaminants, dont le temps de rétention est similaire à celui du méthanol, en fonction de l'aire du pic de n-butane. Une corrélation représente l'aire des contaminants lors de l'échantillonnage de la phase vapeur et une autre lors de l'échantillonnage de la phase liquide. Ensuite, en ce qui concerne les mesures avec le méthanol, l'aire due aux contaminants du mélange d'hydrocarbures (et estimée par les corrélations) est soustraite à l'aire du pic de méthanol effectivement mesurée. Les aires des contaminants (dont le temps de rétention est proche de celui du méthanol) calculées à partir de l'analyse des mélanges d'hydrocarbures seuls, sont équivalentes à des compositions de méthanol d'environ 7 ppm pour la phase liquide et d'environ 16 ppm pour la phase vapeur à chaque températures.

Dans le domaine de composition de méthanol étudié, de 100 à 1 000 ppm molaire, l'évolution des pressions mesurées n'apparaît pas comme significativement dépendante de la composition en méthanol, compte tenu des incertitudes de mesures liées au capteur de pression. Ainsi, pour une température fixe, l'évolution de la composition de méthanol n'a pas d'effet sur la pression du système. C'est alors seulement l'évolution de la composition de méthanol en phase vapeur en fonction de sa composition en phase liquide qui est présentée.

5.4.1) Mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 10 - méthanol"

Nos mesures d'ELV du système "mélange 10 - méthanol" ont été réalisées à trois températures différentes :

- Une isotherme à une température moyenne de 394,17 K, avec des températures comprises entre 394,02 et 394,27 K. La moyenne des pressions d'équilibre

mesurées est de 1,40 MPa, avec des valeurs comprises entre 1,396 et 1,418 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 40.

- Une isotherme à une température moyenne de 416,15 K, avec des températures comprises entre 416,04 et 416,27 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 2,08 MPa, avec des valeurs comprises entre 2,06 et 2,09 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 41.
- Une isotherme à une température moyenne de 450,13 K, avec des températures comprises entre 449,97 et 450,27 K. La moyenne des pressions d'équilibre mesurées est de 3,55 MPa, avec des valeurs comprises entre 3,53 et 3,56 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau 42.

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
4	394,29	0,002	1,3989	0,02	43	0,514	0,355	0,130	8	0,7	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
5	394,30	0,002	1,3964	0,10	14 ₉	0,700	0,268	0,0312	7	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
4	394,02	0,003	1,4048	0,01	13 ₆	0,520	0,354	0,126	8	0,7	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
4	394,03	0,004	1,4020	0,11	52 ₀	0,704	0,265	0,0301	7	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
7	394,22	0,007	1,4061	0,20	27 ₀	0,519	0,352	0,129	8	0,9	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
7	394,22	0,007	1,4061	0,20	1,09*10 ³	0,704	0,264	0,0306	8	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
9	394,02	0,002	1,4065	0,13	74 ₉	0,520	0,351	0,129	8	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
8	394,02	0,002	1,4065	0,13	2,8 ₃ *10 ³	0,706	0,262	0,0292	7	0,7	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x _{MeOH} / ppm	x _{C4} / mol	x _{C5} / mol	x _{C7} / mol	Δx _{MeOH} / %	Δx _{C4} / %	Δx _{C5} / %	Δx _{C7} / %
7	394,27	0,009	1,4181	0,05	1,4 ₂ *10 ³	0,520	0,351	0,128	7	0,7	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y _{MeOH} / ppm	y _{C4} / mol	y _{C5} / mol	y _{C7} / mol	Δy _{MeOH} / %	Δy _{C4} / %	Δy _{C5} / %	Δy _{C7} / %
6	394,27	0,007	1,4160	0,09	5,1 ₆ *10 ³	0,704	0,262	0,0292	8	0,8	1	2

Tableau 40 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 10, de composition globale présentée dans le Tableau 39, à 394 K

n : nombres d'échantillons, T : température ; P : pression ; ΔT et ΔP : écarts types sur la mesure de la température et de la pression lors de la mesure d'une donnée PTxy; x_i et y_i : composition du composé i en phase liquide et vapeur ; Δx et Δy : incertitude estimée à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
6	416,04	0,003	2,0688	0,04	64	0,531	0,357	0,112	7	0,8	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
7	416,04	0,002	2,0631	0,05	18 ₄	0,675	0,288	0,0368	8	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
7	416,25	0,002	2,0673	0,02	93	0,527	0,359	0,113	7	0,8	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
7	416,25	0,002	2,0613	0,06	26 ₅	0,673	0,290	0,0375	7	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
6	416,27	0,002	2,0889	0,02	44 ₅	0,534	0,355	0,110	8	0,8	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
7	416,27	0,003	2,0854	0,07	1,32*10 ³	0,677	0,285	0,0362	7	0,6	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
5	416,07	0,012	2,0636	0,06	83 ₃	0,525	0,362	0,113	7	0,8	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
8	416,13	0,003	2,0625	0,05	2,3 ₈ *10 ³	0,670	0,291	0,0366	7	0,8	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
7	416,13	0,005	2,0674	0,03	1,11*10 ³	0,526	0,359	0,114	7	0,8	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
9	416,14	0,003	2,0650	0,04	3,1 ₇ *10 ³	0,672	0,288	0,0369	8	0,8	1	1

Tableau 41 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 10, de composition globale présentée dans le Tableau 39, à 416 K

n : nombres d'échantillons, T : température ; P : pression ; ΔT et ΔP : écarts types sur la mesure de la température et de la pression lors de la mesure d'une donnée PT_{xy}; x_i et y_i : composition du composé i en phase liquide et vapeur ; Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
7	450,20	0,011	3,5578	0,07	81	0,581	0,319	0,100	8	1	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
10	450,18	0,011	3,5516	0,03	11 ₄	0,643	0,293	0,0647	9	2	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
9	450,17	0,005	3,5515	0,02	22 ₁	0,579	0,320	0,101	8	2	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
9	450,15	0,004	3,5443	0,07	33 ₇	0,642	0,293	0,0652	9	3	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
8	450,22	0,006	3,5577	0,02	37 ₁	0,578	0,320	0,102	8	2	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
10	450,23	0,004	3,5504	0,07	56 ₁	0,641	0,293	0,0657	8	1	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
6	450,23	0,006	3,5445	0,02	43 ₇	0,577	0,320	0,102	7	1	1	2
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
6	450,27	0,004	3,5420	0,04	68 ₀	0,640	0,294	0,0659	7	1	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
5	450,17	0,005	3,5086	0,02	58 ₁	0,567	0,326	0,107	7	1	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
8	450,08	0,006	3,4984	0,04	91 ₉	0,634	0,298	0,0673	7	1	1	1

n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	x_{MeOH} / ppm	x_{C4} / mol	x_{C5} / mol	x_{C7} / mol	Δx_{MeOH} / %	Δx_{C4} / %	Δx_{C5} / %	Δx_{C7} / %
7	450,07	0,024	3,5626	0,15	1,00*10 ³	0,580	0,318	0,101	8	2	1	1
n	T / K	ΔT (%)	P / MPa	ΔP (%)	y_{MeOH} / ppm	y_{C4} / mol	y_{C5} / mol	y_{C7} / mol	Δy_{MeOH} / %	Δy_{C4} / %	Δy_{C5} / %	Δy_{C7} / %
7	449,97	0,005	3,5530	0,05	1,5 ₁ *10 ³	0,642	0,292	0,0645	7	1	1	1

Tableau 42 : Données d'ELV du méthanol (MeOH) dans le mélange d'hydrocarbures 10, de composition globale présentée dans le Tableau 39, à 450 K

n : nombres d'échantillons, T : température ; P : pression ; ΔT et ΔP : écarts types sur la mesure de la température et de la pression lors de la mesure d'une donnée PT_{xy}; x_i et y_i : composition du composé i en phase liquide et vapeur ; Δx et Δy : incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

A chaque température et pour des fractions molaires de méthanol en phase liquide jusqu'à 1 000 ppm, nous observons un comportement linéaire de l'évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur en fonction de sa fraction molaire en phase liquide. Cela indique qu'à une température donnée et dans le domaine des mesures, le coefficient de partage du méthanol dans le mélange 10 ($K_{\text{MeOH}} = y_{\text{MeOH}} / x_{\text{MeOH}}$) est constant. L'évolution, à 394 K, de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) est présentée en Figure 56, et celle du coefficient de partage du méthanol en fonction de sa fraction molaire en phase liquide en Figure 57.

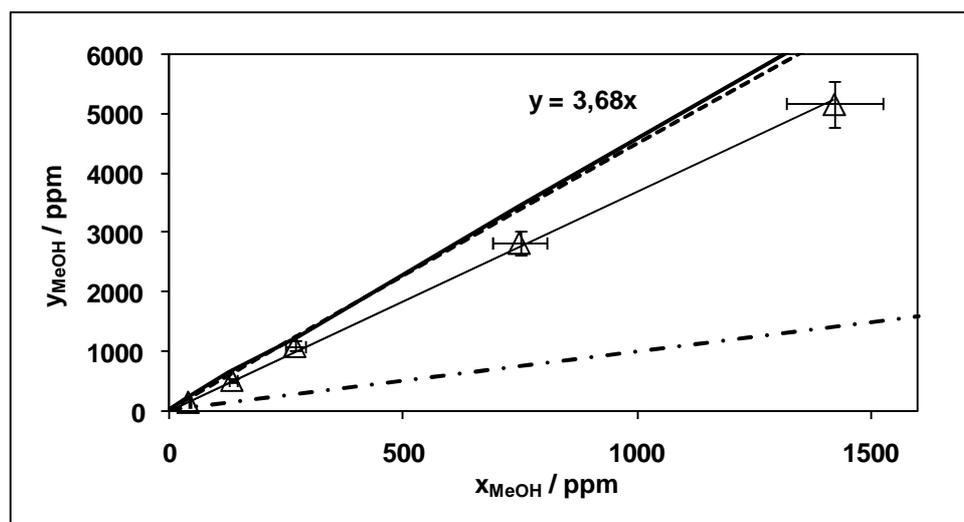


Figure 56 : Évolution de la fraction molaire du méthanol en phase vapeur (y_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 10 - méthanol' à 394 K
 (Δ) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine ; (— • —) : $y=x$; — : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

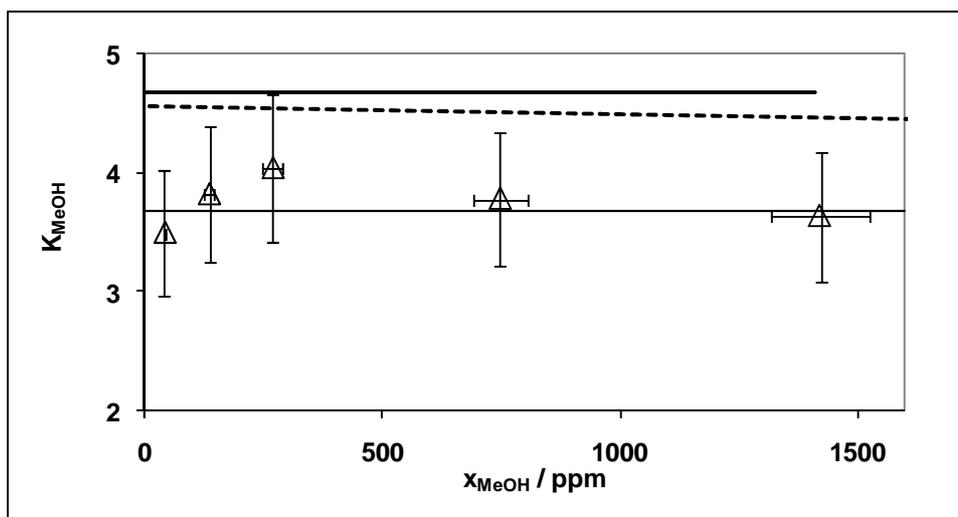


Figure 57 : Évolution du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) en fonction de sa fraction molaire en phase liquide (x_{MeOH}) pour l'ELV du système 'mélange 10 - méthanol' à 394 K

(Δ) : valeurs expérimentales; la ligne fine représente $K_{\text{MeOH}}=3,68$; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

On assimile la valeur du coefficient de partage du méthanol dilué dans le mélange 10 à 394 K à la pente de la droite de tendance issue de la Figure 56; l'incertitude est estimée à partir de la répétabilité des mesures effectuées et de la précision de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques. Ainsi, la valeur, à 394 K, du coefficient de partage du méthanol dans le mélange 10 est estimée à $3,68 (\pm 0,55)$.

De même, les valeurs estimées du coefficient de partage du méthanol dans le mélange 10 sont : $2,86 (\pm 0,43)$ à 416 K et $1,52 (\pm 0,24)$ à 450 K.

Les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91] et les valeurs calculées au moyen de notre modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II {voir II.2.3.2} sont comparées aux valeurs mesurées à chaque température. La confrontation entre les mesures et les prédictions est présenté dans le Tableau 43.

modèle	T / K	dP / %	dy _{C4} / %	dy _{C5} / %	dy _{C7} / %	dy _{MeOH} / %	dK _{MeOH} / %
PSRK	394	2	0,8	2	2	22	-27
	416	2	0,6	1,4	1,2	29	-27
	450	0,2	0,6	0,6	3	18	-17
PR	394	2	0,9	2	2	21	-23
	416	2	1,2	2	5	19	-20
	450	0,4	4	4	18	5	6

Tableau 43 : Écart relatifs moyens sur la pression, la fraction molaire des composés en phase vapeur et la valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie, entre les valeurs mesurées et les représentations issues du modèle prédictif et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, lors de l'ELV du méthanol dilué dans le mélange 10

Les mesures mettent en évidence que pour le système "mélange 10 - méthanol", les deux modèles prédisent relativement bien les équilibres entre phases mesurés. La pression du système est moins bien représentée à basse température pour les deux modèles. Les écarts observés sur la fraction molaire des hydrocarbures en phase vapeur sont assez faibles dans l'ensemble. Seule la prédiction de la valeur du coefficient de partage du méthanol est un peu plus éloignée des mesures, mais pour cette fois les deux modèles prédisent des valeurs similaires et représentent assez convenablement les mesures.

Le logarithme de la valeur du coefficient de partage du méthanol en fonction de l'inverse de la température est présenté sur la Figure 58, et peut être représenté par :

$$\ln(K_{MeOH}^{\infty}) = \frac{2840}{T} - 5,86 \quad (\text{Équation 22})$$

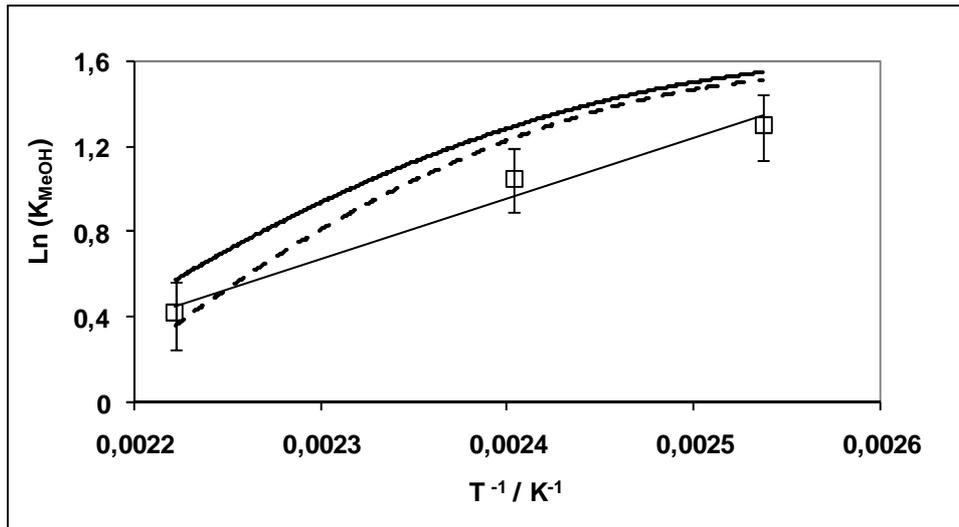


Figure 58 : Évolution $\text{Ln} (K_{MeOH}^{\infty})$ (méthanol dans le mélange 10) en fonction de l'inverse de la température

(□) : valeurs expérimentales avec une courbe de tendance du premier ordre ; ligne épaisse continue : prédiction via le modèle PSRK [Hol91] ; - - : prédiction via le modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II ; les barres d'erreurs sont les incertitudes estimées à partir de tests de répétabilité et de l'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques

On observe que la valeur du coefficient de partage du méthanol (et son logarithme) diminue avec la température. Les deux modèles prédisent une tendance similaire, et indiquent une valeur du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie assez proche des mesures effectuées. Pour ce système, c'est le modèle ajusté qui représente le mieux l'évolution du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie.

Pour chaque isotherme, la valeur mesurée du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le mélange 10 est supérieure à l'unité. Cela indique que dans ces conditions (celles observées en pied de dépropaniseur), le méthanol se trouve préférentiellement en phase vapeur. Il aura donc tendance à se vaporiser au niveau du rebouilleur du dépropaniseur, et à remonter avec la partie évaporée.

Les mesures indiquent que la valeur du logarithme du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le mélange 10 augmente linéairement avec l'inverse de la température. Cette valeur diminue donc avec la température, et indique que plus la température (et par conséquent la pression) est élevée lorsque l'on sépare le propane des autres hydrocarbures plus lourds, plus le méthanol a tendance à rester avec le résidu. Inversement, plus cette séparation est effectuée à basse pression (basse température), plus le méthanol a tendance à être évaporé du rebouilleur.

Pour cette unité, il sera plus simple de maîtriser les rejets de méthanol. En fait dans tous les cas, le méthanol tendra à s'accumuler avec le propane en tête de dépropaniseur. Par contre, une composition moindre sera obtenue si la séparation des hydrocarbures est effectuée à haute température (et haute pression). Dans le cas inverse, si la séparation est effectuée à basse température (et basse pression), le méthanol aura tendance à fortement s'accumuler en tête de dépropaniseur.

5.4.2) Traitement des mesures d'ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans le système "mélange 10 - méthanol"

Pour obtenir une description thermodynamique des ELV du méthanol dilué dans le mélange 10, nos résultats sont utilisés afin de calculer l'évolution de la constante de la loi de Henry du méthanol fortement dilué dans le mélange 10.

La méthode utilisée pour déterminer la constante de la loi de Henry, et la valeur du coefficient d'activité à dilution infinie du méthanol dans le mélange 10 est présentée précédemment {voir CHAPITRE V ; V.5.1.2 et en ANNEXE I ; AI.3}.

Les valeurs des coefficients de fugacité du méthanol en phase vapeur à dilution infinie dans le mélange 10 sont calculées par notre modèle PR-MC-WS-NRTL du chapitre II. Les valeurs calculées sont de 0,95 à 394 K, de 1,00 à 416 K et de 1,37 à 450 K.

La Figure 59 présente l'évolution de $\ln (f_{\text{MeOH}}^v / x_{\text{MeOH}})$ avec $P_{\text{cal}} - P_{\text{sat}}_{\text{mélange 10}}$ à 394 K.

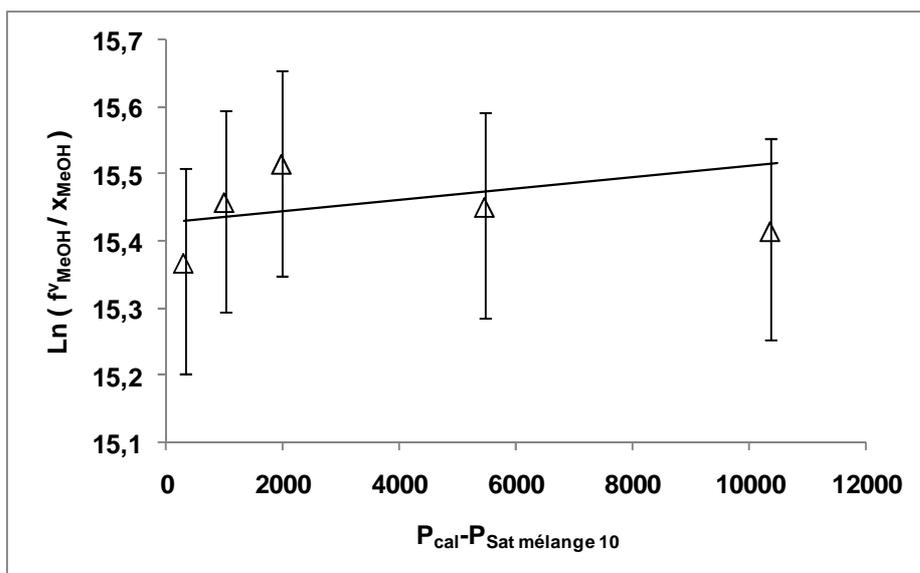


Figure 59 : Représentation de l'évolution de $\text{Ln} (f^v_{MeOH} / x_{MeOH})$ avec $P - P_{sat, \text{mélange } 10}$, calculée à partir des mesures du coefficient de partage du méthanol (K_{MeOH}) et du modèle PR-MC-WS-NRTL présenté dans le chapitre II, pour le système hydrocarbures - méthanol à 394 K

(Δ) : valeurs calculées issues de nos mesures, avec une courbe de tendance linéaire ; les barres d'erreur proviennent de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

On observe que la valeur de $\text{Ln} (f^v_{MeOH} / x_{MeOH})$ est constante pour les compositions molaires mesurées de méthanol. La valeur de la constante de Henry du méthanol, mesurée à la pression du mélange 10 (pour $x_{MeOH} = 0$) est de 5,0 MPa ($\pm 0,8$) à 394 K.

Les valeurs de $H_{2,1}(T, P_{sat \text{ mélange } 10})$ sont déterminées de la même manière aux autres températures étudiées. On estime que la valeur de la constante de Henry du méthanol dans le mélange 10 vaut 6,1 MPa ($\pm 0,9$) à 416 K, et 7,2 MPa ($\pm 1,1$) à 450 K.

La fugacité du méthanol à l'état de corps pur, dans les conditions de température et de pression du mélange est calculée par l'équation d'état de PR [Pen76] et est utilisée pour calculer les valeurs des coefficients d'activités du méthanol à dilution infinie dans le mélange 10. Ces valeurs sont estimées à 7,9 ($\pm 1,2$) à 394 K, à 5,6 ($\pm 0,8$) à 416 K et à 3,3 ($\pm 0,5$) à 450 K.

Les évolutions des logarithmes de la constante de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie, du méthanol dans le mélange 10 sont présentées en Figure 60, et peuvent être représentées par :

$$\text{Ln}[H_{MeOH, \text{ mélange } 10}(T, P_{sat \text{ mélange } 10})] = 0,006T + 12,97 \quad (\text{Équation 23})$$

$$\text{Ln}(\gamma_{\text{MeOH}}^{\infty}) = \frac{2740}{T} - 4,87 \quad (\text{Équation 24})$$

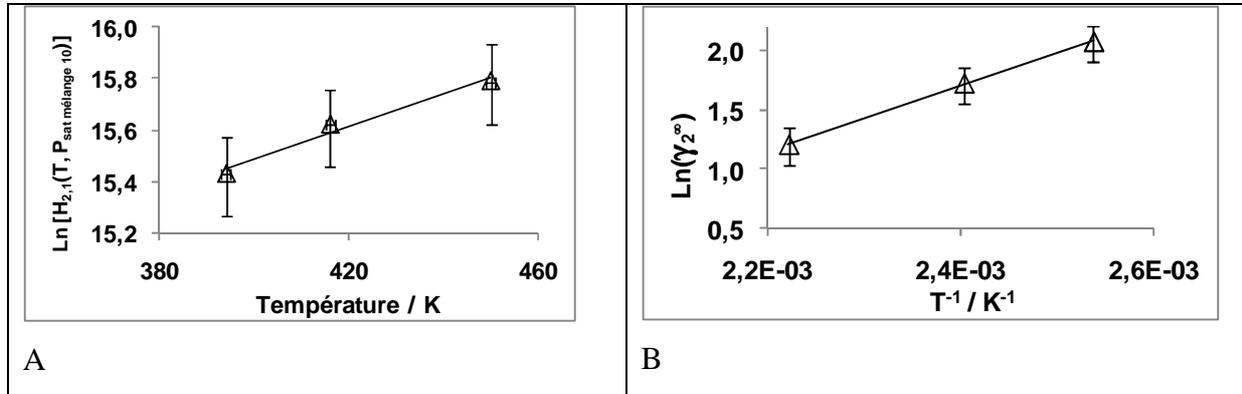


Figure 60 : A Évolution de $\text{Ln} [H_{2,1}(T, P_{\text{sat}} \text{ mélange } 10)]$ du méthanol (2) dans le mélange 10 (1) en fonction de la température
B Évolution de $\text{Ln} (\gamma_2^{\text{inf}})$ du méthanol dans le mélange 10 en fonction de l'inverse de la température
 (Δ) : valeurs calculées à partir des constantes de Henry déterminées à chaque température, avec une courbe de tendance du premier ordre ; barres d'erreur estimées à partir de l'incertitude sur la mesure du coefficient de partage du méthanol

5.5) Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les nouvelles données d'ELV que nous avons mesurées aux conditions spécifiques obtenues en tête et pied de déséthaneur et de dépropaneur. Ces mesures ont été établies grâce à l'appareil à haute température présenté dans le chapitre III {voir III.3.2.2}. Les mesures pour de faibles teneurs en méthanol des systèmes "éthane - méthanol" et "mélange 8 - méthanol" permettent de simuler les conditions obtenues en tête et pied de déséthaneur. Les mesures pour de faibles teneurs en méthanol des systèmes "propane - méthanol" et "mélange 10 - méthanol" permettent de simuler les conditions obtenues en tête et pied de dépropaneur.

La réalisation de ces nouvelles mesures était nécessaire afin de préciser les ELV obtenus dans les unités de séparation des composés du gaz naturel, d'autant plus que l'on a observé d'importants écarts avec les prédictions issues du chapitre II {voir II.2.3}.

Nous avons mesuré le coefficient de partage du méthanol à dilution infinie (de 10 à 1 000 ppm) dans l'éthane. Sa valeur est inférieure à l'unité et croît avec la température de 0,6₄ à 269 K jusqu'à 0,8₂ à 297 K. Pour le même domaine de température, la valeur de la constante de la loi de Henry (du méthanol) croît de 0,8₀ à 1,3₂, pendant que le coefficient d'activité du méthanol à dilution infinie diminue de 30₂ à 8₄.

Cela indique que le méthanol se trouve préférentiellement en phase liquide dans ce mélange, et plus la température est faible (basse pression), plus le méthanol a tendance à se condenser en tête de colonne.

Le coefficient de partage du méthanol à dilution infinie (de 200 à 1 000 ppm) dans le mélange 8 (mélange de composition globale d'environ 75 % en propane, 15 % en n-butane, 8 % en n-pentane et 2 % en n-heptane) est supérieur à l'unité, et il décroît avec la température de 1,8₉ à 353 K jusqu'à 1,3₆ à 394 K. Pour le même domaine de température, la valeur de la constante de la loi de Henry (du méthanol) croît de 2,9 à 4,5, pendant que le coefficient d'activité du méthanol à dilution infinie diminue de 15,7 à 6,8.

Cela indique que le méthanol se trouve préférentiellement en phase vapeur dans ce mélange, et plus la température est faible (basse pression), plus le méthanol a tendance à être évaporé du rebouilleur.

Il sera nécessaire de conduire une étude plus approfondie afin de préciser pour quel domaine de température et de pression, l'augmentation ou la diminution de la température (et de la pression) lors de la séparation des composés dans le déséthaniseur influe sur la distribution finale du méthanol en sorties de procédé.

Le coefficient de partage du méthanol à dilution infinie (de 10 à 1 000 ppm) dans le propane est supérieur à l'unité, et il décroît avec la température de 1,7₇ à 313 K jusqu'à 1,3₀ à 356 K. Pour le même domaine de température, la valeur de la constante de la loi de Henry (du méthanol) croît de 1,5 à 2,8, pendant que le coefficient d'activité du méthanol à dilution infinie diminue de 44 à 14.

Cela indique que le méthanol se trouve préférentiellement en phase vapeur dans ce mélange, et plus la température est faible (basse pression), plus le méthanol a tendance à se vaporiser en tête de colonne.

Le coefficient de partage du méthanol à dilution infinie (de 100 à 1 000 ppm) dans le mélange 10 (mélange composé d'environ 60 % de n-butane, 32 % de n-pentane et 8 % de n-heptane) est supérieur à l'unité, et il décroît avec la température de 3,6₈ à 394 K jusqu'à 1,5₂ à 450 K. Pour le même domaine de température, la valeur de la constante de la loi de Henry (du méthanol) croît de 5,0 à 7,2, pendant que le coefficient d'activité du méthanol à dilution infinie diminue de 7,9 à 3,3.

Cela indique que le méthanol se trouve préférentiellement en phase vapeur dans ce mélange, et plus la température est faible (basse pression), plus le méthanol a tendance à être évaporé du rebouilleur.

Au sein du dépropaniseur, le méthanol tendra à s'accumuler avec le propane en tête de colonne. Par contre, une moindre teneur est obtenue si la séparation des hydrocarbures est effectuée à haute température (et haute pression).

Nous avons mesuré les ELV représentant les conditions obtenues en tête et pied des unités de déséthanisation et de dépropanisation sur d'importantes plages de fonctionnement de ces unités.

Une étude équivalente doit être menée afin de préciser la distribution du méthanol dans les unités de désazotation et de déméthanisation. Pour cela, des mesures d'ESLV aux conditions opératoires de ces unités doivent être effectuées. Les résultats obtenus avec l'appareillage permettant de travailler à basse température sont présentés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE VI) Résultats expérimentaux à des températures cryogéniques (ESLV)

Ce chapitre présente des modifications de l'appareillage permettant d'effectuer des mesures de limite de solubilité, dans les conditions cryogéniques et les résultats obtenus.

La connaissance des limites de solubilité du méthanol dans des mélanges "azote - hydrocarbures" est utile pour estimer les quantités de méthanol solubilisé et solidifié au cours des étapes de désazotation, de déméthanisation et de liquéfaction des composés du gaz naturel pour le transport sous forme liquide.

L'appareil est actuellement en cours de validation avec le système 'méthane - méthanol' pour des températures inférieures à la température de fusion du méthanol.

This chapter presents some modifications of the apparatus which allows limiting solubilities measurements at cryogenic temperatures, and results obtained.

Limiting solubility data of methanol in "nitrogen - hydrocarbons" mixtures, allows the estimation of solubilized and solidified methanol quantities obtained in nitrogen rejection and methane separation units, and also in liquefaction units for liquefied natural gas transport.

The apparatus is currently under validation using the "methane - methanol" system at temperatures below the methanol freezing point.

Bien que cet appareillage ait déjà été validé par d'autres séries d'expériences au laboratoire (réalisation de mesures d'ELV et de limites de solubilité de liquides et de solides), des problèmes ont été rencontrés pour cette étude avec le méthanol. La difficulté est d'adapter notre équipement à la mesure de la limite de solubilité du méthanol dans des ESLV. Nous savons que les solubilités (fractions molaires) que nous souhaitons mesurer sont très faibles (d'après Neumann et Mann [Neu70]), de l'ordre de quelques ppm.

Habituellement cet appareil est utilisé pour réaliser des mesures à très basses températures, de l'ordre de 100 K. Mais, pour cette étude nous sommes amenés à travailler à des températures supérieures à 143 K, la solubilité du méthanol pour des températures inférieures étant trop faible pour être mesurées avec notre appareil (du moins pour l'étude avec le méthane).

Les solubilités attendues étant très faibles, de l'ordre de quelques ppm, d'importantes quantités de composés doivent être échantillonnées. Malheureusement l'échantillonnage de grandes quantités de composés conduit à une surpression à l'intérieur de l'échantillonneur. Une partie de l'échantillon va ainsi dans une partie mal balayée du corps de l'échantillonneur et relargue lentement dans la ligne de transfert. Ce relarguage est négligeable pour des détecteurs à sensibilité modérée, de même que par rapport aux quantités mises en jeu par comparaison avec les quantités totales échantillonnées. Néanmoins cela suffit à conduire à un élargissement notable des pics chromatographiques fournis par le détecteur FID lorsqu'il se trouve en sensibilité maximale, voir Figure 61. Pour éviter le passage d'une partie de l'échantillon dans la partie mal balayée de l'échantillonneur, un joint a été installé dans la partie arrière du corps de l'échantillonneur ROLSITM [Gui00], entre le siège de prélèvement de l'échantillonneur et le corps de la partie mobile qui permet la prise de l'échantillon. Ce joint permet l'isolation complète de la partie de l'échantillonneur en cause. Grâce à cette modification, d'importantes quantités de composés peuvent être prélevées de la cellule d'équilibre sans perturber le signal du détecteur FID, comme présenté dans la Figure 62 (pour une quantité échantillonnée équivalente aux prélèvements présentés en Figure 61).

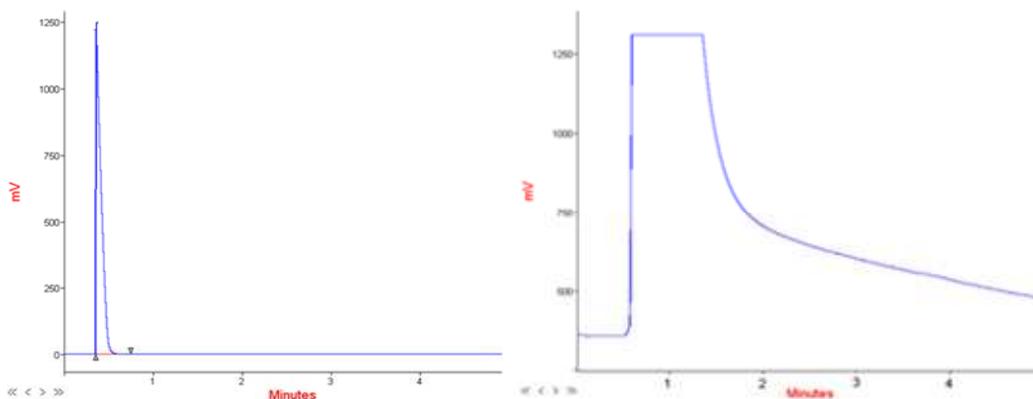


Figure 61 : Chromatogrammes représentant l'analyse d'un échantillon d'une importante quantité de composés sans isoler la partie arrière du corps de l'échantillonneur
 A gauche, l'analyse effectuée par le TCD, et à droite par le FID

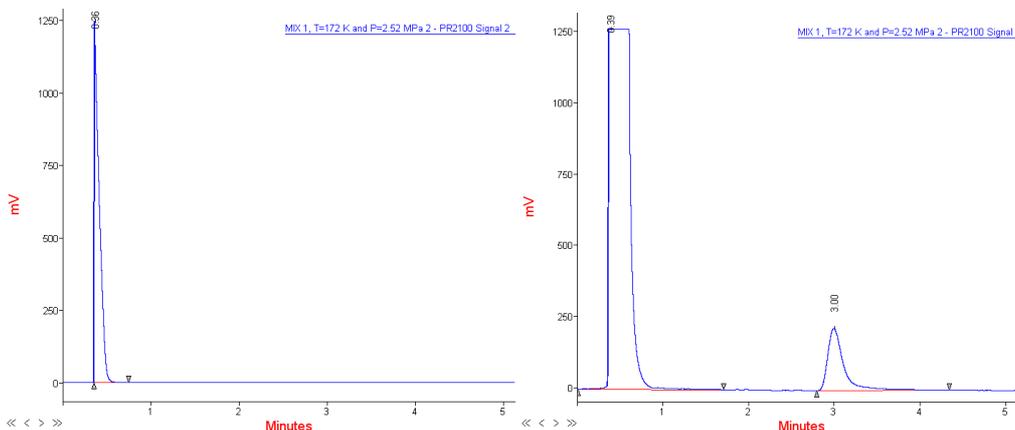


Figure 62 : Chromatogrammes représentant l'analyse d'un échantillon d'une importante quantité de composés après isolation par le joint de la partie arrière du corps de l'échantillonneur
 A gauche, l'analyse effectuée par le TCD, et à droite par le FID

Au cours de nos nombreux tests, nous avons fait des constatations surprenantes. Par exemple, dans le cadre du prélèvement d'une série d'échantillons de phase liquide d'un mélange méthanol-méthane lors d'un ESLV, nous avons observé qu'une modification de l'intervalle d'attente entre les prises de deux échantillons successifs, et ce, pour une quantité équivalente échantillonnée, entraîne une variation significative de la valeur mesurée de la composition de méthanol, (voir Figure 63). Le même comportement est observé lorsque la taille de l'échantillon est modifiée, et ce, pour un même intervalle d'attente entre les prises d'échantillons successives, (voir Figure 64).

Sur ces figures, on observe un régime transitoire fonction des paramètres de quantité et de durée pour la prise de deux échantillons successifs avant d'atteindre une valeur similaire de

composition moyenne. Ces régimes transitoires sont difficilement explicables en l'état de nos tests.

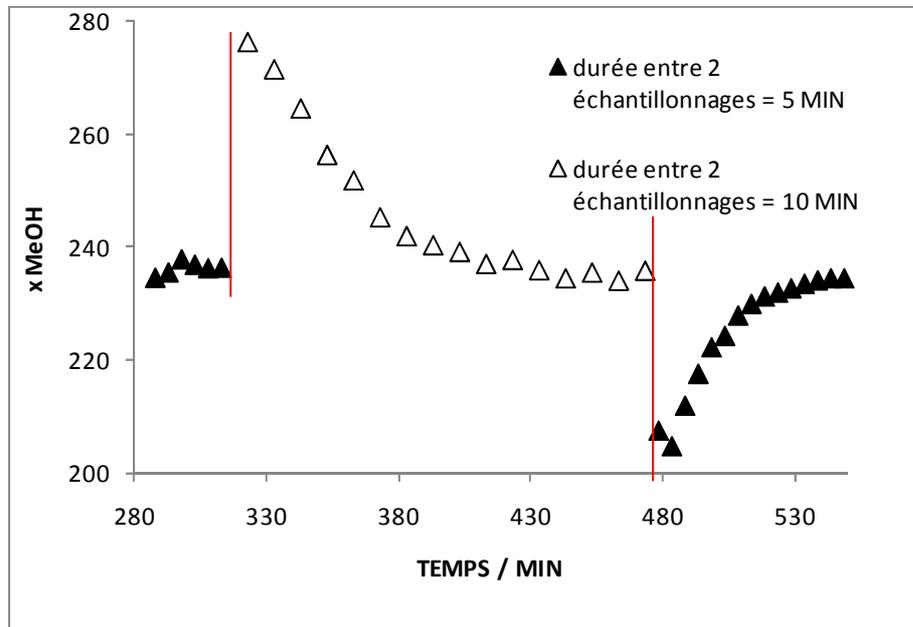


Figure 63 : Effet de l'intervalle de temps entre deux prises d'échantillons successifs sur la mesure de la composition de méthanol pour une quantité échantillonnée constante.

L'aire de méthane mesurée est de l'ordre de $10\,000\text{ mV}\cdot\text{min}^{-1}$

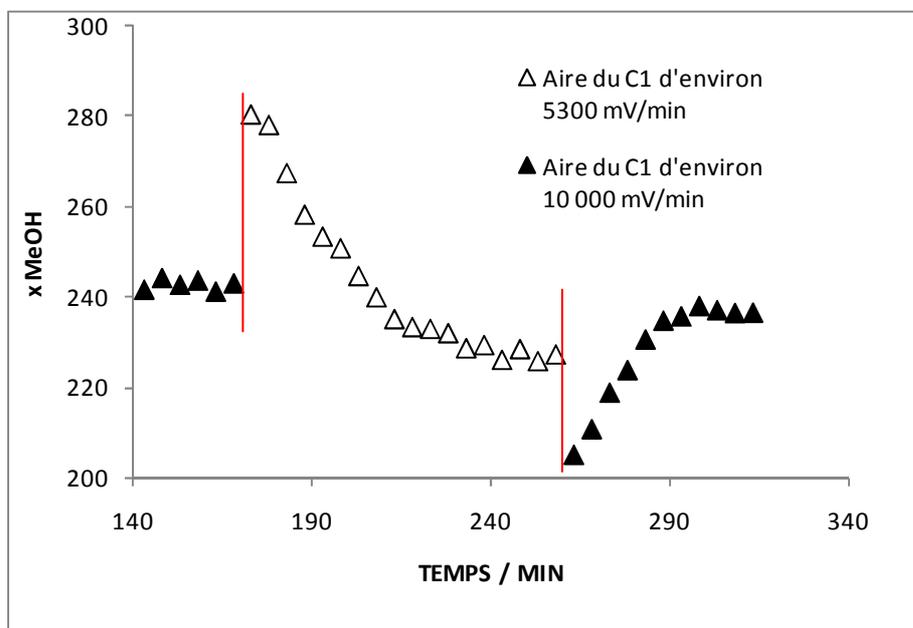


Figure 64 : Effet de la quantité échantillonnée sur la mesure de la composition de méthanol pour un intervalle de temps constant entre deux prises d'échantillons successifs.

L'intervalle de temps entre deux prises d'échantillons successifs est de cinq minutes

Lorsque les mêmes paramètres de l'échantillonnage sont conservés (taille de l'échantillon, intervalle de temps entre la prise de deux échantillons successifs), une valeur constante de la composition de méthanol est mesurée. Mais ce mode opératoire, pour lequel on observe des phénomènes cinétiques inexplicables n'est pas satisfaisant.

Nous avons effectué des modifications afin de limiter la quantité d'échantillon que l'on prélève qui réside dans une zone où les gradients thermiques sont difficilement maîtrisables (dans la partie du capillaire de prélèvement hors cellule).

Le capillaire de prélèvement liquide est d'une part, connecté à l'échantillonneur ROLSI™ (avec une température proche de l'ambiante), et d'autre part, à l'intérieur de la cellule, siège du prélèvement (à la température de la cellule). Et entre les deux extrémités, ce capillaire est isolé de l'atmosphère d'azote, qui est à une température plus faible, proche de 80 K (température d'ébullition de l'azote).

Un premier essai, afin d'homogénéiser la température du capillaire avec celle de la cellule a été fait en insérant une coque conductrice de chaleur en aluminium, en contact avec le chapeau de la cellule et qui entoure le capillaire de prélèvement. Cette coque est elle-même isolée des vapeurs d'azote afin effectivement de transférer des calories provenant du chapeau de la cellule et non pas d'apporter des frigories provenant de l'atmosphère du dewar. Les résultats obtenus de cette modification montrent que le fait d'apporter un peu de chaleur au capillaire de prélèvement, mais sans surchauffe, augmente les valeurs mesurées de solubilité du méthanol, mais n'inhibe pas les phénomènes rencontrés précédemment.

Cette démarche n'étant pas suffisante, afin de limiter le volume du capillaire de prélèvement, un fin fil d'acier y a été introduit. La quantité échantillonnée lors des prélèvements est alors largement supérieure à la quantité de produit pouvant résider dans le capillaire, néanmoins cette modification n'a pas conduit à des résultats satisfaisants.

Malgré les problèmes explicités plus haut, les mesures de solubilités obtenues (en conservant les mêmes paramètres d'échantillonnage) sont comparées aux données de Neumann et Mann [Neu70] dans la Figure 65, et dans la Figure 66 pour une représentation du logarithme de la limite de solubilité du méthanol.

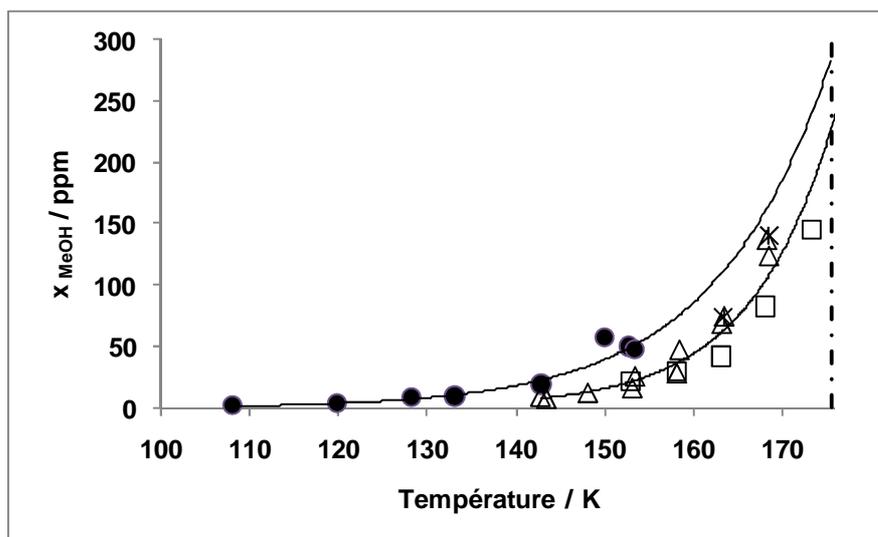


Figure 65 : Mesures de limites de solubilité du méthanol dans le méthane à différentes températures

(●) : données de Neumann et Mann [Neu70]; (□) : mesures effectuées avec les capillaires isolés du ciel vapeur seulement; (△) : mesures établies avec la coque conductrice et isolée du ciel vapeur; (*) : mesures établies avec la coque conductrice et un fil en acier dans le capillaire du nouvel échantillonneur électromagnétique ; les lignes noires sont des courbes de tendances exponentielles issues d'une part des données de la littérature et d'autre part de l'ensemble de nos mesures préliminaires ; la ligne discontinue indique la température de fusion du méthanol.

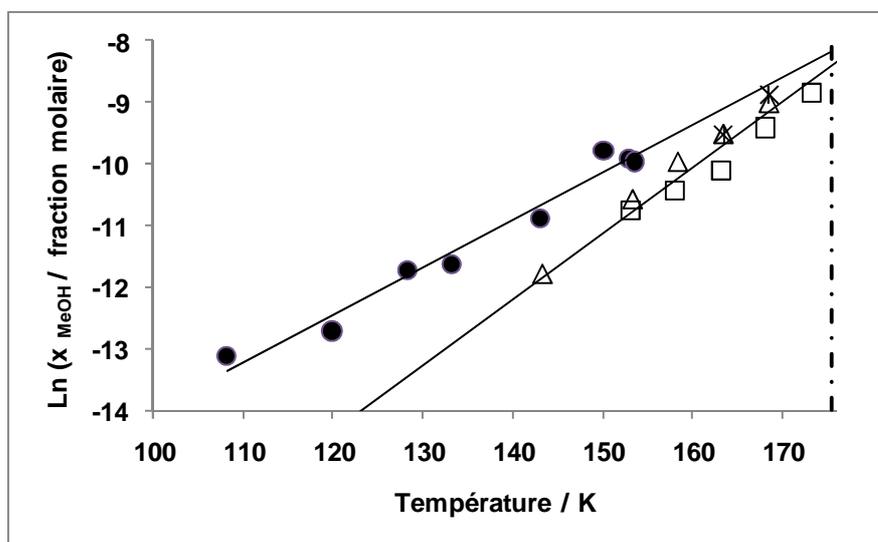


Figure 66 : Logarithme des valeurs de limite de solubilité du méthanol dans le méthane à différentes températures

(●) : données de Neumann et Mann [Neu70]; (□) : mesures effectuées avec les capillaires isolés du ciel vapeur seulement; (△) : mesures établies avec la coque conductrice et isolée du ciel vapeur; (*) : mesures établies avec la coque conductrice et un fil en acier dans les capillaires du nouvel échantillonneur électromagnétique ; les lignes noires sont des courbes de tendances linéaires issues d'une part des données de la littérature et d'autre part de l'ensemble de nos mesures préliminaires ; la ligne discontinue indique la température de fusion du méthanol.

Pour l'heure, les influences précises des modifications effectuées, et notamment l'ajout de la coque conductrice de chaleur, sur l'évolution du profil thermique le long du capillaire n'ont pas été déterminées. Une étude spécifique de l'influence du profil thermique le long du capillaire sur les mesures de solubilités effectuées permettra probablement de déterminer les conditions optimales.

De nouveaux essais sont programmés, à la suite de ce travail afin d'estimer plus finement l'influence du profil thermique du capillaire sur les mesures de solubilité du méthanol.

Conclusion

Cette étude a permis d'accroître les connaissances de la distribution de traces de méthanol au sein des unités de fractionnement du gaz naturel. Notre objectif était de déterminer les équilibres thermodynamiques pour de faibles fractions molaires en méthanol avec différents hydrocarbures aux conditions obtenues dans les unités de fractionnement. Les conditions opératoires des unités de séparation des composés du GN varient largement selon les composés à séparer.

Une partie du fractionnement est opérée à des températures supérieures à la température de fusion du méthanol, et nous avons alors cherché à déterminer les ELV pour de faibles teneurs en méthanol dans différents mélanges d'hydrocarbures. Cette partie a pour but de simuler les conditions que l'on peut obtenir au sein d'unités de déséthanisation et de dépropanisation.

Une autre partie du fractionnement est opérée à des températures inférieures à la température de fusion du méthanol. Dans ce cas, nous avons cherché à évaluer la limite de solubilité du méthanol dans des mélanges d'azote et d'hydrocarbure (ESLV). Cette partie a pour but de simuler les conditions que l'on peut obtenir au sein d'unités de désazotation et de déméthanisation.

Au cours de ce travail, nous avons recensé les données existantes relatives aux équilibres solide - liquide - vapeur (ESLV) et liquide - vapeur (ELV) de mélanges azote - hydrocarbures - méthanol dans les domaines de températures relatifs aux plages de fonctionnement des unités de fractionnement des composés du gaz naturel. Il en résulte que de nombreux auteurs présentent des résultats sur de grandes plages de compositions et de températures. Les données existantes ne représentent pas les conditions spécifiques, relativement au méthanol (faible teneur), obtenues au sein des unités de fractionnement des composés du GN. Seuls, Neumann et Mann [Neu70] présentent des données à faibles compositions en méthanol. Ils ont déterminé des limites de solubilité du méthanol avec le méthane à faible température (dans les conditions de température et de pression que nous souhaitons étudier).

Nous avons cependant utilisé les données existantes sur l'ensemble du domaine de compositions, afin de vérifier les prédictions issues du modèle PSRK [Hol91]. Nous avons également utilisé les données d'ELV existantes afin d'ajuster les paramètres d'un modèle thermodynamique (PR-MC-WS-NRTL) pour l'ensemble des composés et des températures obtenus dans les unités de déséthanisation et de dépropanisation. Le modèle dont les paramètres ont été ajustés sur les données de la littérature représente, dans l'ensemble, mieux les ELV des mélanges binaires "hydrocarbure - méthanol" que le modèle prédictif. Nous pouvons affirmer tout de même que les deux modèles offrent une représentation satisfaisante des données de la littérature, tant pour les systèmes binaires "hydrocarbure - méthanol" que "hydrocarbure - hydrocarbure".

Ces deux modèles ont alors été utilisés pour prédire (extrapoler) les ELV pour de faibles teneurs en méthanol, afin d'estimer les équilibres entre phases obtenus dans les unités de séparation de l'éthane et du propane. Les prédictions issues de chacun des modèles présentent d'importantes disparités. Ces écarts mettent en évidence les limites de ces modèles thermodynamiques à prédire les équilibres entre phases aux dilutions infinies.

L'obtention de nouvelles données, dans les conditions spécifiques de l'étude, est donc une étape nécessaire pour gagner en précision sur la description des équilibres entre phases pour de faibles teneurs en méthanol. En effet, elles permettent d'ajuster les paramètres de nos modèles thermodynamiques. La détermination précise de ces équilibres est la base sur laquelle on pourra s'appuyer pour mieux décrire les échanges au sein des unités de séparation.

Dans le but d'étendre le champ des données thermodynamiques disponibles, on a programmé au cours de ce travail une importante campagne de mesures. On a présenté un éventail des appareillages capables de mesurer des données d'ELV et d'ESLV. Les deux appareils que l'on a sélectionnés pour quantifier des traces de composés pour chacun des types d'équilibre (ELV et ESLV) et de domaine de températures, sont basés sur une méthode statique - analytique. Pour chacun d'entre eux, l'équilibre thermodynamique est obtenu au sein d'une cellule d'équilibre. Un système d'échantillonnage permet d'analyser la composition des phases par chromatographie en phase gazeuse. Le premier appareillage est utilisé spécifiquement afin de réaliser les mesures de faibles teneurs en méthanol pour des ELV avec des hydrocarbures à hautes températures. Le second permet de mesurer les ESLV à des températures cryogéniques.

Nous avons validé les mesures issues de l'appareillage pour les hautes températures en reproduisant des données d'ELV du mélange binaire 'propane – méthanol' sur l'ensemble des compositions à 313 K. Nous avons comparé les résultats obtenus avec des données de la littérature et de nouvelles mesures que nous avons établies avec une autre technique, basée sur une méthode synthétique. Nous avons aussi généré de nouvelles données d'ELV pour le mélange binaire 'n-butane – méthanol' à des températures de 323 à 443 K. Les nouvelles données sont en adéquation avec celles de la littérature et permettent d'étendre les connaissances pour ce mélange binaire, notamment pour des températures proches de la température critique de l'hydrocarbure.

Pour réaliser les mesures des équilibres entre phases pour de faibles teneurs en méthanol, de nombreux tests et améliorations de la technique d'étalonnage de la réponse des détecteurs chromatographiques ont été effectués.

Les teneurs en méthanol sont faibles, les quantités à analyser ne peuvent pas être introduites de manière maîtrisable par injection du composé pur dans l'outil analytique. L'utilisation de dilutions de méthanol est donc nécessaire. A la suite de nombreux essais, nous avons préféré réaliser les dilutions de méthanol directement au sein de la cellule d'équilibre. On peut ainsi prélever des quantités variables de mélanges grâce aux échantillonneurs ROLSI™ [Gui00] afin d'établir les étalonnages de la réponse des détecteurs. Il est nécessaire que la quantité de méthanol introduite dans la cellule soit représentative de la quantité de méthanol qui est effectivement solubilisé dans le mélange synthétisé. Pour ce faire, nous avons essayé d'éliminer au maximum les sites potentiels d'adsorption dans la cellule (enrobage téflon du barreau aimanté) et les volumes morts (isolation du capteur de pression de la cellule). Ces modifications ont permis d'améliorer la précision de la composition des mélanges à faible teneur en méthanol, établis dans la cellule d'équilibre. Au fur et à mesure de l'avancement des travaux, nous avons fait évoluer à la fois la méthode de détermination de la composition du mélange ainsi que la manière d'étalonner la réponse des détecteurs.

La première méthode que nous avons employée a permis de réaliser les mesures des ELV des systèmes binaires "éthane - méthanol" et "propane - méthanol" pour de faibles teneurs en méthanol. Nous avons quantifié le méthanol introduit dans la cellule d'équilibre par pesée d'une seringue chromatographique avant et après injection d'un volume donné de méthanol. En quantifiant le diluant également introduit, on connaît la teneur de méthanol du

mélange synthétisé. Nous avons ensuite étalonné la réponse du détecteur avec le méthanol, par comparaison des aires de méthanol mesurées par le détecteur avec les quantités effectivement échantillonnées. Nous avons estimé les quantités de méthanol échantillonnées, par rapport au facteur de dilution du mélange et à la mesure de la quantité de diluant échantillonné.

La seconde méthode que nous avons utilisée a permis de réaliser les mesures pour les systèmes multi-constituants d'hydrocarbures avec de faibles teneurs en méthanol. Nous avons quantifié le méthanol introduit dans la cellule en mesurant la pression qu'une faible quantité de ce composé vaporisé exerce dans la cellule d'équilibre. Cette méthode permet une mesure directe de la quantité de méthanol disponible dans la cellule d'équilibre avant l'injection du solvant. Nous avons ensuite déterminé le rapport des facteurs de réponse entre le méthanol et son diluant afin de bénéficier de la linéarité de la réponse des détecteurs (notamment du FID) pour les traces de composés. Nous avons ainsi pu montrer et prendre en considération le fait qu'une faible quantité de méthanol soit adsorbée dans le système d'échantillonnage et d'analyse de l'appareillage.

L'objectif de l'acquisition de ces nouvelles données est de pouvoir estimer la distribution du méthanol en sortie de chacune des unités de fractionnement des composés du gaz naturel. Dans la suite du manuscrit, nous avons présenté les différentes mesures que nous avons établies avec l'appareillage à haute température, dans le but de définir les équilibres entre phases (ELV) aux conditions opératoires observées dans les unités de déséthanisation et de dépropanisation.

Pour des fractions molaires de méthanol inférieures à 1 000 ppm, nous avons montré que la pression du système ainsi que les valeurs des coefficients de partage du méthanol et des hydrocarbures sont invariants pour chaque isotherme. Nous avons constaté que les prédictions issues des deux modèles, déjà en désaccord, étaient dans l'ensemble assez éloignées des mesures.

Nous avons mesuré des valeurs du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans l'éthane de 269 à 297 K et dans le mélange 8 (mélange composé de propane, n-butane, n-pentane et n-heptane) de 353 à 394 K. Nos nouvelles mesures d'équilibres entre phases ont été réalisées aux conditions obtenues en tête et pied des unités de déséthanisation sur un domaine de pression opératoire de 2,2 à 4 MPa. A partir de ces mesures, nous avons

déterminé les évolutions de la constante de la loi de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie du méthanol dans les mélanges caractéristiques des unités de déséthanisation.

Nous avons également mesuré des valeurs du coefficient de partage du méthanol à dilution infinie dans le propane de 313 à 356 K, et dans le mélange 10 (mélange composé de n-butane, de n-pentane et de n-heptane) de 394 à 450 K. Nos nouvelles mesures caractérisent les équilibres entre phases obtenus en tête et pied des unités de dépropanisation sur un domaine de pression de 1,4 à 3,5 MPa. A partir de ces mesures, nous avons déterminé les évolutions de la constante de la loi de Henry et du coefficient d'activité à dilution infinie du méthanol dans les mélanges caractéristiques des unités de dépropanisation.

Toutes ces nouvelles données nous renseignent sur la distribution du méthanol en sortie d'unités de déséthanisation et de dépropanisation en fonction des conditions opératoires qui y règnent.

Une autre partie du fractionnement qui nous intéresse est effectuée à des températures inférieures à la température de fusion du méthanol. Pour estimer la distribution du méthanol en sortie de chacune de ces unités, nous avons cherché à représenter les ESLV du méthanol avec des systèmes liquide - vapeur "azote - hydrocarbures" aux conditions opératoires spécifiques des unités de déméthanisation et de désazotation.

L'appareillage spécialement adapté aux mesures en conditions cryogéniques est en cours de validation afin de mesurer des valeurs limites de solubilité du méthanol dans différents mélanges "azote - hydrocarbures". On a rencontré des difficultés pour réaliser des mesures répétables de la solubilité du méthanol. Plusieurs modifications appliquées au capillaire de l'échantillonnage ont été présentées dans ce manuscrit. Les investigations menées jusqu'alors, n'ont pas permis de résoudre ce problème.

Ce travail a donc abouti sur une avancée vers la détermination précise de la distribution du méthanol en sortie des unités de déséthanisation et de dépropanisation. Et il ouvre vers plusieurs perspectives.

Dans un premier temps, une étude de sensibilité de l'ajustement de la valeur du paramètre "non randomness" du modèle d'activité NRTL pourrait être effectuée afin

d'estimer son influence sur les extrapolations aux dilutions infinies. De plus, un travail spécifique pourrait être fourni afin de comparer les extrapolations aux dilutions infinies obtenues à partir d'autres modèles thermodynamiques ajustés sur des données de la littérature pour l'ensemble du domaine compositionnel. Il faudrait alors les confronter aux données présentées au cours de notre étude pour juger leur pertinence à extrapoler les comportements à dilution infinie.

Pour que ce travail soit applicable directement par les industriels, il conviendrait d'introduire nos données expérimentales dans les bases de données des simulateurs de l'industrie pour rendre compte effectivement de l'influence des conditions opératoires des unités de séparation sur la distribution du méthanol.

Afin de préciser la distribution du méthanol au sein des unités de désazotation et de déméthanisation, notre technique de mesure doit subir une nouvelle série d'investigations. Une estimation plus fine de l'influence du profil thermique du capillaire de prélèvement devrait conduire à déterminer les conditions permettant l'acquisition de mesures fiables de la limite de solubilité du méthanol dans les mélanges caractéristiques trouvées au sein de ces unités, à des températures cryogéniques.

Références

[All08] ALLPROPS-Property Package, Center for Applied Thermodynamic Studies, University of Idaho, Moscow, version 6, 1996.

[Asi94] Brochure d'information issue de l'Association Suisse de l'Industrie Gazière ASIG, information de base 2, 1994 : *La distribution locale du gaz naturel*, vue le 28/07/08 sur le site : http://www.gaz-naturel.ch/fileadmin/authors/broschueren/basisinfo/bas2_94_f.pdf.

[Asi04a] Brochure d'information issue de l'Association Suisse de l'Industrie Gazière ASIG, information de base 3, 2004 : *Traitement du gaz naturel – pas seulement du séchage*, vue le 28/07/08 sur le site : http://www.gaz-naturel.ch/fileadmin/authors/broschueren/basisinfo/bas3_04_f.pdf.

[Asi04b] Brochure d'information issue de l'Association Suisse de l'Industrie Gazière ASIG, Gazorama n°6, 2004 : *De plus en plus de gaz naturel GNL transporté par des méthaniers*, vue le 28/07/08 sur le site : http://www.gaz-naturel.ch/fileadmin/authors/broschueren/gaso/gazo6_04_f.pdf.

[Bar73] Données issues de la DDB, citant la référence : Barsuk S.D., Benyaminovich O.A., *Gazov. Promst.*, 12, p 38, 1973.

[Bla96] Blanco A.M., Ortega J., *Experimental study of miscibility, density and isobaric vapour-liquid equilibrium values for mixtures of methanol in hydrocarbons (C5, C6)*, *Fluid Phase Equilib.*, 122, p 207-222, 1996.

[Blo53] Données issues de la DDB, citant la référence: Bloomer O.T., Parent J.D., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 49, p 11-24, 1953.

[Bou98] Bouchot C., Richon D., *Direct PVT and VLE measurements with a single equipment using a vibrating tube densimeter up to 393 K and 40 MPa: Description of the original apparatus and new data*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, p 3295-3304, 1998.

[Bp08] BP Statistical Review of World Energy, June 2008, vu le 28/07/08 sur le site Internet : http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_review_2008.pdf

[Bud75] Données issues de la DDB, citant la référence: Budantseva L.S., Lesteva T.M., Nemtsov M.S., Viniti, Code 999-75, p 1-15, 1975.

[Car92] Carroll J.J., Mather A.E., *The system Carbon Dioxide–Water and the Krichevsky-Kasarnovsky Equation*, Journal of Solution Chemistry, 21 (7), p 607-621, 1992.

[Cha67] Données issues de la DDB, citant la référence: Chang S.-D., Lu B. C.-Y., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 63 (81), p 18-27, 1967.

[Che64] Cheung H., Wang D.I.-J., *Solubility of volatile gases in hydrocarbon solvents at cryogenic temperatures*, Ind. Eng. Chem., Fundam., 3 (4), p 355-361, 1964.

[Chu78] Churbin V.N., Gorshkov V.A., Pavlov S.Yu., Levicheva E.N., Karpacheva L.L., *Liquid-vapor equilibrium in C₄ hydrocarbons + methanol systems*, Zh. Fiz. Khim. 52, p 488-489, 1978.

[Cin53] Données issues de la DDB, citant la référence: Cines M.R., Roach J.T., Hogan R.J., Roland C.H., Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 49 (6), p 1-10, 1953.

[Clu76] McClure D.W., Lewis K.L., Miller R.C., Staveley L.A.K., *Excess enthalpies and Gibbs free energies for nitrogen + methane at temperatures below the critical point of nitrogen*, J. Chem. Thermodyn., 8, p 785-792, 1976.

[Cum33] Données issues de la DDB, citant la référence: Cummings L.W.T., Stones F.W., Volante M.A., Ind. Eng. Chem., 25, p 728-732, 1933.

[Cox50] Cox A.L., de Vries T., *the solubility of solid ethane, ethylene, and propylene in liquid nitrogen and oxygen*, J. Phys. Colloid Chem., 54, p 665-670, 1950.

[Dau96] Daubert T.E., Danner R.D., Sibul H.M., Stebbins C.C., *Physical and thermodynamic properties of pure chemical, Data Compilations*, Taylor and Francis, Washington DC, USA, 1996.

[Ddb] Dortmund Data Bank 2002, DDBST Software & Separation Technology GmbH, version 1.2.0.195, 2002.

[Del07] Dell'Era C., Zaytseva A., Uusi-Kyyny P., Pokki J.P., *Vapour – liquid equilibrium for the systems butane + methanol, + 2-propanol, + 1-butanol, + 2-butanol, + 2-methyl-2-propanol at 364.5K*, *Fluid Phase Equilib.*, 254, p 49-59, 2007.

[Din59] Données issues de la DDB, citant la référence: Din F., Goldman K., *Trans. Faraday Society*, 55, p 239-243, 1959.

[Fas41] Données issues de la DDB, citant la référence: Fastocskii V.G., Krestinskii I.A., *Zh. Fiz. Khim.*, 15, p 525, 1941.

[Fon84] Fontalba F., Richon D., Renon H., *Simultaneous determination of vapour-liquid equilibria and saturated densities up to 45 MPa and 433 K*, *Rev. Sci. Instrum.*, 55, p 944-951, 1984.

[Fre75] Fredenslund A., Jones R.L., Prausnitz J.M., *Group-contribution estimation of activity coefficients in non ideal liquid mixtures*, *AIChE Journal*, 21 (6), p 1086-1099, 1975.

[Gal86] Galivel-Solastiouk F., Laugier S., Richon D., *Vapor-liquid equilibrium data for the propane-methanol and propane-methanol-carbon dioxide system*, *Fluid Phase Equilib.*, 28 (1), p 73-85, 1986.

[Gpa08] Site Internet du Gas Processors Association, vu le 04/10/08 sur : <http://www.gasprocessors.com/>

[Gpa98] GPA GPSA Engineering Data Book-SI version, Edition: 11th, Gas Processors Association, 1998.

[Gui00] Guilbot P., Valtz A., Legendre H., Richon D., *Rapid on-line sampler injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis*, *Analisis*, 28, p 426-431, 2000.

[Hem72] Hemmaplardh B., King A.D., *Solubility of methanol in compressed nitrogen, argon, methane, ethylene, ethane, carbon dioxide and nitrous oxide. Evidence for association of carbon dioxide with methanol in the gas phase*, *J. Phys. Chem.*, 76, p 2170-2175, 1972.

[Hiz78] Données issues de la DDB, citant la référence: Hiza M.J., Haynes W.M., *Adv. Cryog. Eng.*, 23, p 594, 1978.

[Hol91] Holderbaum T., Gmehling J., *PSRK : A group contribution equation of state based on UNIFAC*, *Fluid Phase Equilib.*, 70 (2-3), p 251-265, 1991.

[Hon94] Hongo M., Tsuji T., Fukuchi K., Arai Y., *Vapor liquid equilibria of methanol + hexane, methanol + heptane, ethanol + hexane, ethanol + heptane, and ethanol + octane at 298.15 K*, *J. Chem. Eng. Data*, 39, p 688-691, 1994.

[Ish98] Ishihara K., Tanaka H., Kato M., *Phase equilibrium properties of ethane + methanol system at 298.15 K*, *Fluid Phase Equilib.*, 144, p 131-136, 1998.

[Jak95] Jakob A., Joh R., Rose C., Gmehling J., *Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds*, *Fluid Phase Equilib.*, 113, p 117-126, 1995.

[Kam00] Kammerer K., Oswald G., Rezanova E., Silkenbäumer D., Lichtenthaler R.N., *Thermodynamic excess properties and vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing methanol, tert-amyl methyl ether and an alkane*, *Fluid Phase Equilib.*, 167, p 223-241, 2000.

[Kat33] Données issues de la DDB, citant la référence: Katz D.L., Brown G.G., *Ind. Eng. Chem.*, 25 (12), p 1373-1384, 1933.

[Kay41] Données issues de la DDB, citant la référence: Kay W.B., *Ind. Eng. Chem.*, 33 (5), p 590-594, 1941.

[Kay70] Données issues de la DDB, citant la référence: Kay W.B., J. Chem. Eng. Data, 15 (1), p 46-52, 1970.

[Kay71] Données issues de la DDB, citant la référence: Kay W.B., J. Chem. Eng. Data, 16, p 137-141, 1971.

[Kay75] Données issues de la DDB, citant la référence: Kay W.B., Hoffman R.L., Davies O., J. Chem. Eng. Data, 20 (3), p 333-338, 1975.

[Kid75] Kidnay A.J., Miller R.C., Parrish W.R., Hiza M.J., *Liquid-vapour phase equilibria in the N₂-CH₄ system from 130 to 180 K*, Cryogenics, 15 (9), p 531-540, 1975.

[Koh97] Kohl A., Nielsen, R., *Gas Purification*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company Houston, Texas, 1997.

[Kre52] Kretschmer C.B., Wiebe R., *Solubility of gaseous paraffins in methanol and isopropyl alcohol*, J. Am. Chem. Soc., 74 (5), p 1276-1277, 1952.

[Kre82] Données issues de la DDB, citant la référence: Kremer H., Thesis, p 4-215, 1982

[Kre83] Données issues de la DDB, citant la référence: Kremer H., Knapp H., *Hydrocarb. Process.*, 62, p 79-83, 1983.

[Kri35] Krichevsky I.R. and Kasarnovsky J.S., *Thermodynamical calculations of solubilities of nitrogen and hydrogen in water at high pressures*, J. Am. Chem. Soc., 57, p 2168-2171, 1935.

[Kri08] Image de la structure d'un hydrate de gaz, vu le 28/08/08 sur le site Internet de l'université Geowissenschaftliches Zentrum der Universität Göttingen (GZG), à l'adresse http://kristall.uni-mki.gwdg.de/Docs/Kuhs/clathrate_hydrates.html#top.

[Lam91] Lam D.H., Luks K.D., *Multiphase equilibrium behavior of the mixture ethane + methanol + 1-decanol*, J. Chem. Eng. Data, 36 (3), p 307-311, 1991.

[Laz80] Lazalde-Crabtree H., Breedveld G.J.F., Prausnitz J.M., *Solvent losses in gas absorption. Solubility of methanol in compressed natural and synthetic gases*, AIChE J., 26 (3), p 462-470, 1980.

[Leg80] Legret D., Richon D., Renon H., *Static still for measuring vapour liquid equilibria up to 50 bar*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, p 122-126, 1980.

[Leu89] Leu A.D., Chen C.J., Robinson D.B., *Vapor-Liquid equilibrium in selected binary systems*, AIChE symposium series vol.85, n°271; p 11-16, 1989.

[Leu92] Leu A.D., Robinson D.B., Chung S.Y.K., Chen C.J., *The equilibrium phase properties of the propane-methanol and n-butane-methanol binary systems*, Can. J. Chem. Eng., 70, p 330-334, 1992.

[Liu88] Données issues de la DDB, citant la référence: Liu K., Wang W., J. Chem. Eng. (China), 16, p 58-63, 1988.

[Lla85] Llave F.M., Luks K.D., Kohn J.P., *Three-phase liquid-liquid-vapor equilibria in the binary systems nitrogen + ethane and nitrogen + propane*, J. Chem. Eng. Data, 30 (4), p 435-438, 1985.

[Loo88] de Loos T.W., Poot W., de Swaan Arons J., *Vapour liquid equilibria and critical phenomena in methanol + n-alkane systems*, Fluid Phase equilib., 42, p 209-227, 1988.

[Ma64] Ma Y.H., Kohn J.P., *Multiphase and volumetric equilibria of the ethane-methanol system at temperatures between -40° C. and 100° C*, J. Chem. Eng. Data, 9 (1), p 3-5, 1964.

[Mat83] Mathias P.M., Copeman T.W., *Extension of the peng robinson equation of state to complex mixtures : evaluation of the various forms of the local composition concept*, Fluid Phase Equilib., 13, p 91-108, 1983.

[Mil73] Miller R.C., Kidnay A.J., Hiza M.J., *Liquid-vapor equilibria at 112.00 K for systems containing nitrogen, argon, and methane*, AIChE J., 19 (1), p 145-151, 1973.

[Mil77] Miller R.C., Kidnay A.J., Hiza M.J., *Liquid + vapor equilibria in methane + ethene and in methane + ethane from 150.00 to 190.00 K*, J. Chem. Thermodyn., 9 (2), p 167-178, 1977.

[Min07] Ming W., Shumiao W., Hongbo L., *A study on inhibitors for the prevention of hydrate formation in gas transmission pipeline*, Journal of Natural Gas Chemistry, 16 (1), p 81-85, 2007.

[Min08] Photographie montrant l'extraction d'un bouchon d'hydrate de gaz d'un pipeline, vu le 28/07/08 sur le site Internet du Center for Hydrate Research de Colorado School of Mines : <http://www.mines.edu/research/chs/flowassurance.html>.

[Nag71] Données issues de la DDB, citant la référence: Nagahama K., Suda S., Hakuta T., Hirata M., Sekiyu Gakkaishi, 14, p 252-256, 1971.

[Nat08] Comparaison des émissions de polluants issues de la combustion du gaz naturel, et exemple de composition typique du gaz naturel brut, issue du site internet "NaturalGas.org", vu le 13/10/08 sur: <http://www.naturalgas.org/>.

[Neu70] Neumann A., Mann R., *Lölichkeit von festen kohlenwasserstoffen und methanol in flüssigem methan*, Kältechnik-Klimatisierung, 22, p 182-183, 1970.

[Ohg76] Ohgaki K., Sano F., Katayama T., *Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing ethane at high pressures*, J. Chem. Eng. Data, 21 (1), p 55-58, 1976.

[Oma62] Omar M.H., Dokoupil Z., Schrotten H.G.M., *Determination of the solid-liquid equilibrium diagram for the nitrogen-methane system*, Physica, 28, p 309-329, 1962.

[Par74] Données issues de la DDB, citant la référence: Parrish W.R., Hiza M.J., Adv. Cryog. Eng., 19, p 300-308, 1974

[Pen76] Peng D.Y., Robinson D.B., *A new two parameters Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam., 15, p 59-64, 1976.

[Pet55] Petty L.B., Smith J.M., *Volumetric behavior of the methanol-n-butane system*, Ind. Eng. Chem., 47 (6), p 1258-1265, 1955.

[Pri57] Données issues de la DDB, citant la référence: Price A.R., Thesis, 1957.

[Pri59] Price A.R., Kobayashi R., *Low temperature vapor-liquid equilibrium in light hydrocarbon mixtures: methane-ethane-propane system*, J. Chem. Eng. Data, 4 (1), p 40-52, 1959.

[Raa97] Raal J.D., Mühlbauer A.L., livre intitulé "Phase equilibria: measurement and computation", Taylor & Francis ed., p 105-109, 1997.

[Rei87] Reid R.C., Prausnitz J.M., *B.E. Poling, the properties of gases and liquids, fourth edition*, Mc Graw-Hill Book Company, 1987.

[Ren68] Renon H., Prausnitz J.M., *Local composition in thermodynamic excess function for liquid mixtures*, AIChE J., 14, p 135-144, 1968.

[Sag40] Données issues de la DDB, citant la référence: Sage B.H., Lacey W.N., Ind. Eng. Chem., 32, p 992-996, 1940.

[Sch78] Données issues de la DDB, citant la référence: Schneider R., Thesis, 1978.

[Sci08] Moteur de recherche de revues scientifiques, vu le 07/10/08 sur la page Internet : <http://www.sciencedirect.com/>

[Scz80] Szczepaniec-Cieciak E., Kondaurov V.A., Melikova S.M., *Study on the solubility light alkanes in liquid nitrogen*, Cryogenics, p 48-51, 1980.

[Slo98] Sloan E. Dendy, *Clathrate hydrates of natural gases*, 2th edition, NY, 1998.

[Slo03] Sloan E. Dendy, *Fundamental principles and applications of natural gas hydrates*, Nature, 426, p 353-359, 2003.

[Soa72] Soave G., *Equilibrium constants for modified Redlich-Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci., 27 (6), p 1197-1203, 1972.

[Spr66] Sprow F.B., Prausnitz J.M., *Vapor-liquid equilibria for five cryogenic mixtures*, AIChE J., 12 (4), p 780-784, 1966.

[Str74] Stryjek R., Chappellear P.S., Kobayashi R., *Low-temperature vapor-liquid equilibria of nitrogen-methane system*, J. Chem. Eng. Data, 19 (4), p 334-343, 1974.

[Szc78] Szczepaniec-Cieciak E., Dabrowska B., Lagan J.M., Wojtaszek Z., *Estimation of the solubility of solidified substances in liquid methane by the preston-Prausnitz method*, Cryogenics, p 59-600, 1978.

[Szc80] Szczepaniec-Cieciak E., Kondarov V.A., Melikova S.M., *Study on the solubility light alkanes in liquid nitrogen*, Cryogenics, p 48-51, 1980.

[Tec08] Figure issue de la base documentaire « Techniques de l'ingénieur », vue, le 13/10/08, sur le site Internet : <http://www.techniques-ingenieur.fr>.

[Ten63] Données issues de la DDB, citant la référence: Tenn F.C., Missen R.W., Can. J. Chem. Eng., 41, p 12, 1963.

[Tho91] Données issues de la DDB, citant la référence: Thomas S., Bhethanabotla V.R., Campbell S.W., J. Chem. Eng. Data, 36 (4), p 374-378, 1991.

[Tor39] Données issues de la DDB, citant la référence: Torocheshnikov N.S., Levius L.A., Zh. Khim. Prom., 16, p 19-22, 1939.

[Tra87] Trappehl G., Knapp H., *Vapour-liquid equilibria in the ternary mixtures N_2 - CH_4 - C_2H_6 and N_2 - C_2H_6 - C_3H_8* , Cryogenics, 27 (12), p 696-716, 1987.

[Tra95] Manuel écrit sous la direction de Tranchant J., *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 4^{ème} édition, éd. Masson, Paris, 1995.

[Web81] Données issues de la DDB, citant la référence: Weber W., Thesis, 1981.

[Wic72a] Wichterle I., Kobayashi R., *Vapor-liquid equilibrium of methane-ethane system at low temperatures and high pressures*, J. Chem. Eng. Data, 17 (1), p 9-12, 1972.

[Wic72b] Données issues de la DDB, citant la référence: Wichterle I., Kobayashi R., J. Chem. Eng. Data, 17, p 13-18, 1972.

[Wil75] Données issues de la DDB, citant la référence: Wilson G.M., Adv. Cryog. Eng., 20, p 164-171, 1975.

[Wil87] Wilsak R.A., Campbell S.W., Thodos G., *Vapor—liquid equilibrium measurements for the n-pentane—methanol system at 372.7, 397.7 and 422.6 K*, Fluid Phase Equilib., 33, p 157-171, 1987.

[Won92] Wong D.S.H., Sandler S.I., *A theoretically correct mixing rule for cubic equation of state*, AIChE, 38, p 671-680, 1992.

[Zec86] Zeck S., Knapp H., *Vapor—liquid and vapor—liquid—liquid phase equilibria for binary and ternary systems for nitrogen, ethane and methanol: Experiment and data reduction*, Fluid Phase Equilib., 25 (3), p 303-322, 1986.

ANNEXE

ANNEXE I: Modèles Thermodynamiques

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque celui-ci est en équilibre thermique, mécanique et chimique. Dés lors, la température, la pression et les potentiels chimiques de chaque composé i dans chacune des phases sont égaux. D'où :

$$\mu_i^{(Phase 1)}(T, P, z_i^{(Phase 1)}) = \mu_i^{(Phase 2)}(T, P, z_i^{(Phase 2)}) \quad (\text{Équation 25})$$

Avec, $\mu_i^{(Phase 1)}$: potentiel chimique de l'espèce i dans la phase 1, et $z_i^{(Phase 1)}$, composition du composé i dans la phase 1.

$$\text{Or } \mu_i^{(Phase 1)}(T, P, z_i^{(Phase 1)}) = \mu_i^{standard}(T) + RT \times \ln \frac{f_i^{(Phase 1)}(T, P, z_i^{(Phase 1)})}{P^{standard}} \quad (\text{Équation 26})$$

En prenant le même état standard pour un composé i , l'équilibre thermodynamique peut être ramené à l'égalité des fugacités pour chaque composé :

$$f_i^{(Phase 1)}(T, P, z_i^{(Phase 1)}) = f_i^{(Phase 2)}(T, P, z_i^{(Phase 2)}) \quad (\text{Équation 27})$$

La fugacité peut alors être estimée à partir de différentes équations d'états. La suite de cette annexe présente les différentes équations d'états que nous avons utilisées pour le calcul des équilibres entre phases.

Les différents modèles utilisés dans de ce travail sont des modèles simples, relativement précis, et largement utilisés dans l'industrie pétrochimique, basés sur les équations d'état reconnues de Soave-Redlich-Kwong [Soa72] et de Peng-Robinson [Pen76].

La première approche, le modèle PSRK [Hol91], est un modèle prédictif. Ce modèle est basé sur l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong [Soa72]. Le coefficient d'activité des composés est prédit par le modèle UNIFAC [Fre75], faisant appel à une méthode de contribution de groupes.

La seconde approche, est basée sur l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) [Pen76]. Pour représenter au mieux les données de la littérature (avec le méthanol) et pour tenir compte de l'écart à l'idéalité en phase liquide, nous avons associé à l'équation PR la règle de mélange de Wong-Sandler (WS) [Won92] couplée au modèle de coefficient d'activité Non Random

Two Liquids (NRTL) [Ren68]. Les paramètres de ce modèle sont ajustés par minimisation de l'écart entre les données expérimentales et les valeurs calculées.

La dernière approche, utilisant la loi de Henry est utilisée pour traiter spécifiquement les données d'équilibre entre phases dans le domaine de dilution infinie.

AI.1) Le modèle PSRK

Le modèle "Prédictive Soave Redlich Kwong" (PSRK) de Holderbaum et Gmehling [Hol91] est utilisé afin d'effectuer les prédictions relatives aux ELV que l'on a voulu étudier. Ce modèle est basé sur une méthode de contributions de groupes, et permet d'estimer les équilibres entre phases sans avoir recours à des données.

Ce modèle est basé sur l'équation d'état de Soave et Redlich Kwong [Soa72] :

$$P = \frac{RT}{(v-b)} - \frac{a\alpha(T)}{v(v+b)} \quad (\text{Équation 28})$$

Avec, les paramètres attractifs et répulsifs (a et b) des corps purs déterminés aux coordonnées critiques du composé par :

$$a = \Omega_a * \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (\text{Équation 29})$$

$$b = \Omega_b * \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{Équation 30})$$

$\Omega_a = 0,42748$, et $\Omega_b = 0,08664$. On peut noter qu'au point critique on obtient un facteur de compressibilité $Z_c = \frac{1}{3}$.

Ce modèle utilise la fonction alpha ($\alpha(T)$) de Mathias Copeman [Mat83] pour déterminer l'évolution du terme attractif avec la température :

Pour $T < T_c$:

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) + c_2 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^2 + c_3 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right)^3 \right]^2 \quad (\text{Équation 31})$$

Et pour $T > T_c$,

$$\alpha(T) = \left[1 + c_1 \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (\text{Équation 32})$$

c_1 , c_2 et c_3 sont les paramètres de Mathias Copeman. Les valeurs de ces paramètres déterminées d'après les corrélations de la DIPPR [Rei87] sont présentées pour chacun de nos composés d'étude dans le Tableau 44 (pour l'équation d'état de Soave Redlich Kwong (SRK) [Soa72], mais également de Peng Robinson (PR) [Pen76]) :

Composés	Soave-Redlich-Kwong			Peng-Robinson		
	c_1	c_2	c_3	c_1	c_2	c_3
azote	0,587392	-0,419617	0,777928	0,448322	-0,156813	0,468652
méthane	0,551338	-0,422124	0,624702	0,415742	-0,172651	0,348424
éthane	0,674787	-0,308631	0,462073	0,531245	-0,0618124	0,214238
propane	0,74882	-0,258849	0,424752	0,600066	-0,00630377	0,173899
n-butane	0,832614	-0,355331	0,582366	0,677341	-0,0810913	0,298538
n-pentane	0,92819	-0,556457	1,07588	0,762864	-0,224305	0,669507
n-heptane	1,05089	-0,3601	0,677381	0,877648	-0,0307285	0,301866
méthanol	1,43506	-0,841009	0,501304	1,23172	-0,390674	-0,0515587

Tableau 44 : Valeurs des paramètres de Mathias-Copeman d'après [Rei87] pour l'ensemble de nos composés d'étude

La règle de mélange PSRK [Hol91], avec une pression de référence de 1 atmosphère, est utilisée pour prendre en compte les interactions entre les particules, et déterminer les paramètres d'attraction et de covolume lors des mélanges :

$$a = b \left[\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i} - \frac{RT}{q_1} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b_i}{b} \right) + \frac{G^E}{q_1} \right] \quad (\text{Équation 33})$$

$$\text{Et } b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{Équation 34})$$

Avec: $q_1 = -0,64663$

Le modèle UNIFAC [Fre75], basé sur une méthode de contribution de groupe, est utilisé pour déterminer l'énergie libre de Gibbs d'excès : G^E , avec :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^{\text{combinatoire}} + \ln(\gamma_i)^{\text{résiduel}} \quad (\text{Équation 35})$$

$$\ln(\gamma_i)^{\text{combinatoire}} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{Équation 36})$$

$$l_i = (r_i - q_i) \frac{z}{2} - (r_i - 1) \quad \text{et} \quad z = 10$$

$$\ln(\gamma_i^{\text{résiduel}}) = \sum_k v_k^{(i)} \left[\ln(\Gamma_k) - \ln(\Gamma_k^{(i)}) \right] \quad (\text{Équation 37})$$

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{Équation 38})$$

Avec :

$$\Theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \text{ et } X_m \text{ est la fraction molaire du groupe au sein du mélange.}$$

v_k est le nombre de sous groupes k présents dans le mélange.

$$\Psi_{mn} = \text{Exp}\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \text{ où } a_{mn} \text{ est le paramètre d'interaction entre les sous groupes.}$$

$$r_i = \sum_m v_{m,i} R_m \quad q_i = \sum_m v_{m,i} Q_m \quad \text{où } R_m \text{ et } Q_m \text{ sont les paramètres d'aires et de volumes de chaque sous groupes.}$$

C'est cette partie qui entraîne le caractère prédictif de ce modèle, car les paramètres d'aire et de volume ajustés sur des données de la littérature, sont définis pour un type de groupement. Ainsi, en définissant bien les groupes qui forment les molécules que l'on souhaite étudier, ce modèle permet de prédire, généralement de manière assez correcte, les équilibres entre phases de mélanges de nombreux composés comportant ces groupes. Les groupes utilisés pour notre étude sont : CH₃OH pour le méthanol, N₂ pour l'azote, CH₄ pour le méthane et CH₂ et CH₃ pour les autres hydrocarbures : l'éthane, le propane, le n-butane, le n-pentane et le n-heptane.

AI.2) Équation d'état de Peng-Robinson utilisant la règle de mélange de Wong-Sandler

Les données de la littérature, présentant les équilibres entre phases des mélanges binaires 'hydrocarbure - méthanol' sont utilisées pour ajuster les paramètres d'interaction d'un modèle, basé sur l'équation d'état de Peng-Robinson [Pen76]. Une approche symétrique est utilisée, et ce modèle permet de représenter à la fois la phase liquide et la phase vapeur des équilibres entre phases. Cette équation d'état est largement utilisée pour représenter les fluides pétroliers (hydrocarbures), et les composés polaires (méthanol). Elle semble donc adéquate pour représenter les équilibres entre phases des systèmes que l'on souhaite étudier. Elle est présentée dans l'équation 39 :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha(T)}{(v^2 + 2bv - b^2)} \quad \text{(Équation 39)}$$

Avec, les paramètres attractifs et répulsifs (a et b) des corps purs déterminés aux coordonnées critiques des composés par les équations 29, et 30 avec $\Omega_a = 0,45724$, et $\Omega_b = 0,07780$. On peut noter qu'au point critique, le facteur de compressibilité $Z_C = 0,3074$.

La fonction alpha ($\alpha(T)$) utilisée pour déterminer l'évolution du terme attractif avec la température est celle de Mathias-Copeman (MC) [Mat83]. Elle est présentée par les équations 31 et 32. Les paramètres de la fonction alpha de MC sont issus de la littérature [Rei87], et sont présentés dans le Tableau 44. Cette équation permet de représenter correctement les tensions de vapeurs des composés purs que l'on a mesurées (voir Figure 3, p.11).

La règle de mélange de Wong-Sandler [Won92] est utilisée pour calculer les paramètres attractifs et répulsifs utilisé par l'équation d'état lors de l'étude des mélanges. Cette règle de mélange complexe est couplée à un modèle de coefficients d'activité pour tenir compte de l'écart à l'idéalité de la phase liquide, et un paramètre d'interaction binaire permet de tenir compte des interactions entre les particules.

Cette règle de mélange émet l'hypothèse de l'égalité de l'énergie molaire d'excès de Helmholtz du mélange donnée par l'équation d'état de Peng Robinson à pression infinie [$A^E(T, P \rightarrow \infty, x)$] avec l'enthalpie libre d'excès de Gibbs [$G^E(T, x)$]. En effet, l'énergie molaire d'excès de Helmholtz est quasiment insensible à la pression.

$$\text{D'où, } A^E(T, P \rightarrow \infty, x) = A^E(T, P = 1 \text{ bar}, x),$$

$$\text{et à pression modérée, } G^E(T, P = 1 \text{ Bar}, x) = A^E(T, P = 1 \text{ Bar}, x)$$

On obtient pour le calcul du paramètre de covolume (avec $C = 0,62323$ pour l'équation d'état de Peng-Robinson [Pen76]) :

$$b = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij}}{1 - \left(\frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i}}{RT} + \frac{A^E(T, P = \infty, x_i)}{CRT} \right)} \quad (\text{Équation 40})$$

Le paramètre attractif est déterminé à partir de :

$$b - \frac{a}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (\text{Équation 41})$$

avec :

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left[\left(b - \frac{a}{RT} \right)_i + \left(b - \frac{a}{RT} \right)_j \right] (1 - k_{ij}) \quad (\text{Équation 42})$$

et k_{ij} , est le paramètre d'interaction binaire ajusté sur les données expérimentales.

Le modèle de coefficient d'activité NRTL (Non Random Two Liquids) élaboré par Renon *et al.* [Ren68] est utilisé pour la détermination de l'énergie d'excès de Gibbs (g^E) :

$$\frac{g^E(T, x_i)}{RT} = \sum_i x_i \sum_j \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{\tau_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{\tau_{ki}}{RT}\right)} \tau_{ji} \quad (\text{Équation 43})$$

Avec : $\tau_{ii} = 0$ et $\alpha_{ii} = 0$. α_{ji} , τ_{ji} et τ_{ij} sont des paramètres ajustables. Néanmoins, le paramètre α_{ji} dépend de la nature des composés du mélange. Une valeur conventionnelle d'utilisation de ce paramètre est : $\alpha_{ji} = 0,3$. Dans notre cas spécifique de mélange de composés apolaires (hydrocarbures) avec un composé auto associatif comme le méthanol, ce paramètre peut être ajusté et aller jusqu'à des valeurs de 0,55. D'après Renon *et al.* [Ren68], une valeur comprise entre 0,4 et 0,5 est attendue pour un tel système.

Néanmoins, pour représenter les données de la littérature nous avons fixé cette valeur à 0,3.

Pour représenter plus spécifiquement les données du mélange n-butane - méthanol que nous avons mesurées, nous avons montré que l'ajustement de ce paramètre permet d'obtenir une meilleure représentation des ELV pour ce système. Une étude plus approfondie de l'influence de ce paramètre, lors du traitement des données de la littérature, permettrait peut être d'améliorer la qualité des extrapolations pour la zone diluée en méthanol.

Al.3) Loi de Henry

La loi de Henry a pour objectif de représenter le comportement à dilution infinie d'un soluté (2) dans un solvant (1), le solvant peut être un corps pur ou un mélange. Cette loi est basée sur une convention asymétrique, pour laquelle on a :

$$\phi_2^v(T, P, y_2) y_2 P = \gamma_2^{HL}(T, P, x_2) x_2 H_{2,1}(T, P_{sat1}), \quad (\text{Équation 44})$$

avec $\left[\gamma_2^{HL}(T, P, x_2) = \gamma_2^{HL}(T, P_{sat1}, x_2) \exp\left(\int_{P_{sat1}}^P \frac{v_2^{-l}(T, P, x_2) - v_2^{-\infty l}(T, P)}{RT} \right) \right] \rightarrow 1$, lorsque $x_2 \rightarrow 0$,

et :

$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = H_{2,1}(T, P_{sat1})$, et comme l'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'égalité

des fugacités d'un composé entre les phases liquide et vapeur (équation 27) :

$$H_{2,1}(T, P_{sat1}) = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = \lim_{x_2 \rightarrow 0, y_2 P \rightarrow 0} \left(\frac{\phi_2^V(T, P, y_2) y_2 P}{x_2} \right) \quad (\text{Équation 45})$$

Les données expérimentales fournissent la mesure des compositions en phases liquide et vapeur, à la pression et à la température du système. Comme nos données ne permettent pas d'estimer l'influence de la composition du méthanol sur la pression du système, celle-ci est calculée par le modèle PR-MC-WS-NRTL, ajusté sur les données de la littérature, à la composition mesurée en phase liquide et à la température moyenne de l'isotherme. Ainsi, grâce au modèle, on peut représenter l'évolution de la pression du système avec la composition en méthanol. La valeur du coefficient de fugacité du méthanol en phase vapeur est aussi déterminée grâce à ce modèle. Pour simplifier les calculs, nous avons utilisé la valeur du coefficient de fugacité du méthanol en phase vapeur à dilution infinie, et à la température moyenne des mesures de l'isotherme (T_{moy}, P_{sat1}) pour traiter toutes les mesures. L'utilisation d'une valeur constante du coefficient de fugacité du méthanol en phase vapeur est réaliste au vue du domaine de composition étudié, d'ailleurs l'évolution de cette valeur est très faible sur le domaine considéré (écart relatif moyen de 0,7 %).

L'équation de Krichevsky-Kasarnovsky [Kri35] bien qu'appliquée pour les solubilités de gaz dans les liquides, alors que notre travail porte sur le domaine fortement dilué d'ELV classique, est utilisée comme méthode de détermination de la valeur de la constante de Henry à dilution infinie. Cette équation permet aussi d'estimer le volume molaire partiel du soluté à dilution infinie en phase liquide, bien que les valeurs obtenues soient à utiliser avec précaution [Car92]. Dans notre cas, le domaine de composition étudié est trop faible, et l'équation de Krichevsky-Kasarnovsky [Kri35] est utilisée pour estimer la cohérence des données et pour déterminer la valeur de la constante de la loi de Henry, à la pression du solvant, avec :

$$\ln \left(\frac{f_2^L}{x_2} \right) = \ln(H_{2,1}(T, P_{sat1})) + \frac{v_2^{-\infty,l}}{RT} (P - P_{sat1}) \quad (\text{Équation 46})$$

En assumant que v_2^{-l} n'est pas une fonction de la pression ou de x_2 sur le domaine étudié, on détermine:

$$\ln \left(\frac{f_2^l}{x_2} \right) = \ln \left(\frac{f_2^v}{x_2} \right) = \ln(\phi_2^V(T_{moy}, P_{sat1}) K_2 P) = \ln(H_{2,1}(T, P_{sat1})) + \frac{v_2^{-\infty,l}}{RT} (P - P_{sat1})$$

Avec $\phi_2^V(T_{moy}, P_{sat1})$, P et P_{sat1} déterminés par le modèle PR-MC-WS-NRTL à la température moyenne des données expérimentales, l'évolution de la valeur de $H_{2,1}(T, P_{sat1})$ avec la température est déterminé pour chaque système étudié.

Avec l'hypothèse que le méthanol liquide est un fluide incompressible, en convention symétrique, on peut déterminer la valeur du coefficient d'activité (du méthanol) à dilution infinie à partir de la valeur de la constante de la loi de Henry, ainsi :

$$H_{2,1}(T, P_{sat1}) = \gamma_2^\infty f_2^{o,l} \quad (\text{Équation 47})$$

La fugacité du méthanol à l'état de corps pur, à la température et à la pression du mélange est déterminée par l'équation d'état de Peng-Robinson [Pen76]. Ainsi :

$$\gamma_2^\infty = \frac{H_{2,1}(T, P_{sat1})}{f_2^{o,l}} \quad (\text{Équation 48})$$

AI.4) Ajustement du modèle PR pour le traitement des hydrocarbures

Ce paragraphe présente les ajustements des paramètres d'interaction du modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter les ELV des mélanges binaires hydrocarbure - hydrocarbure décrits par la littérature. Le paramètre non aléatoire du modèle d'activité NRTL [Ren68] est fixé à une valeur de 0,3. Puis une régression linéaire est utilisée pour représenter l'évolution avec la température de la valeur des paramètres énergétiques et d'interaction pour chaque binaire. Les valeurs des paramètres issues des relations linéaires sont utilisées pour le traitement des données et les extrapolations. Ainsi les représentations du modèle sont homogènes sur la plage de température que l'on souhaite étudier.

a) ELV C₃ - C₄

La fonction objectif utilisée pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL (voir Figure 67) porte à la fois sur la pression de bulle et la fraction molaire du propane en phase vapeur des données de Kay [Kay70] à 353,15, 363,15, 373,15, 383,15, 393,15 et 403,15 K. La comparaison des données de la littérature avec les représentations issues du modèle indique un écart relatif moyen de 0,8 % sur la pression et de 1,2 % sur la composition de propane en phase vapeur.

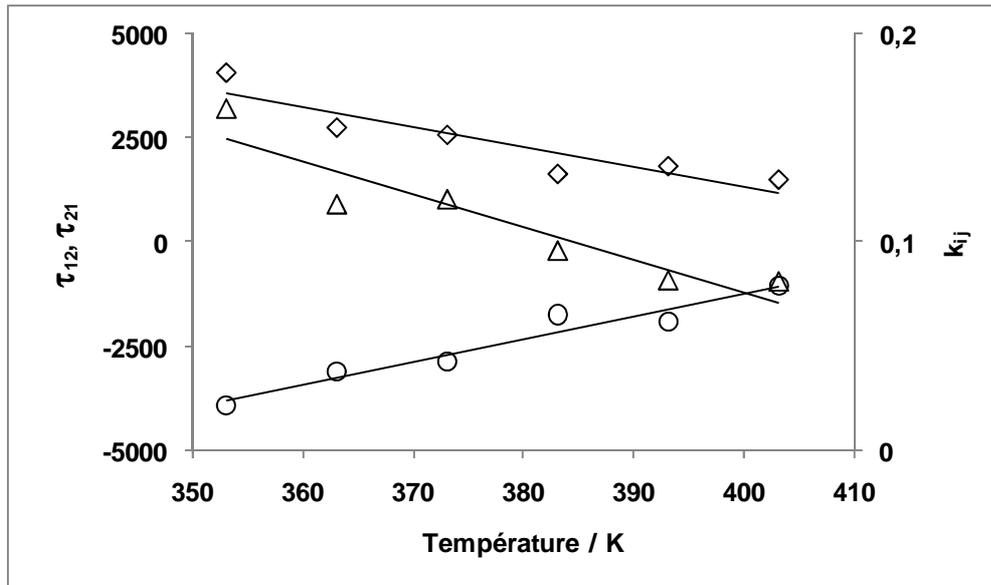


Figure 67 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) - n-butane (2)

Les paramètres sont ajustés sur les données de Kay [Kay70] à 353, 363, 373, 383, 393 et 403 K

Les droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur chaque jeu de données isothermes (voir Tableau 14)

b) ELV $C_3 - C_5$

La fonction objectif utilisée pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL (voir Figure 68) porte à la fois sur la pression de bulle et la fraction molaire du propane en phase vapeur des données de Sage et Lacey [Sag40] à 344,26, 360,93, 377,59, 394,26 et 410,93 K. La comparaison des données de la littérature avec les représentations issues du modèle indique un écart relatif moyen de 3,5 % sur la pression et de 2,9 % sur la composition de propane en phase vapeur.

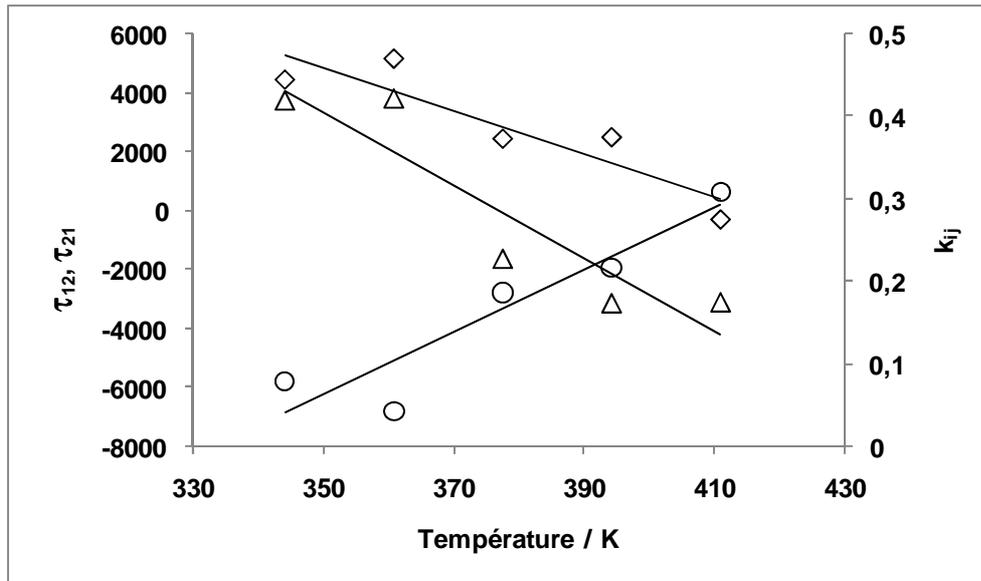


Figure 68 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) - n-pentane (2)

Les paramètres sont ajustés sur les données de Sage et Lacey [Sag40] à 344, 361, 377, 394 et 411 K. Les droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur chaque jeu de données isothermes (voir Tableau 14)

c) ELV C₃ - C₇

La fonction objectif utilisée pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL (voir Figure 69) porte à la fois sur la pression de bulle et la fraction molaire du propane en phase vapeur des données de Kay [Kay71] à 353,15, 393,15, 413,15 et 433,15 K. La comparaison des données de la littérature avec les représentations issues du modèle indique un écart relatif moyen de 2,4 % sur la pression et de 1,6 % sur la composition de propane en phase vapeur.

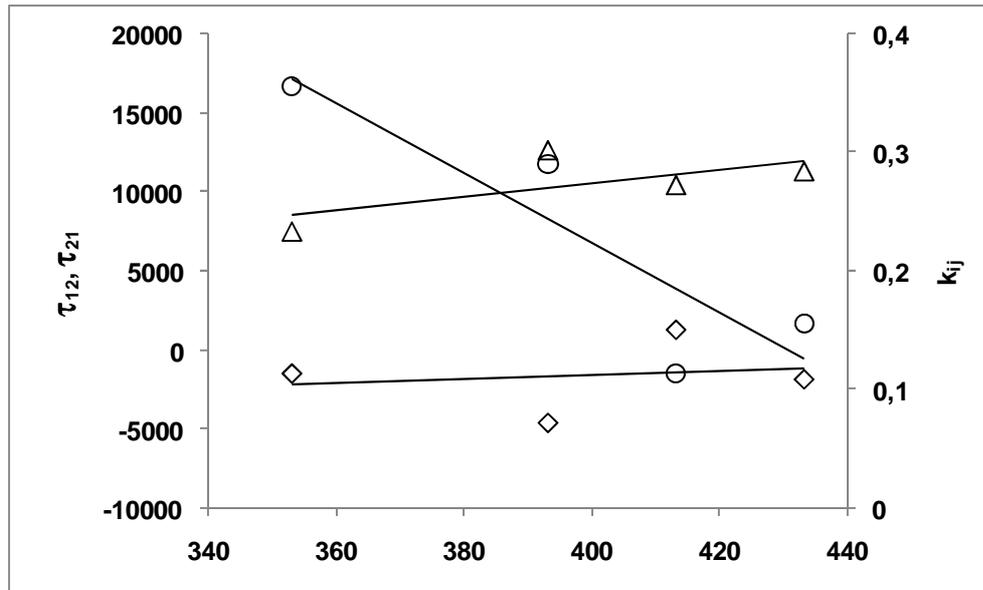


Figure 69 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange propane (1) - n-heptane (2)

Les paramètres sont ajustés sur les données de Kay [Kay71] à 353, 393, 413 et 433 K.
 Les droites de tendances sont utilisées pour les modélisations présentées au lieu des valeurs optimales déterminées lors des ajustements sur chaque jeu de données isothermes (voir Tableau 14)

d) ELV $C_4 - C_5$

La fonction objectif utilisée pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL (voir Figure 70) porte sur la pression de bulle de l'ensemble des données isobares de Kay *et al.* [Kay75] à 1,034, 1,379, 1,724, 2,068, 2,413, 2,758, 3,103, 3,447, 3,585 et 3,723 MPa. L'ensemble des données sont utilisées simultanément pour réaliser l'ajustement des paramètres suivant un polynôme du premier ordre avec la température. La comparaison des données de la littérature avec les représentations issues du modèle indique un écart relatif moyen de 0,4 % sur la pression.

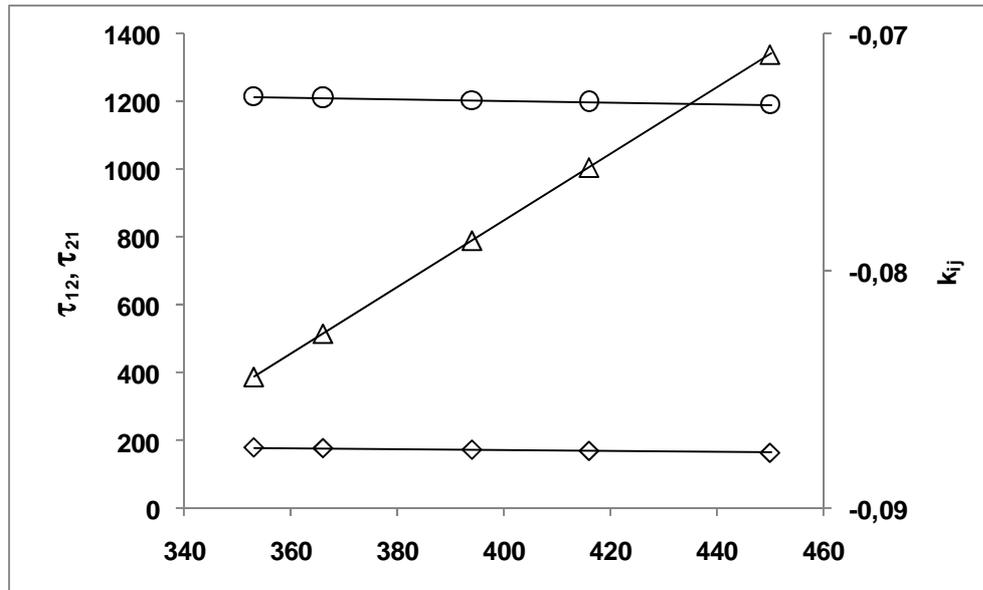


Figure 70 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (◇) et τ_{21} (○) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (△) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-butane (1) - n-pentane (2)

Les paramètres sont ajustés sur les données de Kay *et al.* [Kay75] à 1,0, 1,4, 1,7, 2,1, 2,4, 2,8, 3,1, 3,4, 3,6 et 3,7 MPa

Les points des droites de tendances, dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 14, représentent les valeurs pour les températures auxquelles le modèle est utilisé pour effectuer les simulations

e) ELV C₄ - C₇

La fonction objectif utilisée pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL (voir Figure 71) porte sur la pression de bulle et la composition en phase vapeur du n-butane de l'ensemble des données isobares de Kay [Kay41] à 0,689, 1,379, 2,068, 2,413, 2,758, 3,447, 3,792 et 3,964 MPa. L'ensemble des données sont utilisées simultanément pour réaliser l'ajustement des paramètres suivant un polynôme du premier ordre avec la température. La comparaison des données de la littérature avec les représentations issues du modèle indique un écart relatif moyen de 2,1 % sur la pression et de 2,3 % sur la composition de n-butane en phase vapeur.

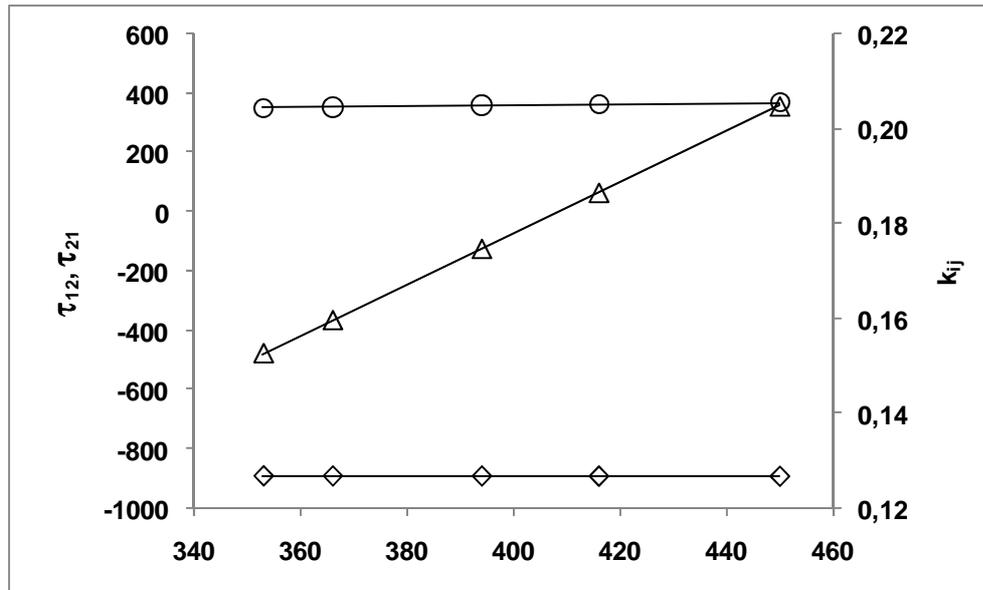


Figure 71 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-butane (1) - n-heptane (2)

Les paramètres sont ajustés sur les données de Kay [Kay41] à 0,7, 1,4, 2,1, 2,4, 2,8, 3,4, 3,8 et 4,0 MPa.

Les points des droites de tendances, dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 14, représentent les valeurs pour les températures auxquelles le modèle est utilisé pour effectuer les simulations

f) ELV $C_5 - C_7$

La fonction objectif utilisée pour ajuster les paramètres du modèle PR-MC-WS-NRTL (voir Figure 72) porte sur la pression de bulle et la composition en phase vapeur du n-pentane de l'ensemble des données isobares de Katz et Brown [Kat33] à 1,01 et 2,03 MPa, et de Cummings *et al.* [Cum33] à 1,01 et 2,03 MPa. L'ensemble des données sont utilisées simultanément pour réaliser l'ajustement des paramètres suivant un polynôme du premier ordre avec la température. La comparaison des données de la littérature avec les représentations issues du modèle indique un écart relatif moyen de 1,4 % sur la pression et de 1,5 % sur la composition de n-pentane en phase vapeur.

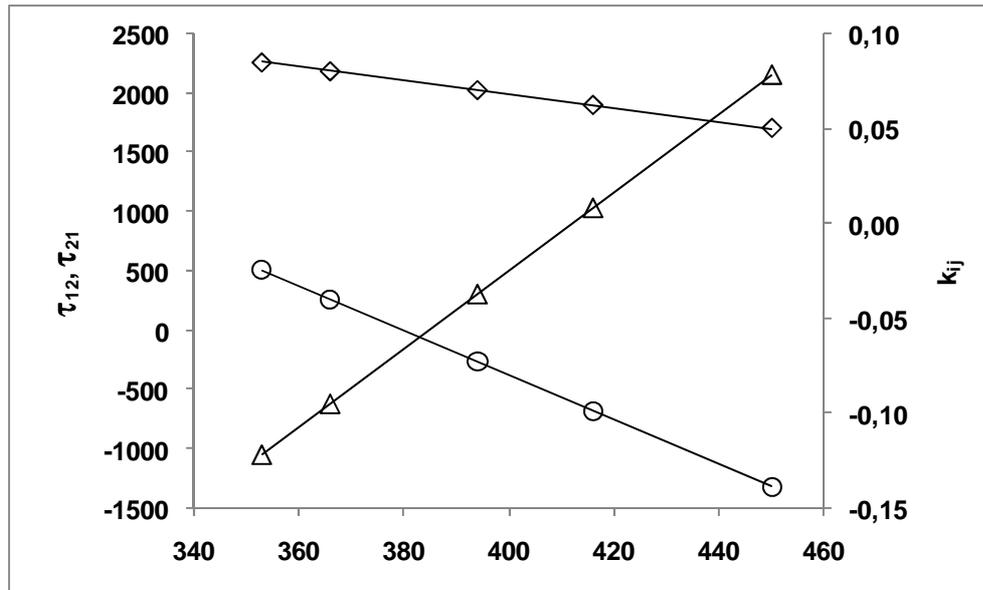


Figure 72 : Évolution des paramètres énergétiques τ_{12} (\diamond) et τ_{21} (\circ) du modèle NRTL [Ren68] et du paramètre d'interaction binaire k_{12} (\triangle) de la règle de mélange WS [Won92], utilisés par le modèle PR-MC-WS-NRTL pour représenter l'ELV du mélange n-pentane (1) - n-heptane (2)

Les paramètres sont ajustés sur les données de Katz et Brown [Kat33] et de Cummings et al. [Cum33] à 1, et 2 MPa.

Les points des droites de tendances, dont les paramètres sont présentés dans le Tableau 14, représentent les valeurs pour les températures auxquelles le modèle est utilisé pour effectuer les simulations

ANNEXE II : Étalonnages des capteurs de pression et des sondes de température

All.1) Appareillage à haute température

Les données de températures et de pressions établies au sein de la cellule d'équilibre lors des équilibres thermodynamiques à haute température sont mesurées à l'aide de deux sondes de températures et d'un capteur de pression 4 MPa connectés à la cellule d'équilibre. De plus, un capteur de pression 50 kPa est connecté à la cellule d'équilibre pour mesurer les pressions exercées par de faibles quantités de méthanol vaporisé.

a) Étalonnage des sondes de température

Les sondes de platines 100 Ω (Pt 100) utilisées sur l'appareillage sont étalonnées par rapport à une sonde de platine de référence 25 Ω (TINSLEY Precision Instruments étalonnée par le Laboratoire National d'Essais (Paris) basé sur l'International Temperature Scale de 1990 (ITS 90)). Un ajustement des mesures effectuées par les sondes de température Pt 100 est établi afin de retranscrire les mesures effectuées par la sonde de température de référence lors d'équilibres thermiques. Les équilibres thermiques sont obtenus dans des bains liquides thermostatés. Une expression polynomiale du second ordre permet de corrélérer les températures mesurées par les sondes de températures 100 Ω aux températures mesurées par la sonde référence. L'écart maximal observé entre les valeurs corrélées issues des mesures des sondes Pt 100 et les températures mesurées par la sonde de référence est inférieur à 0,015 K sur le domaine de température de 260 à 450 K (voir Figure 73).

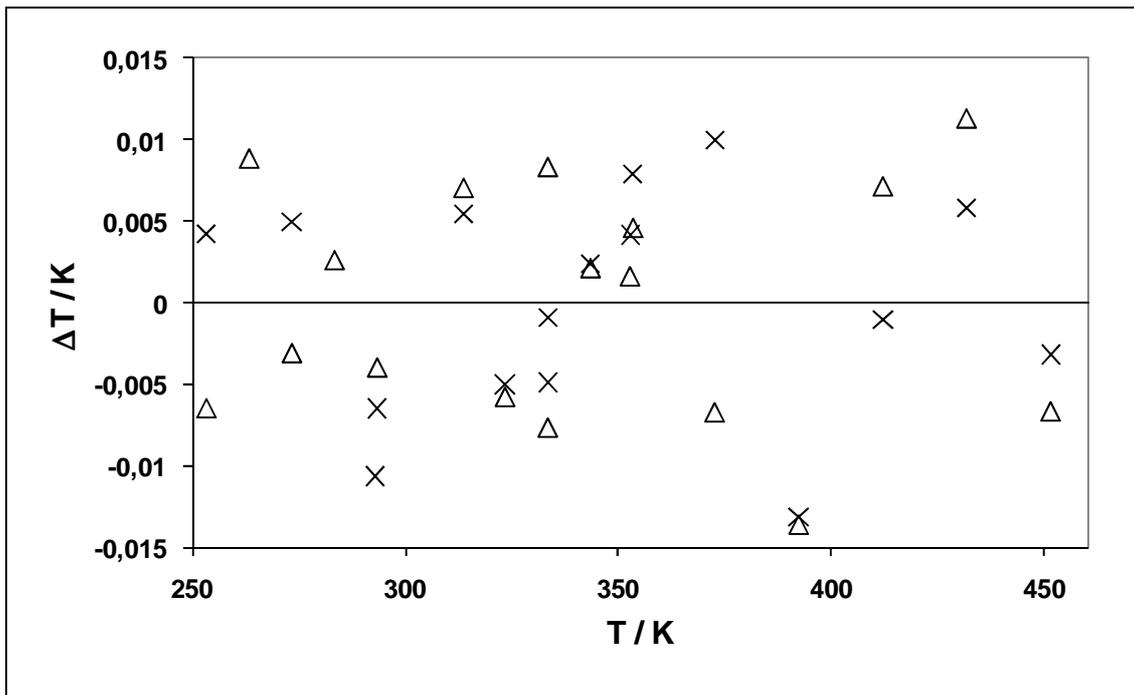


Figure 73 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage des sondes Pt100

(x): Sonde Pt100 de la partie supérieure de la cellule, (Δ): Sonde Pt100 de la partie inférieure de la cellule

b) Étalonnage des capteurs de pression

Le capteur de mesure de pression absolue Druck 4 MPa est maintenu à une température constante de 373 K, à l'aide d'un régulateur PID (WEST, modèle 6100). On corrige les mesures du capteur de pression en comparant les lectures aux pressions qu'exercent un gaz en équilibre avec les masses calibrées d'une balance à poids mort (Desgranges & Huot 5202S CP, n° 3311, 0,3 à 40 MPa, Aubervilliers, France). Les masses et la balance à poids mort sont utilisées en tant que référence lors d'équilibre de pressions. Le principe repose sur un équilibre entre d'une part, la force qu'impose une masse calibrée que l'on applique sur l'axe de rotation de la balance, et d'autre part la force qu'exerce un gaz sous pression à l'intérieur de la balance. Ainsi, lorsque les forces sont en équilibre, la pression du gaz au sein de la balance est connue. Le capteur de pression à étalonner mesure la pression qu'exerce le gaz en équilibre avec la balance. Une expression polynomiale du second ordre permet de corréler les pressions lues par le capteur de pression aux pressions de références imposées lors de l'équilibrage (des forces) de la balance à poids mort. L'écart maximal observé entre les valeurs corrélées issues des mesures du capteur de pression absolue 4 MPa et les pressions de référence imposées par la balance à poids mort est inférieure à 0,4 kPa sur le domaine 0,1 à 4,6 MPa (voir Figure 74).

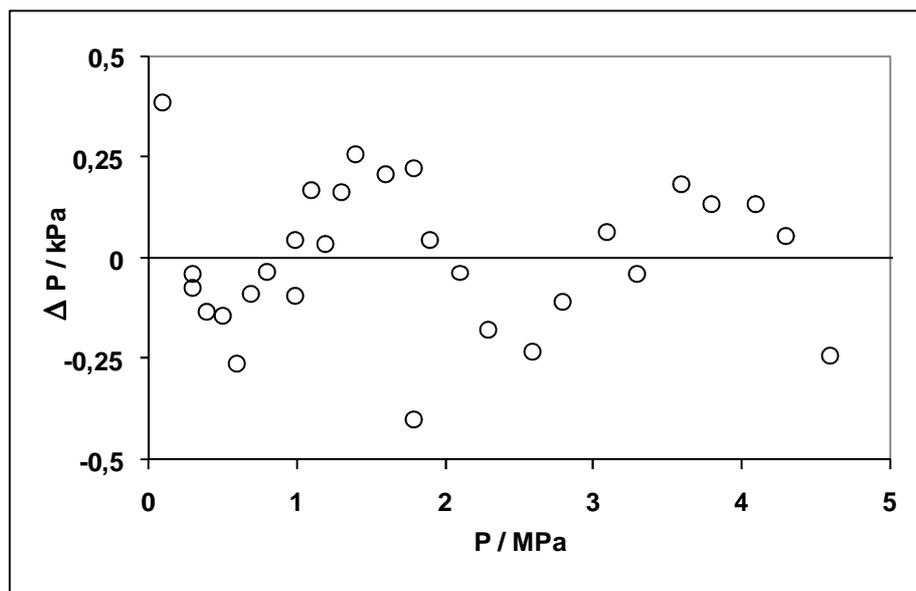


Figure 74 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 4 MPa

Les basses pressions sont mesurées par un capteur de mesure de pression absolue Druck 50 kPa. Ce capteur est maintenu à une température constante de 343 K. Un ajustement des mesures effectuées par le capteur de pression 50 kPa est établi par rapport aux pressions mesurées par un étalon numérique (Desgranges & Huot 24610). Avant d'être connecté au capteur à étalonner, la réponse de l'étalon numérique est ajustée en mesurant les forces imposées par des masses calibrées. Ainsi, les pressions obtenues dans l'enceinte de l'étalon numérique sont mesurées précisément par ce dernier. Ensuite, le capteur de pression à étalonner est connecté à l'enceinte de l'étalon numérique, et différentes mesures de pressions du capteur 50 kPa sont comparées à celles de l'étalon. Une expression polynomiale du second ordre permet de corrélérer les pressions lues par le capteur de pression aux pressions mesurées par l'étalon. L'écart maximal observé entre les valeurs corrélérées issues des mesures du capteur de pression absolue 50 kPa et les pressions mesurées par l'étalon numérique est inférieur à 10 Pa pour des pressions jusqu'à 100 kPa (voir Figure 75).

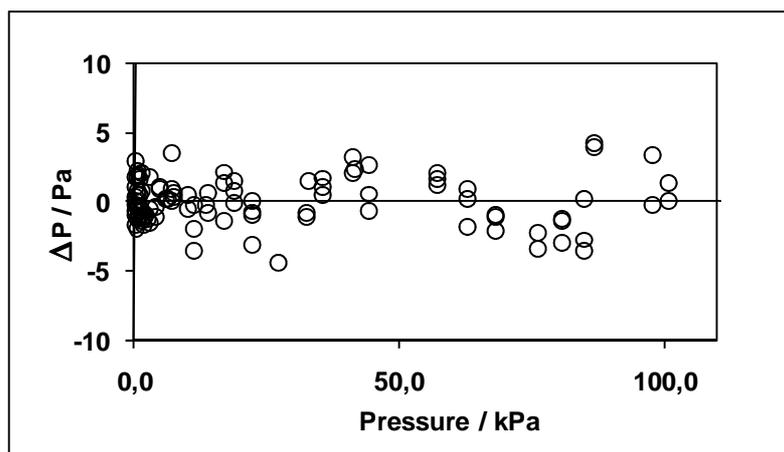


Figure 75 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 50 kPa

All.2) Appareillage à basse température

Les données de températures et de pressions établies au sein de la cellule d'équilibre lors des équilibres thermodynamiques à basse température sont mesurées à l'aide de deux sondes de températures et d'un capteur de pression relatif 10 MPa connectés à la cellule d'équilibre. De plus, un capteur de pression 50 kPa est connecté à la cellule d'équilibre pour mesurer les pressions exercées par de faibles quantités de méthanol vaporisé.

a) Étalonnage des sondes de températures

Nous ne disposons pas de sondes de référence pour le domaine de température cryogénique. Aussi l'étalonnage des sondes de température est effectué à partir de la mesure de la pression de vapeur saturante exercée par un fluide référence. Lorsque la température de la cellule est stable, la pression qu'exerce un composé pur est constante (et égale à sa pression de vapeur saturante à la température de la cellule d'équilibre). La pression est mesurée avec une précision de 0,2 kPa à l'aide du capteur DRUCK relatif 10 MPa dont l'étalonnage est présenté juste après. L'utilisation de la corrélation issue de la DIPPR [Rei87], pour le fluide de référence utilisé, permet d'estimer la température (du composé et de la cellule) pour laquelle il émet la pression de vapeur saturante mesurée. Deux fluides sont utilisés, l'oxygène et le méthane, tous deux avec une pureté de 99,995 %. Une expression polynomiale du second ordre permet de corréler les températures mesurées par les sondes de température avec celles déduites à partir de la mesure des pressions de vapeurs de chacun de ces composés purs et des

relations issues de la DIPPR [Rei87]. L'écart maximal observé est inférieur à 0,15 K pour des températures comprises entre 78 et 172 K, voir Figure 76.

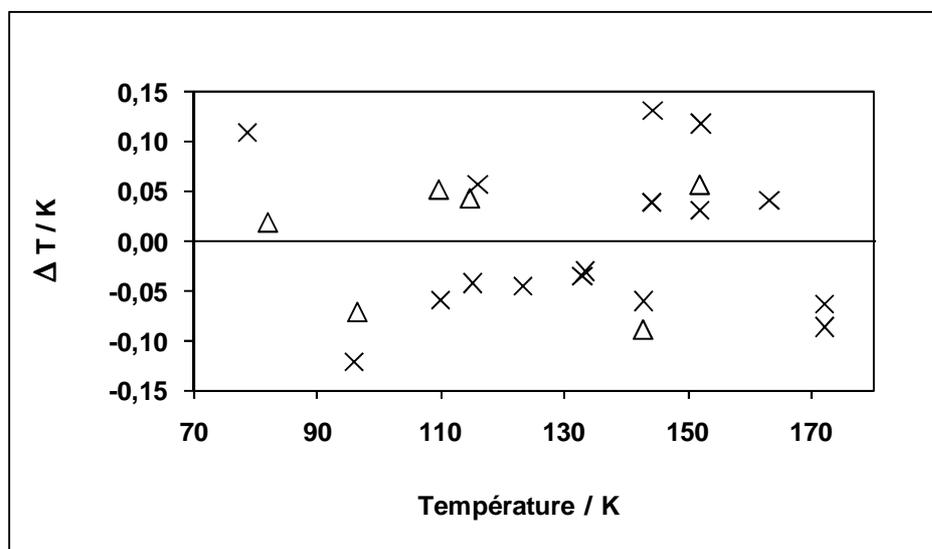


Figure 76 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage des sondes de températures en domaine cryogénique.

(x): Sonde Pt100 de la partie inférieure de la cellule, (Δ): Sonde Pt100 de la partie supérieure de la cellule

b) Étalonnage des capteurs de pression

La pression au sein de la cellule d'équilibre est mesurée à l'aide d'un capteur de pression relatif Druck 10 MPa. Ce capteur est maintenu à une température constante de 303 K, à l'aide d'un régulateur PID (WEST, modèle 6100). Un ajustement des mesures du capteur de pression est effectué en comparant les lectures du capteur aux pressions qu'exercent un gaz en équilibre avec les masses calibrées d'une balance à poids mort (Desgranges & Huot 5202S CP, n° 3311, 0,3 à 40 MPa, Aubervilliers, France). Le principe est le même qu'explicité dans le paragraphe précédent {voir AII.1.b}. Une relation linéaire permet de corréler les pressions d'équilibre mesurées par le capteur de pression aux pressions de références imposées lors de l'équilibrage de la balance à poids mort. L'écart maximal observé entre les valeurs corrélées issues des mesures du capteur de pression relatif 10 MPa et les pressions imposées par la balance à poids mort est inférieure à 0,2 kPa sur le domaine 0,1 à 6 MPa (voir Figure 77).

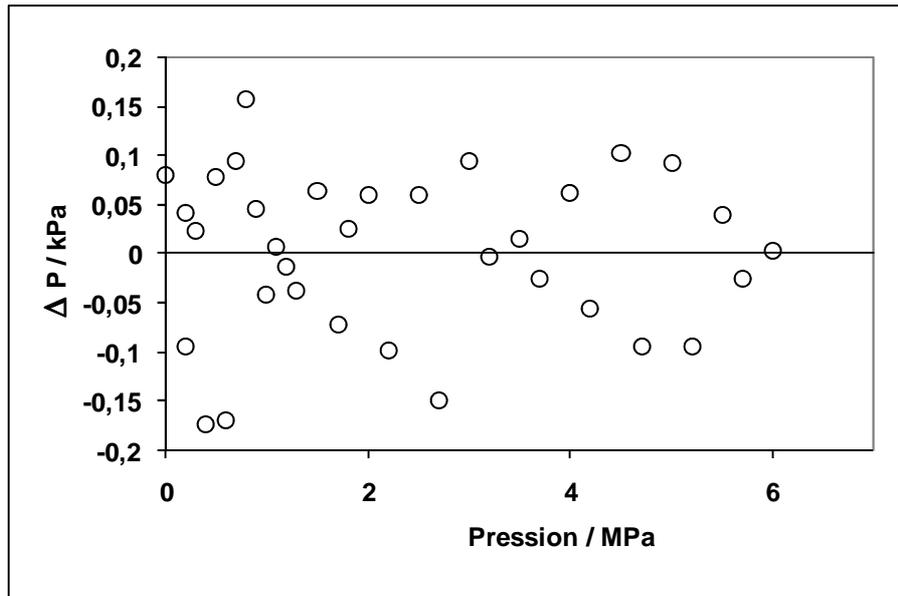


Figure 77 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 10 MPa

Les basses pressions sont mesurées par un capteur de mesure de pression absolue Druck 50 kPa. Ce capteur est maintenu à une température constante de 343 K. Un ajustement des mesures effectuées par le capteur de pression 50 kPa est établi par rapport aux pressions mesurées par un étalon numérique (Desgranges & Huot 24610). L'étalonnage est réalisé dans les mêmes conditions qu'explicité dans le paragraphe précédent {voir AII.1.b}. Deux expressions polynomiale d'ordre deux sont utilisées pour corréler les pressions lues par le capteur à celles mesurées par l'étalon. L'écart maximal observé entre les valeurs corrélées issues des mesures du capteur de pression absolue 50 kPa et les pressions mesurées par l'étalon numérique est inférieur à 15 Pa pour des pressions jusqu'à 100 kPa (voir Figure 78).

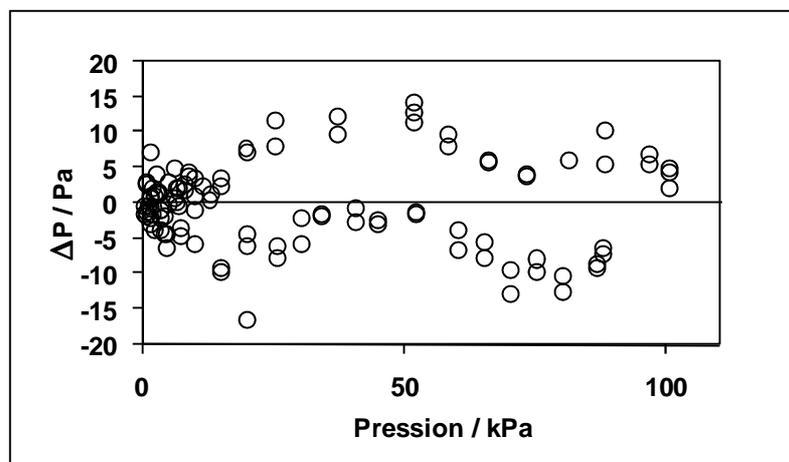


Figure 78 : Incertitude de mesure issue de l'étalonnage du capteur de pression 50 kPa

ANNEXE III : Étalonnages des détecteurs chromatographiques

AIII.1) ELV du mélange binaire 'propane – méthanol' à 313 K

Les deux composés sont analysés par un TCD (Thermal Conductivity Detector). L'enceinte du TCD est chauffée à 393 K et le filament est excité à une intensité de 120 mA. Les mesures sont amplifiées d'un facteur 10. La méthode d'étalonnage de la réponse du TCD est présentée dans ce document { voir CHAPITRE III ; III.3.4.1 }.

a) Étalonnage du TCD pour une analyse quantitative en propane

Une relation linéaire est utilisée pour corréler la réponse du détecteur TCD aux différentes quantités de propane injectées. Les écarts entre les quantités de propane déterminées par l'injection de volumes connus, et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur et des aires des pics chromatographiques mesurées sont présentés en Figure 79. L'écart relatif maximal observé est de l'ordre du pourcent pour des quantités de propane injectées de $6 \cdot 10^{-6}$ à $9 \cdot 10^{-6}$ moles, et de l'ordre de 4 % pour des quantités de propane injectées de $4,8 \cdot 10^{-7}$ à $9 \cdot 10^{-6}$ moles.

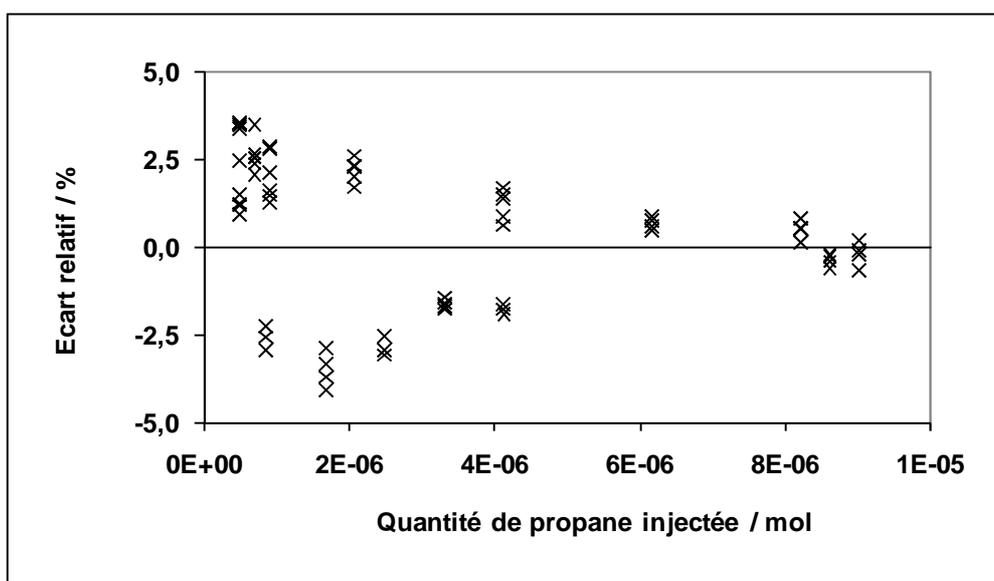


Figure 79 : Écarts relatifs entre les quantités de propane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le propane

b) Étalonnage du TCD pour une analyse quantitative en méthanol

Deux expressions linéaires sont utilisées pour corrélérer la réponse du TCD aux différentes quantités de méthanol injectées. La première couvre le domaine de $2 \cdot 10^{-6}$ à $4 \cdot 10^{-5}$ moles, et la seconde de $8,8 \cdot 10^{-8}$ à $1,4 \cdot 10^{-6}$ moles, et est obtenue par injection d'une dilution de méthanol vaporisé au sein d'une bouteille de grand volume. Les écarts entre les quantités de méthanol déterminées par l'injection de volumes connus, et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur et des aires des pics chromatographiques mesurées sont présentés en Figure 80. L'écart relatif maximal observé est de 5 %.

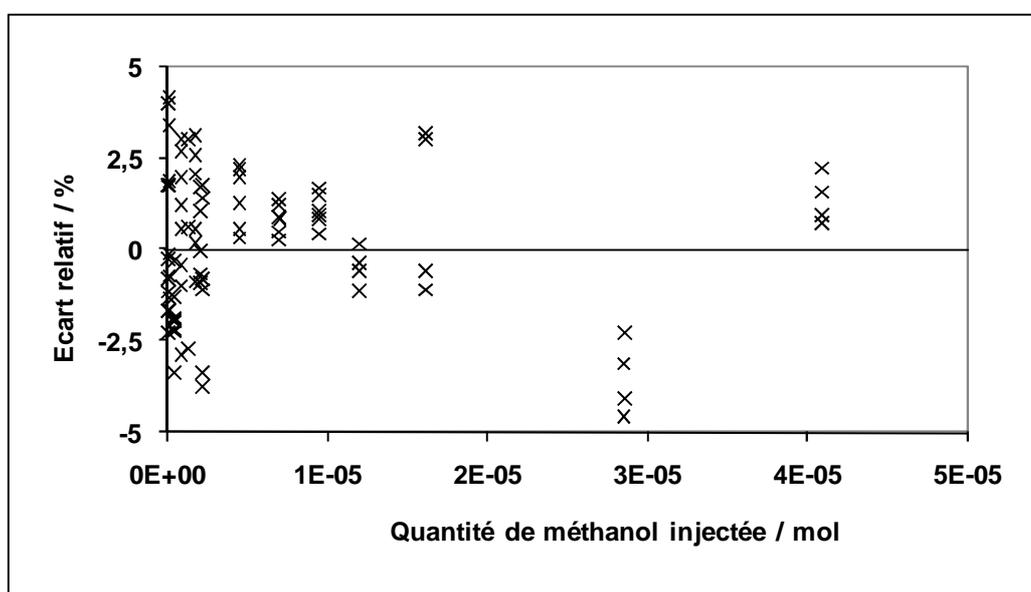


Figure 80 : Écarts relatifs entre les quantités de méthanol injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le méthanol

AIII.2) Étalonnage de la réponse du TCD pour l'étude du mélange binaire 'n-butane - méthanol' de 323 à 443 K

Les deux composés sont analysés par un TCD (Thermal Conductivity Detector). L'enceinte du TCD est chauffée à 473 K, et le filament est excité à une intensité de 120 mA. Les mesures sont amplifiées d'un facteur 2. La méthode d'étalonnage de la réponse du TCD est présentée dans ce document { voir CHAPITRE III ; III.3.4.1 }.

a) Étalonnage du TCD pour une analyse quantitative en méthanol

Deux relations sont utilisées pour corréler la réponse du détecteur TCD à partir des différentes quantités de méthanol injectées. Une relation linéaire pour les faibles quantités et un polynôme d'ordre deux pour les quantités plus importantes. Les écarts entre les quantités de méthanol déterminées par l'injection de volumes connus, et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur et des aires des pics chromatographiques mesurées sont présentés en Figure 81. L'écart relatif maximal observé est de 2 % pour des quantités de méthanol injectées de $2 \cdot 10^{-6}$ à $1 \cdot 10^{-5}$ moles et de $2 \cdot 10^{-5}$ à $1 \cdot 10^{-4}$ moles.

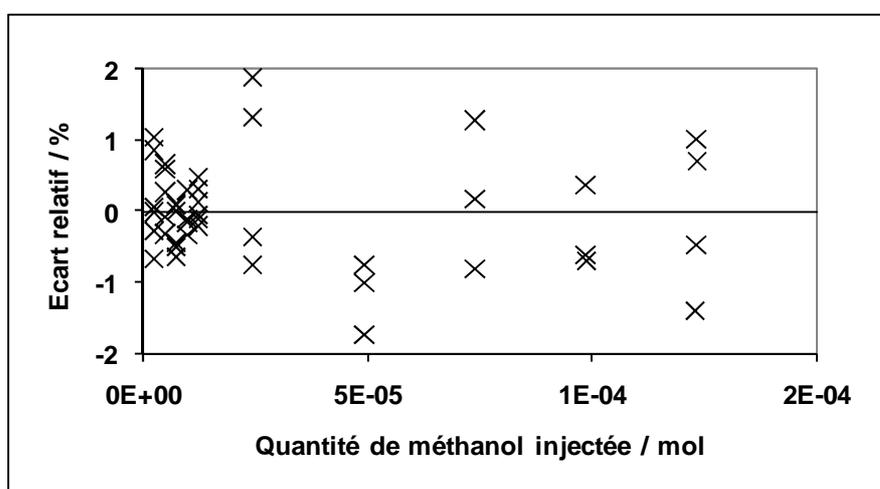


Figure 81 : Écarts relatifs entre les quantités de méthanol injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le méthanol

b) Étalonnage du TCD pour une analyse quantitative en n-butane

Une relation linéaire est utilisée pour corréler la réponse du TCD aux différentes quantités de n-butane injectées. Les écarts entre les quantités de n-butane déterminées par l'injection de volumes connus, et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur et des aires des pics chromatographiques mesurées sont présentés en Figure 82. L'écart relatif maximal observé est de 2 % pour des quantités de n-butane injectées de $2 \cdot 10^{-6}$ à $4 \cdot 10^{-5}$ moles.

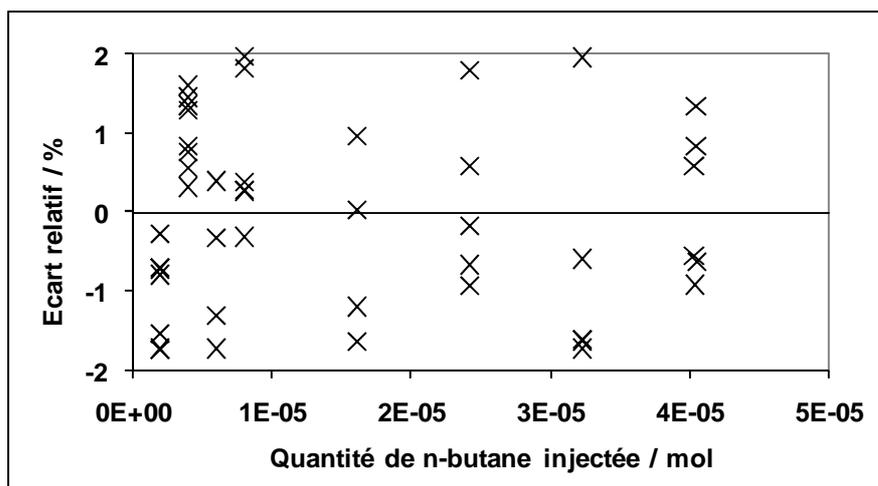


Figure 82 : Écarts relatifs entre les quantités de n-butane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le n-butane

AIII.3) Étalonnage de la réponse du TCD et du FID pour l'étude des ELV de faibles teneurs en méthanol dans les mélanges binaire 'éthane - méthanol' (mélange 7) de 269 à 297 K et 'propane - méthanol' (mélange 9) de 313 à 358 K

L'enceinte du TCD est chauffée à 393 K, et le filament est excité à une intensité de 120 mA. Les mesures sont amplifiées d'un facteur 10. La méthode d'étalonnage de la réponse du TCD est présentée dans ce document {voir CHAPITRE III ; III.3.4.1}.

L'étalonnage de la réponse du FID pour le méthanol est effectué à partir de l'échantillonnage de différentes quantités de dilutions de méthanol effectuées dans la cellule d'équilibre, comme présenté dans ce document {voir CHAPITRE III ; III.3.4.2.a}. L'enceinte du FID est chauffée à 533 K et les mesures sont effectuées avec la plus grande sensibilité.

a) Étalonnage du TCD pour une analyse quantitative en éthane

L'étalonnage de la réponse du détecteur avec l'éthane est effectué par injections de différentes quantités de composé via des seringues chromatographiques. Une relation polynômiale du second ordre est utilisée pour corréler la réponse du TCD aux différentes quantités d'éthane injectées pour un large domaine de quantités. Les écarts entre les quantités d'éthane déterminées par l'injection de volumes connus, et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur et des aires des pics chromatographiques mesurées sont

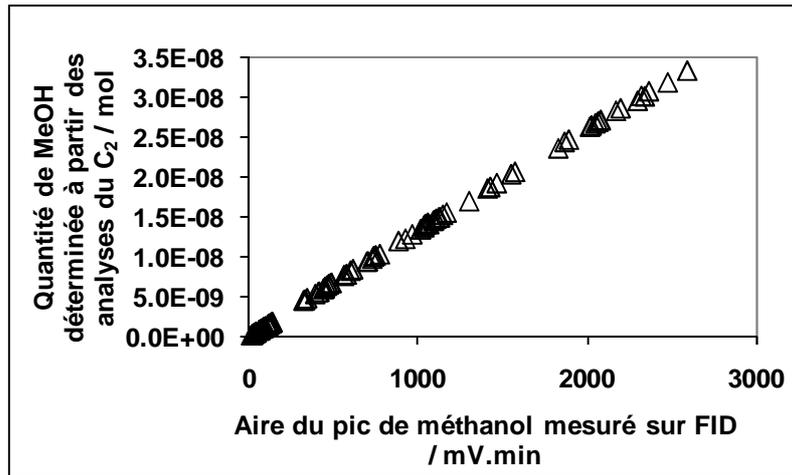


Figure 84 : Graphe représentant la quantité de méthanol échantillonnée en fonction de son aire mesurée par le FID du chromatographe

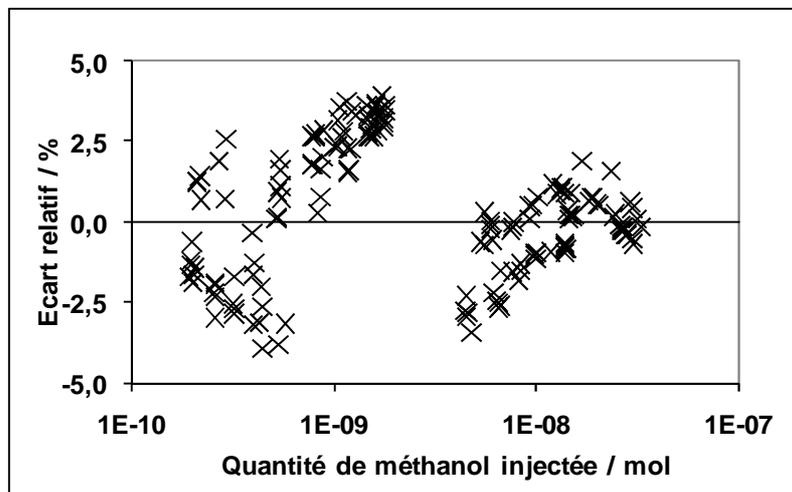


Figure 85 : Écarts relatifs entre les quantités de méthanol injectées estimées, et celles mesurées par le FID en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le méthanol

c) Étalonnage du TCD pour une analyse quantitative en propane

L'étalonnage de la réponse du détecteur avec le propane est effectué à l'aide de seringues chromatographiques. Une régression linéaire permet de corréler la réponse du TCD aux différentes quantités de propane injectées. L'écart relatif maximal observé entre les quantités de propane déterminées par l'injection de volumes connus, et celles déterminées à partir de la corrélation de la réponse du détecteur et des aires des pics chromatographiques mesurées est de 1 % pour des quantités de propane injectées de $4 \cdot 10^{-6}$ à $9 \cdot 10^{-6}$ moles (voir Figure 86).

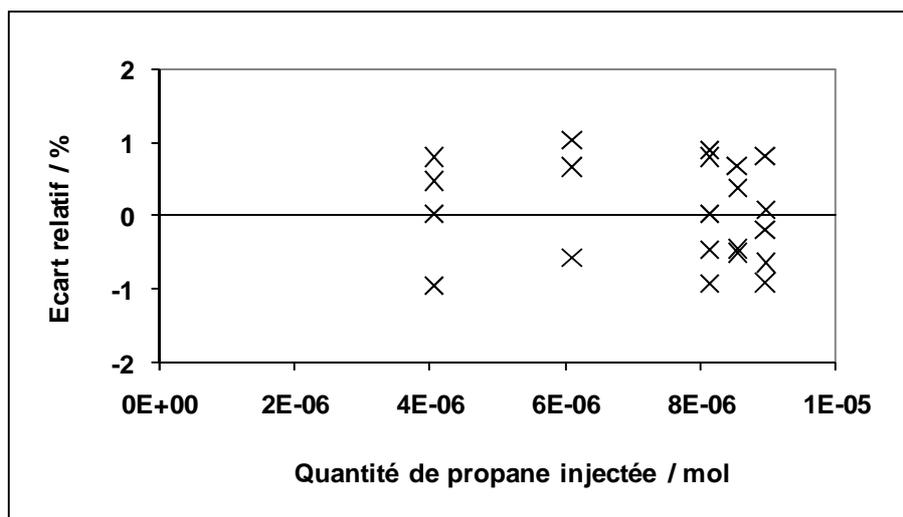


Figure 86 : Écarts relatifs entre les quantités de propane injectées et celles mesurées par le TCD en utilisant la corrélation de son facteur de réponse avec le propane

AIII.4) Étalonnage du rapport des facteurs de réponse des détecteurs pour l'étude de l'ELV de faibles teneurs en méthanol dans le mélange 8 de 353 à 394 K

L'étalonnage de la réponse des détecteurs (TCD et FID) a été établi en utilisant la méthode d'étalonnage présentée dans le chapitre III {voir III.3.4.3}. L'enceinte du TCD est chauffée à 473 K, et le filament est excité à une intensité de 120 mA. Les mesures sont amplifiées d'un facteur 2. L'enceinte du FID est chauffée à 533 K et les mesures sont effectuées avec la plus grande sensibilité.

Le diluant utilisé comme composé de référence est le propane. Il a été préféré aux autres composés à cause de sa faible résolution avec le méthanol. Ce phénomène sera alors pris en compte lors de la détermination du facteur de réponse des détecteurs entre ces deux composés. Nous avons été amenés à mesurer le rapport des facteurs de réponse de chacun des composés (n-heptane, n-pentane et n-butane analysés sur TCD et méthanol analysé sur FID) avec le propane (analysé sur TCD).

Des mélanges multi-constituants de différentes compositions d'hydrocarbures sont produits et injectés au sein de la cellule d'équilibre. Puis, différentes quantités de chacun des mélanges d'hydrocarbures de fraction molaire connue, sont échantillonnées et analysées. L'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange de composition fixe permet d'établir l'évolution de l'aire des pics mesurée par le TCD pour chacun des composés avec l'aire des pics mesurée pour le propane. On observe une évolution proportionnelle de l'aire des pics mesurée pour chacun des composés avec la quantité échantillonnée. Connaissant la

composition du mélange, on détermine le rapport de composition entre chaque composé et le propane. Ainsi, à partir d'une étude similaire pour des mélanges à différentes composition, le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre chaque composé et le diluant peut être déterminé.

Pour estimer le rapport des facteurs de réponses des hydrocarbures, quatre mélanges multi-constituants d'hydrocarbures ont été étudiés. La composition des mélanges est déterminée par pesée successive de la presse volumétrique lors du chargement des différents composés. Le mélange est maintenu sous pression afin que le mélange soit sous la forme d'un liquide homogène. La composition globale des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour l'étalonnage de la réponse des détecteurs avec les hydrocarbures sont présentés dans le Tableau 45.

Mélanges	z_{C3} / fraction molaire	z_{C4} / fraction molaire	z_{C5} / fraction molaire	z_{C7} / fraction molaire
1	0,7078	0,1935	0,0828	0,0159
2	0,7180	0,1940	0,0712	0,0167
3	0,7690	0,0888	0,1101	0,0321
4	0,8554	0,0556	0,0689	0,0201

Tableau 45 : Composition globale des mélanges d'hydrocarbures utilisés pour déterminer le rapport des facteurs de réponse des hydrocarbures du mélange 8

Les mélanges d'hydrocarbures sont introduits sous pression au sein de la cellule d'équilibre jusqu'à l'obtention d'un mélange liquide homogène de composition identique au mélange de la presse. Puis différentes quantités du mélange sont échantillonnées via les ROLSI™. Ainsi, l'ensemble des rapports de facteur de réponses des hydrocarbures peut être établi.

Pour déterminer le rapport des facteurs de réponses entre le méthanol (sur FID) et le propane (sur TCD), des mélanges binaires de méthanol dilué dans du propane sont effectués d'après la méthode présentée dans le chapitre III { voir III.3.4.2.b}.

a) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le n-heptane (C₇) et le propane (C₃)

Les rapports de compositions des mélanges n-heptane – propane $\left(\frac{x_{C_7}}{x_{C_3}}\right)$, sont 0,0225, 0,0233, 0,0417 et 0,0235, d'après les mélanges d'hydrocarbures 1 à 4. La Figure 87 présente l'aire des pics chromatographiques du n-heptane en fonction de l'aire des pics chromatographiques du propane pour un rapport de composition de 0,0225. Les deux composés sont analysés sur TCD. Un comportement proportionnel est observé.

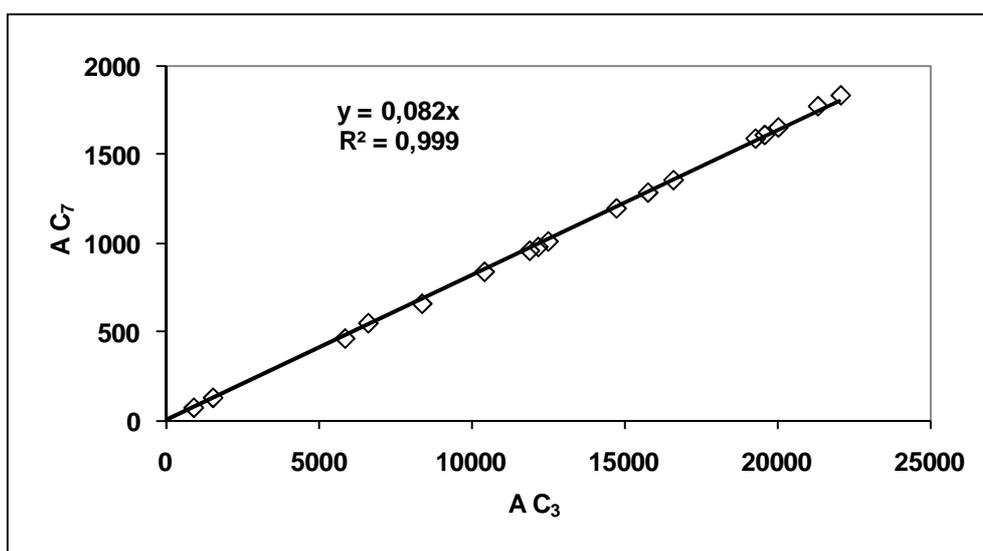


Figure 87 : Aire des pics chromatographiques de n-heptane (A C₇) en fonction de l'aire des pics chromatographiques de propane (A C₃) issues de l'injection de différentes quantités du mélange d'hydrocarbure 1 avec un rapport de compositions molaire de 0,0225

La ligne noire est une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine

Des comportements équivalents ont été déterminés pour les autres mélanges étudiés, permettant de déterminer de nouvelles mesures de rapport entre les aires des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{C_7}}{A_{C_3}}\right)$ pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{C_7}}{x_{C_3}}\right)$. L'écart maximal déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur l'ensemble des mélanges n'excède pas 4 %, et l'écart relatif moyen entre les valeurs issues de la représentation via la courbe de tendance et les mesures, pour l'ensemble des mélanges est de 1,5 %.

La Figure 88 présente $\left(\frac{x_{C7}}{x_{C3}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{C7}}{A_{C3}}\right)\right)$. La pente de la droite représente le rapport

des facteurs de réponse du TCD entre le n-heptane et le propane $\left(\frac{F_{C7}}{F_{C3}}\right)$.

L'écart relatif moyen déterminé entre les valeurs issues de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 0,9 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le n-heptane et le n-butane est estimé à 2,3 %.

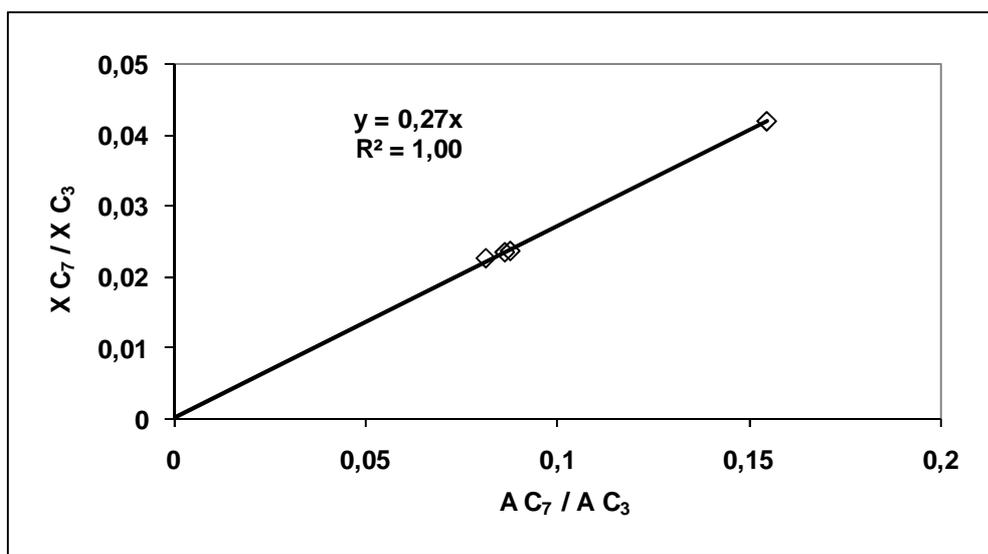


Figure 88 : Rapport de la composition des mélanges de n-heptane (C_7) et de propane (C_3) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

b) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le n-pentane (C_5) et le propane (C_3)

Les rapports de compositions des mélanges n-pentane - propane $\left(\frac{x_{C5}}{x_{C3}}\right)$, sont 0,1170, 0,0992, 0,1432 et 0,0806, d'après les mélanges d'hydrocarbures 1 à 4. Les deux composés sont analysés sur TCD.

Des comportements équivalents à ceux déterminés pour les dilutions avec le n-heptane ont été obtenus et permettent de mesurer le rapport des aires des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{C5}}{A_{C3}}\right)$ pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{C5}}{x_{C3}}\right)$. L'écart maximal

déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur les mélanges n'excède pas 3 %, et la moyenne des écarts relatifs entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures, pour l'ensemble des quatre mélanges est de 1 %.

La Figure 89 présente $\left(\frac{x_{C5}}{x_{C3}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{C5}}{A_{C3}}\right)\right)$. La pente de la droite représente le rapport des facteurs de réponse du TCD entre le n-pentane et le propane $\left(\frac{F_{C5}}{F_{C3}}\right)$.

La moyenne des écarts relatifs déterminée entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 0,8 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le n-pentane et le propane est estimé à 1,8 %.

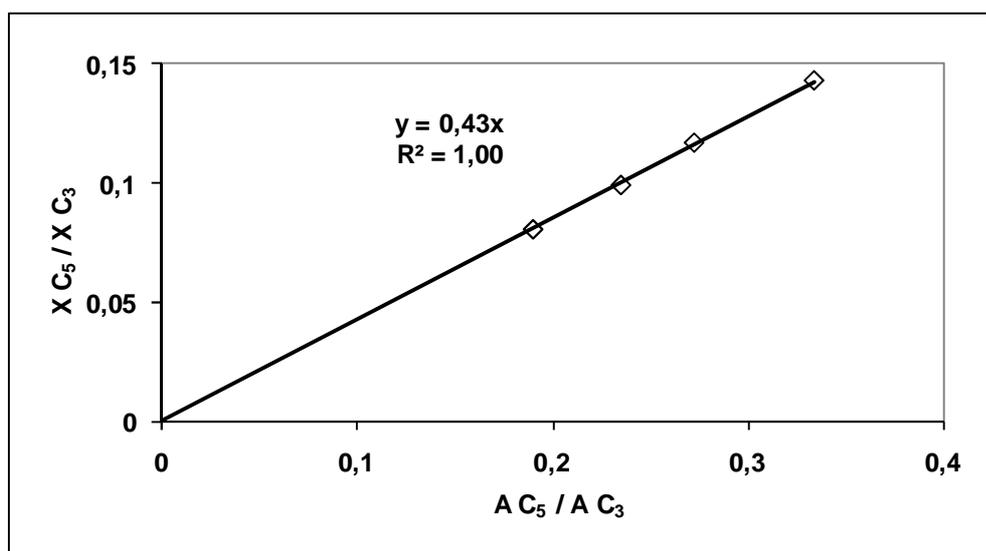


Figure 89 : Rapport de la composition des mélanges de n-pentane (C₅) et de propane (C₃) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

c) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le n-butane (C₄) et le propane (C₃)

Les rapports de compositions des mélanges n-butane - propane $\left(\frac{x_{C4}}{x_{C3}}\right)$, sont 0,2734, 0,2701, 0,1155 et 0,0650, d'après les mélanges d'hydrocarbures 1 à 4. Les deux composés sont analysés sur TCD.

Des comportements équivalents à ceux déterminés pour les dilutions avec le n-heptane ont été obtenus et permettent de mesurer le rapport des aires des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{C4}}{A_{C3}}\right)$ pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{C4}}{x_{C3}}\right)$. L'écart maximal déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur les mélanges n'excèdent pas 3 %, et la moyenne des écarts relatifs entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures, pour l'ensemble des trois mélanges est de 0,9 %.

La Figure 90 présente $\left(\frac{x_{C4}}{x_{C3}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{C4}}{A_{C3}}\right)\right)$. La pente de la droite représente le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre le n-butane et le propane $\left(\frac{F_{C4}}{F_{C3}}\right)$.

La moyenne des écarts relatifs déterminée entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 1,1 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le n-butane et le propane est estimé à 2,0 %.

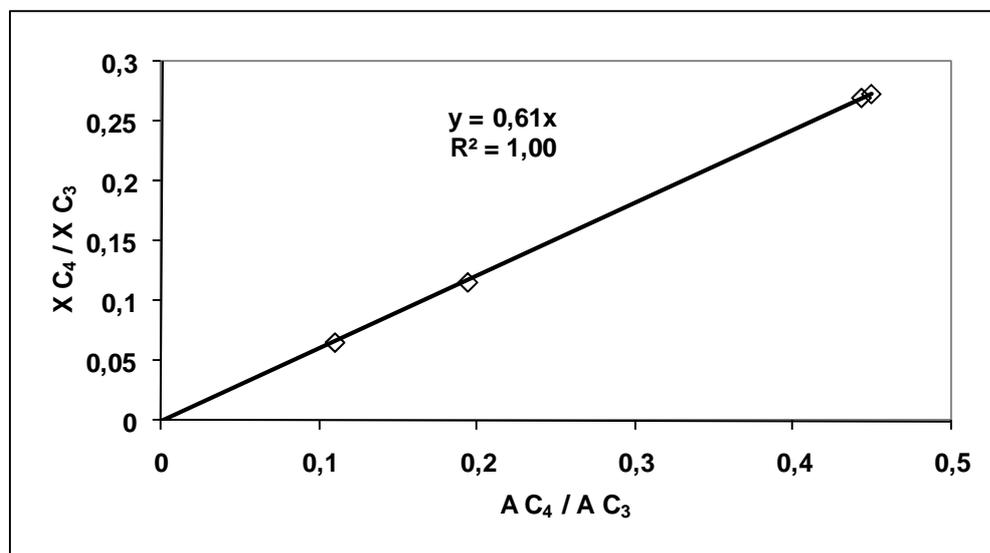


Figure 90 : Rapport de la composition des mélanges de n-butane (C_4) et de propane (C_3) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

d) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le méthanol (MeOH) et le propane (C₃)

Les dilutions de méthanol dans le propane ont été effectuées dans la cellule d'équilibre à la manière présentée dans le chapitre III {voir III.3.4.2.b}. La quantité de méthanol introduite est déterminée à partir de la mesure de la pression exercée par une faible quantité de méthanol vaporisé dans la cellule d'équilibre. La quantité de propane est déterminée à partir des propriétés volumétriques liquides du composé dans les conditions de chargements de la cellule.

Neuf dilutions de composition différentes en méthanol ont été étudiées. Les fractions molaires en méthanol des différents mélanges sont 266, 367, 546, 665, 873, 1017, 1078, 1268 et 1622 ppm.

Pour chaque mélange un comportement linéaire des aires des pics chromatographiques est observé, mais les corrélations présentent une déviation par rapport à l'origine, comme présenté dans la Figure 91. C'est pourquoi pour le traitement de nos résultats, afin de déterminer le rapport des facteurs de réponse des détecteurs pour ces deux composés, nous avons ajouté une constante à l'aire des pics chromatographiques mesuré pour le méthanol. Cette constante a pour but de prendre en compte l'adsorption d'une faible quantité de méthanol au sein du système d'échantillonnage et d'analyse. Cette valeur constante est déterminé par minimisation de l'écart du passage à l'origine des courbes de tendances issues des représentations des aires des pics chromatographiques du méthanol en fonction des aires des pics chromatographiques du propane pour l'ensemble des dilutions.

La constante d'adsorption que l'on ajoute aux aires des pics chromatographiques de méthanol vaut 270 mV.min. L'utilisation de cette constante permet d'obtenir une évolution proportionnelle des aires modifiées des pics de méthanol en fonction des aires des pics de propane, ainsi, la représentation de l'aire modifiée des pics de méthanol en fonction de l'aire des pics du diluant peut être assimilé à une droite passant par l'origine (voir Figure 92). De cette manière, on peut déterminer la valeur du rapport de l'aire des pics chromatographiques

$$\left(\frac{A_{MeOH \text{ mod.}}}{A_{C_3}} \right) \text{ pour chaque rapport de composition } \left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C_3}} \right).$$

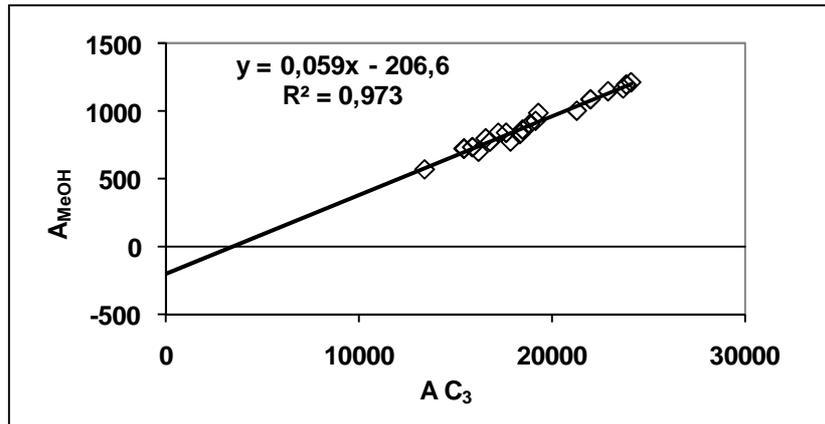


Figure 91 : Aires des pics chromatographiques de méthanol (A_{MeOH}) analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de propane (A_{C_3}) analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange propane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 367 ppm
La ligne noire est une courbe de tendance du premier ordre

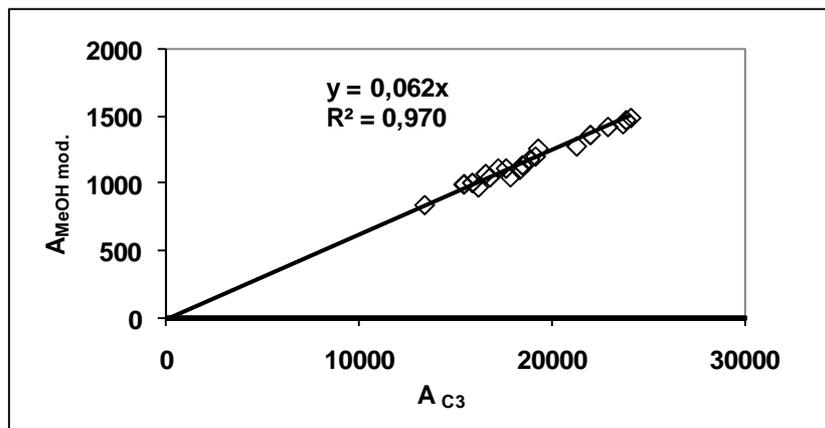


Figure 92 : Aires modifiées des pics chromatographiques de méthanol analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de propane (C_3) analysés sur TCD, issues de l'injection de différentes quantités d'un mélange propane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 367 ppm
La ligne noire est une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine

Des comportements équivalents ont été déterminés pour les autres dilutions de méthanol. Ainsi, en utilisant l'aire modifiée de méthanol, de nouvelles mesures du rapport de l'aire des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{MeOH\ mod.}}{A_{C_3}}\right)$ issues de l'analyse de différentes dilutions de méthanol, pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C_3}}\right)$ sont effectuées. L'écart maximal déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur les mélanges n'excèdent pas 10 %, et la moyenne des écarts relatifs entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures, pour l'ensemble des neuf mélanges est de 2,8 %.

La Figure 93 présente $\left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C3}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{MeOH\ mod.}}{A_{C3}}\right)\right)$. L'évolution normale du rapport des

compositions avec le rapport des aires des pics chromatographiques est un comportement proportionnel. Mais la faible résolution entre les deux composés entraîne que le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre le méthanol et le propane $\left(\frac{F_{MeOH}}{F_{C3}}\right)$ ne passe pas par l'origine mais peut être corrélé par un polynôme du 1^{er} ordre avec une constante.

La moyenne des écarts relatifs déterminée entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 3,8 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le méthanol et le propane est estimé à 6,6 %.

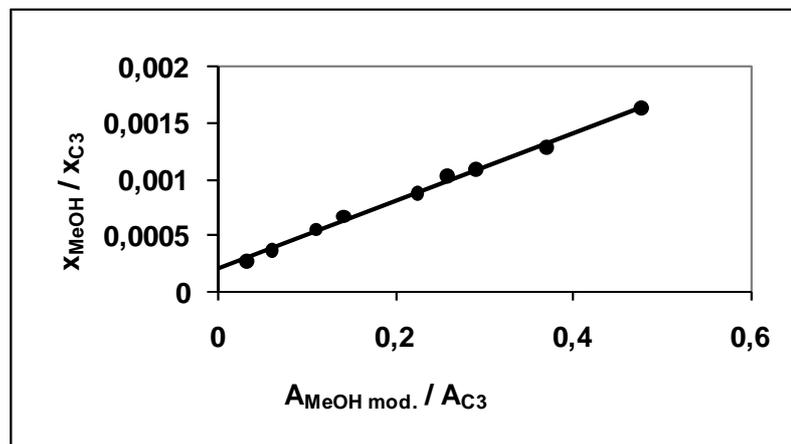


Figure 93 : Rapport de la composition des mélanges de méthanol et de propane en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

AIII.5) Étalonnage du rapport des facteurs de réponse des détecteurs pour l'étude de l'ELV de faibles teneurs en méthanol dans le mélange 10 avec le méthanol de 394 à 450 K

L'étalonnage de la réponse des détecteurs (TCD et FID) a été établi en utilisant la méthode d'étalonnage présentée dans le chapitre III {voir III.3.4.3}. L'enceinte du TCD est chauffée à 473 K, et le filament est excité à une intensité de 120 mA. Les mesures sont amplifiées d'un facteur 2. L'enceinte du FID est chauffée à 533 K et les mesures sont effectuées avec la plus grande sensibilité.

Le diluant utilisé comme composé de référence est le n-pentane. Il a été préféré au n-butane pour des raisons de pureté et au n-heptane pour limiter les durées d'analyse. Ainsi, nous avons été amenés à mesurer le rapport des facteurs de réponse de chacun des composés (n-heptane et n-butane analysés sur TCD et méthanol analysé sur FID) par rapport au n-pentane (analysé sur TCD).

Des mélanges de différentes compositions de chacun des hydrocarbures avec le solvant sont réalisés. Ainsi, pour chaque mélange, différentes quantités sont injectées et permettent de corréliser l'évolution de l'aire de l'un, mesurée par le TCD, de l'aire du diluant. Cela permet de mesurer le rapport de l'aire des pics chromatographiques issue de l'analyse de chacun des constituants. En réalisant cette opération pour différents mélange à différentes compositions, on mesure différentes valeurs du rapport de l'aire des pics chromatographiques issue de l'analyse de chacun des constituants. Ensuite, une relation entre le rapport des compositions des mélanges étudiés et le rapport de l'aire des pics chromatographiques correspondant, permet de déterminer le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre chaque composé et le diluant.

Pour déterminer le rapport des facteurs de réponses entre le méthanol (sur FID) et le n-pentane (sur TCD), des mélanges binaires de méthanol dilué dans du n-pentane sont effectués d'après la méthode présentée dans le chapitre III { voir III.3.4.2.b }.

a) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le n-heptane (C₇) et le n-pentane (C₅)

Trois dilutions de n-heptane et de n-pentane ont été effectuées. Les fractions molaires de n-pentane sont déterminées par pesée et sont respectivement 0,693, 0,915 et 0,946.

La Figure 94 présente les aires des pics chromatographiques mesurés pour chacun des composés, issues de l'injection de différentes quantités du mélange de composition en n-pentane de 0,693. Un comportement linéaire est observé. Ainsi, le rapport entre les aires des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{C7}}{A_{C5}}\right)$ en fonction du rapport de composition $\left(\frac{x_{C7}}{x_{C5}}\right)$ est déterminé.

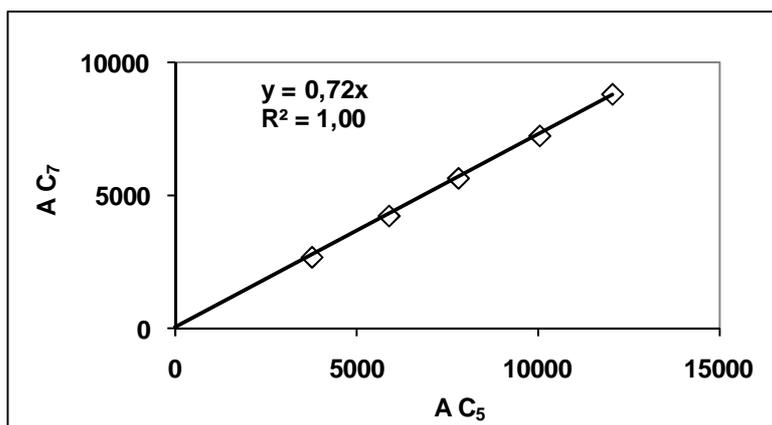


Figure 94 : Aires des pics chromatographiques de n-heptane (A C₇) en fonction des aires des pics chromatographiques de n-pentane (A C₅) issues de l'injection de différentes quantités d'un mélange de fraction molaire en n-pentane de 0,693

La ligne noire est une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine

Des comportements équivalents ont été déterminés pour les deux autres dilutions, permettant de déterminer de nouvelles mesures de rapport de l'aire des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{C7}}{A_{C5}}\right)$ pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{C7}}{x_{C5}}\right)$. L'écart maximal déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur l'ensemble des mélanges n'excèdent pas 2 %, et la moyenne des écarts relatifs sur l'ensemble des trois mélanges est de 0,9 %.

La Figure 95 présente $\left(\frac{x_{C7}}{x_{C5}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{C7}}{A_{C5}}\right)\right)$. La pente de la droite représente le rapport

des facteurs de réponse des détecteurs entre le n-heptane et le n-pentane $\left(\frac{F_{C7}}{F_{C5}}\right)$.

La moyenne des écarts relatifs déterminée entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 0,4 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le n-heptane et le n-pentane est estimé à 1,3 %.

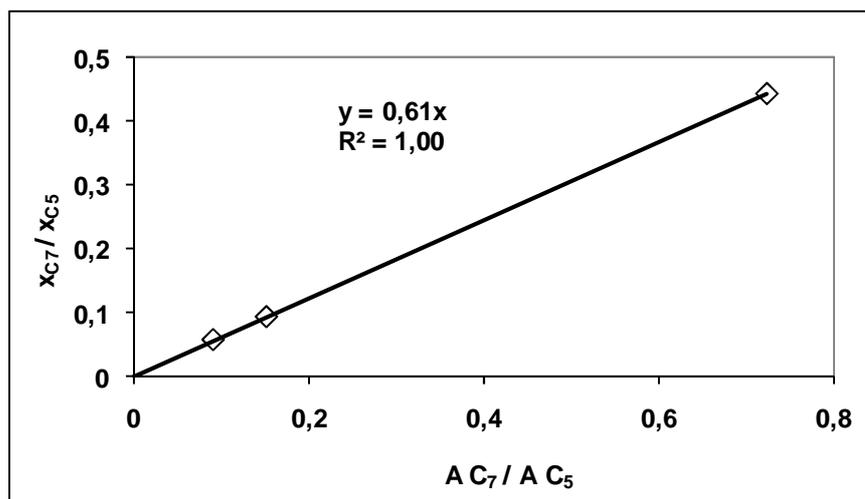


Figure 95 : Rapport de la composition des mélanges de n-heptane (C_7) et de n-pentane (C_5) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

b) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le n-butane (C_4) et le n-pentane (C_5)

Deux dilutions de n-butane et de n-pentane ont été effectuées. Les fractions molaires de n-pentane sont déterminées par pesée et sont respectivement 0,190 et 0,324.

Des comportements équivalents à ceux déterminés pour les dilutions avec le n-heptane ont été obtenus et permettent de mesurer le rapport de l'aire des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{C_4}}{A_{C_5}}\right)$ pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{C_4}}{x_{C_5}}\right)$. L'écart maximal déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur les mélanges n'excèdent pas 1,4 %, et la moyenne des écarts relatifs entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures, pour l'ensemble des trois mélanges est de 0,4 %.

La Figure 96 présente $\left(\frac{x_{C_4}}{x_{C_5}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{C_4}}{A_{C_5}}\right)\right)$. La pente de la droite représente le rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre le n-butane et le n-pentane $\left(\frac{F_{C_4}}{F_{C_5}}\right)$.

La moyenne des écarts relatifs déterminée entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 1,2 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le n-butane et le n-pentane est estimé à 1,6 %.

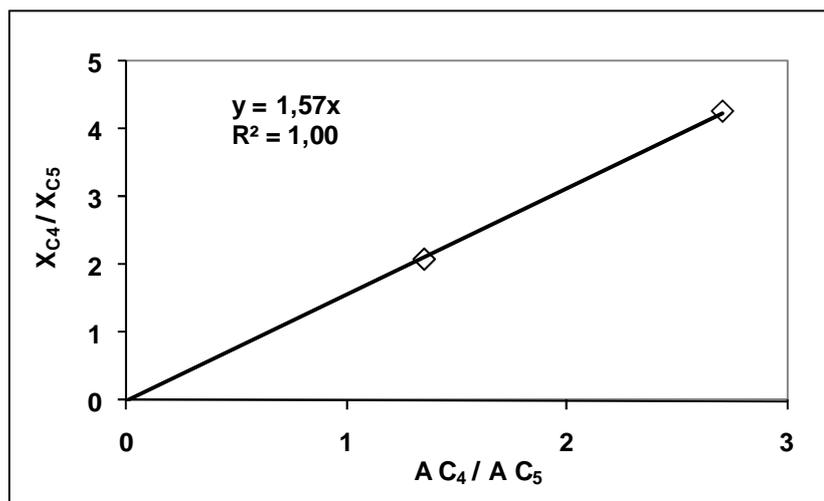


Figure 96 : Rapport de la composition des mélanges de n-butane (C_4) et de n-pentane (C_5) en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

c) Détermination du rapport du facteur de réponse entre le méthanol (MeOH) et le n-pentane (C_5)

Les dilutions de méthanol dans le n-pentane ont été effectuées dans la cellule d'équilibre à la manière présentée dans le chapitre III {voir III.3.4.2.b}. La quantité de méthanol introduite est déterminée à partir de la mesure de la pression exercée par une faible quantité de méthanol vaporisé dans la cellule d'équilibre. La quantité de n-pentane est déterminée à partir des propriétés volumétriques liquides du composé dans les conditions de chargements de la cellule.

Six dilutions de composition différentes en méthanol ont été étudiées. Les fractions molaires en méthanol des différents mélanges sont 235, 521, 843, 1228, 2093 et 3651 ppm.

Pour chaque mélange un comportement linéaire des aires des pics chromatographiques est observé, mais les résultats présentent une déviation par rapport à l'origine, comme présenté dans la Figure 97. C'est pourquoi pour le traitement de nos résultats, afin de déterminer le rapport des facteurs de réponse des détecteurs pour ces deux composés, nous avons ajouté une constante à l'aire des pics chromatographiques mesuré pour le méthanol. Cette constante a pour but de prendre en compte l'adsorption d'une faible quantité de méthanol au sein du système d'échantillonnage et d'analyse. Cette valeur constante est déterminée par minimisation de l'écart du passage à l'origine des courbes de tendances issues des représentations des aires des pics chromatographiques du méthanol en fonction des aires des pics chromatographiques du n-pentane pour l'ensemble des dilutions.

La constante d'adsorption que l'on ajoute aux aires des pics chromatographiques de méthanol vaut 78 mV.min. L'utilisation de cette constante permet d'obtenir une évolution proportionnelle des aires modifiées des pics de méthanol en fonction des aires des pics de n-pentane, ainsi, la représentation de l'aire modifiée des pics de méthanol en fonction de l'aire des pics du diluant peut être assimilée à une droite passant par l'origine (voir Figure 98). De cette manière, on peut déterminer la valeur du rapport de l'aire des pics chromatographiques

$$\left(\frac{A_{MeOH \text{ mod.}}}{A_{C_5}} \right) \text{ pour chaque rapport de composition } \left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C_5}} \right).$$

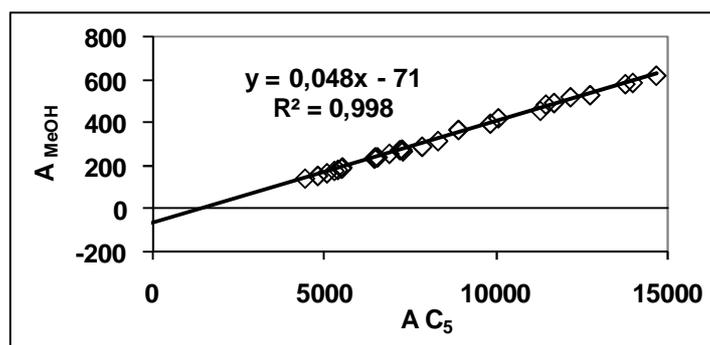


Figure 97 : Aires des pics chromatographiques de méthanol (A_{MeOH}) analysés sur FID en fonction de l'aire des pics chromatographiques de n-pentane (A_{C_5}) analysés sur TCD issues de l'échantillonnage de différentes quantités d'un mélange n-pentane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 235 ppm
La ligne noire est une courbe de tendance du premier ordre

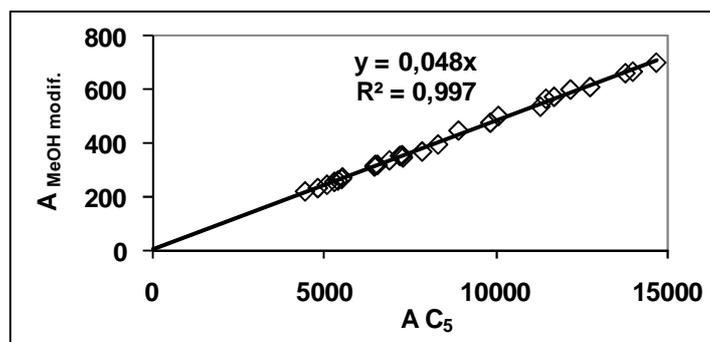


Figure 98 : Aires modifiées des pics chromatographiques de méthanol analysés sur FID en fonction des aires des pics chromatographiques de n-pentane (C_5) analysés sur TCD, issues de l'injection de différentes quantités d'un mélange n-pentane - méthanol de fraction molaire en méthanol de 235 ppm
La ligne noire est une courbe de tendance du premier ordre passant par l'origine

Des comportements équivalents ont été déterminés pour les autres dilutions de méthanol. Ainsi, en utilisant l'aire modifiée de méthanol, de nouvelles mesures du rapport de l'aire des pics chromatographiques $\left(\frac{A_{MeOH \text{ mod.}}}{A_{C_5}} \right)$ issues de l'analyse de différentes dilutions de

méthanol, pour différents rapports de composition $\left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C5}}\right)$ sont effectués. L'écart maximal déterminé entre les représentations des courbes de tendance et les mesures sur les mélanges n'excèdent pas 7,2 %, et la moyenne des écarts relatifs entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures, pour l'ensemble des neuf mélanges est de 2,1 %.

La Figure 99 présente $\left(\frac{x_{MeOH}}{x_{C5}}\right) = f\left(\left(\frac{A_{MeOH \text{ mod.}}}{A_{C5}}\right)\right)$. La pente de la droite représente le

rapport des facteurs de réponse des détecteurs entre le méthanol et le n-pentane $\left(\frac{F_{MeOH}}{F_{C5}}\right)$.

La moyenne des écarts relatifs déterminée entre les valeurs issue de la représentation via la courbe de tendance et les mesures du rapport des facteurs de réponse est de 4,8 %. Ainsi l'écart global sur la détermination du rapport des facteurs de réponse entre le méthanol et le n-pentane est estimé à 6,9 %.

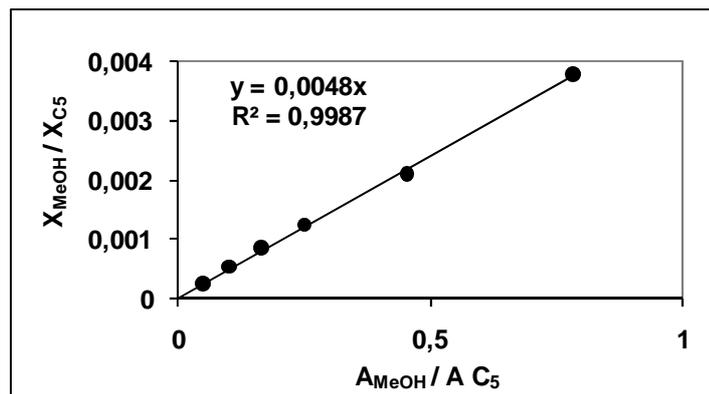


Figure 99 : Rapport de la composition des mélanges de méthanol et de n-pentane en fonction du rapport des aires des pics chromatographiques correspondants mesurées

ANNEXE IV : Principales communications issues de ce travail

AIV.1) Congrès



MINES PARIS
ParisTech



GEM
FRANCE
Groupe des Ecoles des Mines
Albi • Alès • Douai • Nancy • Nantes • Paris • Saint-Etienne



INSTITUT
CARNOT
M.I.N.E.S.

Coefficient de partage du méthanol au sein des unités de fractionnement du gaz naturel: Déséthaneur et dépropaneur

Xavier Courtial, Christophe Coquelet, Dominique Richon

CONTEXTE

Lors de l'extraction et du traitement du gaz naturel (GN), la présence d'eau liquide peut entraîner la formation d'hydrates de gaz. Les industriels ont alors recours à l'injection d'inhibiteurs de formation d'hydrates, comme le méthanol. Néanmoins, bien que présent en faible quantité, ils sont considérés comme des contaminants.

Le méthanol est un composé toxique, dont la teneur dans les produits finaux du GN doit être limitée.

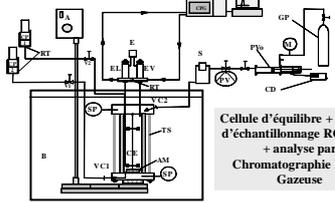
La connaissance de l'influence des conditions opératoires des unités de séparation des différents composés du GN sur la distribution du méthanol (ici déséthaneur et dépropaneur) permet d'en maîtriser le rejet.

OBJECTIFS

- ❖ Déterminer expérimentalement l'évolution de la valeur des coefficients de partage ($K_{MeOH} = y_{MeOH}/x_{MeOH}$) de traces de méthanol (de 10 à 1 000 ppm) dans des mélanges d'hydrocarbures, correspondant à ceux retrouvés en sortie des unités de séparation du GN, en fonction des conditions opératoires (Température, Pression).
- ❖ Ajuster les modèles thermodynamiques utilisables par les simulateurs des unités de fractionnement du GN afin de prédire la distribution du méthanol dans ces procédés.

APPAREILLAGE

TECHNIQUE STATIQUE - ANALYTIQUE



Cellule d'équilibre + système d'échantillonnage ROLSI™ + analyse par Chromatographie Phase Gazéuse

A : Agitation ; AM : Agitateur Magnétique ; B : Bain ; c.a.d. : Centrale d'Acquisition de Données ; CD : Capteur de Déplacement ; CE : Cellule d'Équilibre ; CFI : Capteur de Pression 4 MPa ; CPT : Capteur de Pression 0.01 MPa ; CPG : Chromatographe à Phase Gazéuse ; CE : Échantillonneur ; E : Échantillonnage de la phase Liquide ; EV : Échantillonnage de la phase Vapeur ; GP : Gaz sous Pression ; M : Manomètre ; PV : Pompe à Vide ; PPS : Presse Submillétrique ; RT : Régulateur de Température ; S : Sépateur ; SP : Sonde de Platine ; TS : Tube de Saphir ; V : Vanne ; VC : Vanne de Chargement.

RÉSULTATS

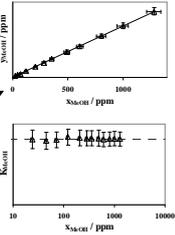
Cas du binaire Éthane-Méthanol à 297 K
Composition de méthanol : de 10 à 1 000 ppm
Condition d'application de la loi de Henry (dilution 8) :

- ❖ $F_1 P y_i = x_i H_i$

Et on observe, à température constante:

- ❖ Pression constante (4.1 MPa)
- ❖ Comportement linéaire de $y_{MeOH} = f(x_{MeOH})$
- ❖ $(K_{MeOH} = y_{MeOH}/x_{MeOH})$ constant

? $K_{MeOH} = f(T)$ seulement



DIFFICULTÉ MAJEURE : QUANTIFICATION DU MÉTHANOL

- ❖ Faibles quantités de méthanol à analyser: Nécessité de préparer des mélanges fortement dilués de composition connue.
- ❖ Le méthanol est un composé qui s'adsorbe. Nécessité de limiter et d'estimer l'adsorption.

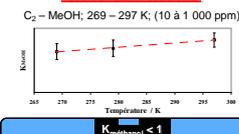
> Préparation de mélanges à faibles teneurs en méthanol dans la cellule d'équilibre, avec limitation des sites potentiels d'adsorption et des volumes morts.

> Détermination des ratios des facteurs de réponse des détecteurs chromatographiques des différents composés par analyse de mélanges étalons (Raal and Mühlbauer, « Phase Equilibria: Measurement and computation », éd. Taylor & Francis, 1997, p.105-109).

ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE PARTAGE DU MÉTHANOL DANS LES CONDITIONS OPÉRATOIRES EN SORTIE DE DÉSÉTHANEUR ET DE DÉPROPANEUR

ÉTHANE - MÉTHANOL

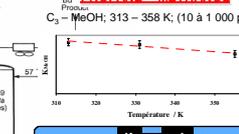
$C_2 - MeOH$; 269 - 297 K; (10 à 1 000 ppm)



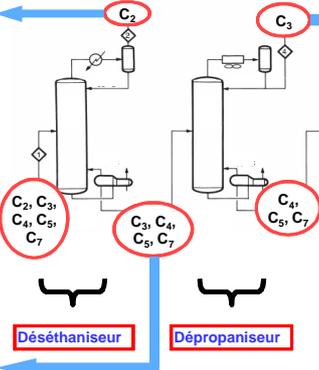
$K_{MeOH} < 1$
avec la température

PROPANE - MÉTHANOL

$C_3 - MeOH$; 313 - 358 K; (10 à 1 000 ppm)



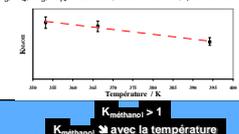
$K_{MeOH} > 1$
avec la température



Déséthaneur Dépropaneur

[PROPANE (0.66), n-BUTANE (0.18), n-PENTANE (0.12), n-HEPTANE (0.04)] - MÉTHANOL

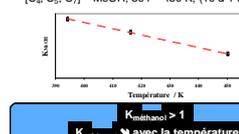
$[C_3, C_4, C_5, C_7] - MeOH$; 353 - 394 K; (10 à 1 000 ppm)



$K_{MeOH} > 1$
avec la température

[n-BUTANE (0.52), n-PENTANE (0.35), n-HEPTANE (0.13)] - MÉTHANOL

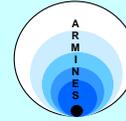
$[C_4, C_5, C_7] - MeOH$; 394 - 450 K; (10 à 1 000 ppm)



$K_{MeOH} > 1$
avec la température

ENSM/CEP/TEP, CNRS FRE 2861, Membre de ParisTech - 35, rue Saint Honoré, 77305 Fontainebleau
SFGP 2007: poster n 206

Xavier Courtial, Christophe Coquelet, Dominique Richon, *Etude de la distribution du méthanol dans les unités de distillation du gaz naturel*. Poster : 11^{ème} congrès de la SFGP, Saint-Etienne, 9-11 Septembre 2007.



THERMODYNAMICS 2007

**Methanol Distribution in Natural Gas Fractionator
De-Ethanizer and De-Propanizer units**

Xavier COURTIAL, Christophe Coquelet, Dominique RICHON

Centre Énergétique et Procédés
Laboratoire de Thermodynamique et des Équilibres entre Phases

mail: xavier.courtial@ensmp.fr

27/09/07

Xavier Courtial, Christophe Coquelet, Dominique Richon, *Methanol distribution in natural gas fractionator*. Communication orale : Thermodynamics 2007, Rueil-Malmaison, 26-28 September 2007.



Methanol Distribution (as a contaminant) in Fractionation Products and Freeze Out Boundaries

GPA PROJECT 052

**Principal Investigator: Xavier Courtial
Christophe Coquelet
Dominique Richon**

Coordinator: Gerhard Lauer mann



GPA Conference
March, 01- 2008

1



Xavier Courtial, Christophe Coquelet , Dominique Richon, *Methanol Distribution (as a contaminant) in Fractionation Products and Freeze Out Boundaries*. Communication orale : GPA Technical Section, Grapevine (TX), 1-2 March 2008.

Ainsi que la participation à la réalisation de la communication suivante :

Xavier Courtial, Chien-Bin Soo, Christophe Coquelet, Patrice Paricaud, Deresh Ramjugernath, Dominique Richon, *Phase diagram of methanol and alkane binary systems in the field of natural gas fractionators: experimental work and modeling*. Communication orale: AIChE annual meeting, Philadelphia, 20th November 2008.

AIV.2) Publications

Christophe Coquelet, Alain Valtz, Xavier Courtial, Dominique Richon, *Volumetric properties of the water + 3-(dimethylamino) propylamine (DMAPA) mixture at atmospheric pressure from 283.15 to 353.15 K*, Thermochemica Acta, Volume 448, Issue 1, 1 September 2006, Pages 47-51.

Xavier Courtial, Jeffy Chien-Bin Soo, Christophe Coquelet, Patrice Paricaud, Deresh Ramjugernath, Dominique Richon, *Vapor-liquid equilibrium in the n-butane + methanol system, measurement and modeling from 323.2 to 443.2 K*, Fluid Phase Equilibria, Volume 277, Issue 2, 25 March 2009, Pages 152-161.