



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Department de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Réf. :/2020

Présenté et soutenu par :
SALEM Mohamed Aymen

Le : jeudi 24 septembre 2020

Modélisation à Thermodynamique Continue

Jury :

Dr.	<i>LAIADI Djemoui</i>	MCB	Université de Biskra	Président
Dr.	<i>MERZOUGUI Abdelkrim</i>	MCA	Université de Biskra	Examineur
Pr.	<i>HASSEINE Abdelmalek</i>	Pr	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2019 - 2020

DEDICACE

Je dédie ce travail

A mon cher père lui je tant adoré.

A ma chère mère qui a tout soufferte.

A mes soeurs : Asma, Oumaima, Khadija

A mes frères : Walid, Oussama, Waile

A toute la Famille SALEM

A mes amis : Omar, Malek, Abderrahmane

A tous les étudiants de ma promotion

A tous mes enseignants

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment

Remerciements

Nous remercions en premier lieu, Allah de nous avoir donné la volonté, la santé et le courage pour mener à bien ce travail.

*La première personne que je voudrais remercier est mon encadrant **Mr. HASSEINE Abdelmalek**, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.*

*Je voudrais aussi remercier tous les membres de jury, Monsieur **LAIADI Djemoui** et Monsieur **MERZOUGUI Abdelkarim** nos enseignant à la graduation, pour accepter de juger ce modeste travail.*

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

ملخص

تم تقديم بناء متماسك لـ "الديناميكا الحرارية المستمرة". تنطبق على جميع المخاليط التي تحتوي على عدد كبير من الأنواع الكيميائية المتشابهة جدًا. بدلاً من تحديد المكونات بواسطة مؤشر غير مستمر، يتم استخدام متغير تحديد مستمر مثل درجة حرارة نقطة الغليان. هذا يسمح بالتمايز أو التكامل أو تطوير سلسلة طاقة فيما يتعلق بهذا المتغير. هذه العمليات مستحيلة بالنسبة لمؤشر غير مستمر. في هذا العمل، قمنا بحساب اللحظات بثلاث طرق: نظرية اللحظات وخوارزمية جوردون وخوارزمية ويلر. المقارنة بين خوارزمية جوردون وويلر واختيار الأكثر دقة وأقرب إلى اللحظة النظرية

Abstract

A coherent construction of "continuous thermodynamics" is introduced. It applies to all mixtures containing a large number of very similar chemical species. Instead of identifying ingredients by a non-continuous indicator, a continuous identification variable such as the boiling point temperature is used. This makes it possible to differentiate, integrate or develop an energy chain in relation to this variable, a process that is impossible for a non-continuous index. In this work, we have calculated the moments in three ways: the theory of moments, Gordon's algorithm and Wheeler's algorithm. The comparison between Gordon and Wheeler's algorithm and the choice of the most precise and closest to the theoretical moment

Résumé

Une construction cohérente de «thermodynamique continue» est introduite. Elle s'applique à tous les mélanges contenant un grand nombre d'espèces chimiques très similaires. Au lieu d'identifier les ingrédients par un indicateur non continu, une variable d'identification continue telle que la température du point d'ébullition est utilisée. Cela permet de différencier, d'intégrer ou de développer une chaîne énergétique par rapport à cette variable, processus impossibles pour un indice non continu. Dans ce travail, nous avons calculé les moments de trois manières: la théorie des moments, l'algorithme de Gordon et l'algorithme de Wheeler. La comparaison entre l'algorithme de Gordon et Wheeler et le choix du plus précis et le plus proche du moment théorique

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAU

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....1

Chapitre I : Les équations d'état

I. INTRODUCTION.....3

II. EQUATION D'ETAT.....3

Chapitre II : Modèles Thermodynamiques pour le calcul du flash

I. LES MODELES THERMODYNAMIQUE.....5

I.1. Fugacité, coefficient de fugacité et coefficient d'activité dans les équilibres liquides-vapeur5

I.1.1. Fugacité pour les gaz parfaits5

I.1.2. Fugacité et coefficient de fugacité en phase vapeur réelle.....6

I.1.3. Fugacité, coefficient de fugacité et coefficient d'activité pour les solutions idéales.....9

I.1.4. Fugacité, coefficient de fugacité et coefficient d'activités en solutions réelles.....9

I.1.5. Calcul du coefficient d'activité γ_i 11

I.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges avec les équations d'état.....12

I.2.1. Variables indépendantes pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.....12

I.2.2. Méthodes de calculs.....	16
I.2.2.1. Pour les solutions idéales en équilibre avec des gaz parfaits (loi de Raoult).....	16
I.2.2.2. Pour les solutions Réelles	23

Chapitre III : Les équations des modèles en thermodynamiques continue

I. LA QUADRATURE DE GORDON.....	34
Annexe A	35
II. CALCULS A THERMODYNAMIQUE CONTINUE UTILISANT LA QUADRATURE DE GORDON.....	37
III. CALCUL FLASH ISOTHERM.....	39
IV. L'ALGOTITHME DE WHEELER.....	41

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSION

I. RESULTATS ET DISCUSSION.....	43
<i>CONCLUSIONS GÉNÉRALE</i>	46
<i>NOTATION</i>	47
<i>RÉFÉRENCES</i>	49

LISTE DES FIGURES

Figure II-1 : Organigramme pour le calcul de la Température d'ébullition des solutions idéales.....	18
Figure II-2 : Organigramme pour le calcul de la Température de Rosée des solutions idéales.....	19
Figure II-3 : schéma représentant une opération flash.....	20
Figure II-4 : Organigramme du calcul flash pour les solutions idéales.....	22
Figure II-5 : Organigramme du calcul de la Température d'ébullition par la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles.....	24
Figure II-6 : Organigramme du calcul de la Température d'ébullition par la méthode $\gamma - \varphi$ pour les solutions réelles.....	25
Figure II-7 : Organigramme du calcul de la Pression d'ébullition par la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles.....	26
Figure II-8 : Organigramme du calcul de la Pression d'ébullition par la méthode $\gamma - \varphi$ pour les solutions réelles.....	27
Figure II-9 : Organigramme du calcul de la Température de Rosée par la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles.....	28
Figure II-10 : Organigramme du calcul de la Température de Rosée par la méthode $\gamma - \varphi$ pour les solutions réelles.....	29
Figure II-11 : Organigramme du calcul de la Pression de Rosée par la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles.....	30
Figure II-12 : Organigramme du calcul de la Pression de Rosée par la méthode $\gamma - \varphi$ pour les solutions réelles.....	31
Figure II-13 : Organigramme du calcul Flash isotherme avec la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles.....	32
Figure II-14 : Organigramme du calcul Flash isotherme avec la méthode $\gamma - \varphi$ pour les solutions réelles.....	33
Figure IV-1 : Courbes pour flash basées sur l'aspect théorique, Algorithme de Gordon et l'algorithme de Wheeler.....	44

LISTE DES TABLEAU

<i>Tableau II-1 : Les problèmes usuels d'équilibre liquide-vapeur.....</i>	15
<i>Tableau IV-1 : Comparaison entre les moments exacts et moments obtenus avec les algorithmes de Gordon et de Wheeler Pour $N_p = 6$.....</i>	45

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Pour certains mélanges multi composants, où une analyse chimique détaillée n'est pas possible, la composition du mélange peut être décrite par une fonction de distribution continue de certaines propriétés macroscopiques pratiques telles que le point d'ébullition normal ou le poids moléculaire. Pour atteindre une description quantitative des équilibres de phases pour de tels mélanges, certains travaux ont développé des procédures thermodynamiques pour les systèmes continus; cette procédure est appelée Thermodynamique Continue. Pour illustrer, cette procédure est utilisée pour calculer les points de rosée pour les mélanges de gaz naturel, la perte de solvant dans un absorbeur haute pression et les équilibres de phase liquide-liquide dans un processus de fractionnement de polymère. La Thermodynamique Continue fournit une méthode rationnelle pour calculer les équilibres de phase pour les mélanges où l'analyse chimique complète n'est pas disponible mais où la composition peut être donnée par une description statistique. Bien que la thermodynamique continue ne soit que la limite logique de la méthode bien connue des pseudo-composants, elle est plus efficace que cette méthode car elle est moins arbitraire et nécessite souvent moins de temps de calcul [Cotterman 1984].

Une nouvelle méthode de caractérisation de pseudo-composants a été développée par [Lage]. Elle est basée sur une règle de quadrature gaussienne dont la fonction pondérale est la distribution des fractions molaires du mélange complexe. En raison de sa précision, cette quadrature s'est avérée plus adéquate que les règles de quadrature gaussiennes conventionnelles pour obtenir des approximations polynomiales de toute fonction de distribution de fraction molaire et pour calculer toute propriété du mélange correspondant. Une nouvelle méthode a été proposée pour la solution des flashes thermodynamiques continus et des opérations de mélange. Elle peut être appliquée à des distributions de fractions molaires continues ou discrètes et elle est adaptative dans le sens où la caractérisation des pseudo-composants évolue en fonction des changements de composition. Elle s'est avérée plus précise que la méthode de discrétisation en quadrature gaussienne conventionnelle. S'appuyant sur la conservation des moments des distributions, on peut l'appeler la méthode des moments en quadrature (QMOM) pour la thermodynamique continue [Lage]. [1]

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Après quelques contributions importantes à des applications potentielles par Lage (2006), notre objectif ici est d'appliquer l'algorithme de Wheeler pour la Thermodynamique Continue impliquant des équilibres de phase du point de vue de la science appliquée et d'illustrer certaines utilisations possibles pour la conception de processus chimiques.

CHAPITRE I
Les Equation d'état

I- INTRODUCTION

Il y'a tant des modèles thermodynamiques couramment utilisés dans les simulateurs de procédés chimiques qu'il serait indispensable de les couvrir avec détail. C'est pourquoi notre discussion au début de l'exposé se concentrera sur quelques modèles représentant les équilibres liquide-vapeur. Néanmoins, les étudiants travaillant sur les procédés d'ingénierie vont souvent faire face au choix du modèle thermodynamique le plus approprié, et ce modèle ne sera pas forcément parmi ceux qu'on va traiter avec détail. Heureusement, la différence qui persiste entre un grand nombre de modèles et ceux qu'on va aborder est généralement assez petite.

Les étudiants voulant devenir par la suite des experts en simulation des procédés chimiques devront être extrêmement intéressés par les articles récents examinant la sélection des modèles thermodynamiques. Schad (1998) [2] et Carlson (1996) [3] contiennent quelques exemples significatifs et citent plusieurs articles appropriés. Le point commun entre ces articles est l'accent sur des applications précises des principes de la thermodynamique. Il serait intéressant de voir le grand nombre d'exemples dans lesquels des applications pratiques d'ingénierie sont profondément affectés par les fondements de la thermodynamique.

II- EQUATIONS D'ETAT

Il existe un grand nombre d'équations d'état parmi lesquels ceux qu'on va traiter avec détail comme Peng-Robinson [4] et bien d'autres aussi comme Redlich-Kwong (1949) [5], Soave-Redlich- Kwong ou SRK (1972) [6], Lee-Kesler (1975) [7] et sa forme populaire étendue pour les mélanges, Lee-Kesler-Plocker (1978), ESD (Elliott, et al,1990 [8]) ou encore l'équation de SAFT (Chapman et al., 1990 [9]). Une variation légère sur l'équation de Soave introduite par l'équation d'API (Graboski et Daubert, 1978 [10]) modifiant seulement l'expression de (κ) en fonction du facteur acentrique en vue d'obtenir une légère amélioration sur les valeurs de pression de vapeur pour les hydrocarbures. On retrouve aussi une mise en œuvre spécifique de l'équation de Viriel représentée par la méthode de Hayden-O'Connell (1975) [11] .Les équations de Soave, Peng-Robinson, Lee-Kesler-Plocker, et celle d'API sont similaires dans leur prédiction du comportement des équilibres liquide-vapeur des mélanges d'hydrocarbures. Avec une précision avoisinant les ~5% dans la corrélation du point d'évaporation (Bubble point) des Hydrocarbures et des gazes (CO, CO₂, N₂, H₂S) et aux alentours de 15% pour les prédictions basées sur l'estimation des paramètres d'interaction. L'équation de Lee-Kesler- Plocker pourrait être légèrement plus précise pour l'enthalpie et la densité de quelques mélanges d'Hydrocarbures. Les équations cubiques

quand a elles ont un certain avantage dans la convergence pour les équilibres liquide-vapeur près des points critiques et leur simplicité leur donne une certaine popularité de choix dans l'adaptation avec les règles semi empiriques du mélange (mixing-rules) et ceci dans le but d'accorder un ajustement précis à la thermodynamique de certain systèmes spécifiques représentant un intérêt. Dans tout les cas le meilleur choix Parmi ces derniers est généralement celui pour lequel les paramètres d'interactions binaires vont être déterminés avec la meilleure fiabilité. (La reproduction exacte de la plupart des données expérimentales dans les conditions représentant un intérêt spécifique est réussite).

Le rôle principale des équations d'état est celui de la prédiction de propriétés thermodynamique a n'importe quel conditions de pression et température y'compris la région critique. Mais le désavantage est que ces équations ont tendance à être inexactes pour les liaisons hydrogène des mélanges. L'importance de ce désavantage diminue avec le développement des équations d'état pour les liaisons hydrogènes (comme SAFT et ESD), bien qu'il ne soit pas encore clair si ces équations remplaceront les équations d'état cubiques.[12]

CHAPITRE II
Modèles
Thermodynamiques
pour le calcul du flash

I- LE MODELE THERMODYNAMIQUE

Le calcul des équilibres de phase des systèmes à constituants multiples est basé sur le concept de potentiel chimique du à J.W.Gibbs [13] .il démontra qu'à l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant sont, comme la température et la pression, égaux dans toutes les phases en présence. L'intérêt du potentiel chimique est qu'on sait, pour chaque phase, relier ses variations à celles de variables mesurables expérimentalement. On utilise pratiquement une autre grandeur dérivée du potentiel chimique et introduite par G.N.Lewis : la fugacité qui exprime la tendance d'un soluté à s'échapper de la solution, mais qui tout gardant les mêmes propriétés fondamentales que le potentiel chimique a l'avantage d'avoir la dimension d'une pression et d'être, pour les corps purs sous pression modérée, voisine de la pression en phase vapeur et de la tension de vapeur en phase liquide. Les conditions d'équilibre entre deux phases s'écrivent :

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad \text{II-1}$$

Où $f_i^{(j)}$ désigne la fugacité du constituant i dans la phase j .[14]

On sait relier les fugacités aux propriétés mesurables des phases en équilibre. Les manières de calculer les fugacités aux propriétés mesurables des phases en équilibre. Les manières de calculer les fugacités seront différentes pour les phases liquides et vapeurs.

I.1. Fugacité, coefficient de fugacité et coefficient d'activité dans les équilibres liquides-vapeur

I.1.1. Fugacité pour les gaz parfaits

La fugacité d'un gaz au sein d'un mélange gazeux parfait est tout simplement sa pression partielle:

$$\hat{f}_i^{ig} = y_i P \quad \text{II-2}$$

Et si ce dernier est pur la fugacité ne serait que la pression totale : [15]

$$f_{ipure}^{ig} = P \quad \text{II-3}$$

I.1.2. Fugacité et coefficient de fugacité en phase vapeur réelle

Pour un gaz réel pure on modifie l'expression précédente (II-2), et ceci en introduisant un facteur correctif φ_i appelé coefficient de fugacité :

$$f_i = \varphi_i P \quad \text{II-4}$$

La thermodynamique fournit l'expression suivante pour le calcul du coefficient de fugacité.

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad \text{II-5}$$

Avec :

\bar{v}_i Le volume molaire du composé i

Et comme le facteur de compressibilité Z est défini par la relation :

$$Z = P \bar{v}_i / RT \quad \text{II-6}$$

On pourrait substituer cette dernière relation dans (II-5) et on obtient:

$$\ln \varphi_i = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad \text{II-7}$$

La thermodynamique fournit aussi une intégrale analogue à celle de (II-6) pour les expressions $Z = f(T, V)$:

$$\ln \varphi_i = \int_0^\rho (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} + (Z - 1) - \ln Z \quad \text{II-8}$$

Avec :

ρ : La densité molaire ($\rho = 1 / \bar{v}_i$)

L'expression du facteur de compressibilité dépend essentiellement de l'équation d'état choisie.

Dans notre exposé on se contente de l'équation de Peng-Robinson :

$$P = \frac{RT}{\bar{v}_i - b} = \frac{a}{\bar{v}_i^2 + 2b\bar{v}_i - b^2} \quad \text{II-9}$$

Avec :

$$\begin{cases} k = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26993\omega^2 \\ a = 0.45723553 \frac{R^2 T^2}{P_c} \left(1 + k(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \\ b = 0.07779607 R \frac{T_c}{P_c} \end{cases} \quad \text{II-10}$$

Si on met $\rho = 1/\bar{v}_i$, l'équation (II-8) devient alors :

$$P = \frac{RT\rho}{1 - b\rho} - \frac{a\rho^2}{1 + 2b\rho - b^2\rho^2} \quad \text{II-11}$$

Ou encore en utilisant le facteur de compressibilité :

$$Z = \frac{1}{1 - b\rho} - \frac{a\rho^2 / RT}{1 + 2b\rho - b^2\rho^2} \quad \text{II-12}$$

Si on met:

$$b\rho = B / Z$$

$$B = bP / RT$$

$$Z = P / \rho RT$$

$$A = a\rho / R^2 T^2$$

L'expression du facteur de compressibilité devient :

$$Z = \frac{1}{(1 - B/Z)} - \frac{A}{B} \frac{B/Z}{1 + 2B/Z - (B/Z)^2} \quad \text{II-13}$$

Le calcul de l'intégrale (II-7) en utilisant l'expression (II-11) ($Z = f(\rho)$) donne :

$$\ln \varphi_i = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B\sqrt{8}} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad \text{II-14}$$

Pour un constituant pur on se sert pour le calcul de la fugacité en phase vapeur de la relation suivante :

$$f_i = \varphi_i^{sat} P_i^{sat}$$

Avec :

φ_i^{sat} Le coefficient de fugacité de la vapeur saturée du composé pur i

P_i^{sat} La pression de vapeur saturante du composé i

Pour des pressions raisonnablement basses on peut écrire :

$$\varphi_i^{sat} = \varphi_i$$

Donc :

$$\ln \varphi_i^{sat} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B\sqrt{8}} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B}{Z + (1 - \sqrt{2})B} \right) \quad \text{II-15}$$

Pour un mélange gazeux on se sert pour le calcul de la fugacité en phase vapeur \hat{f}_i^v du coefficient de fugacité $\hat{\varphi}_i^v$ qui est défini par l'équation :

$$\hat{\varphi}_i^v(T, P, y_i) = \frac{\hat{f}_i^v(T, P, y_i)}{Py_i} \quad \text{II-16}$$

Où y_j est la fraction molaire du constituant i en phase vapeur et P la pression.

Pour le calcul de $\hat{\varphi}_i^v$ on utilise une équation analogue à (II-12) avec les règles des mélanges dans la phase gazeuse pour les équations d'état cubiques :

$$A^V = \sum_i \sum_j y_i y_j A_{ij} \text{ et } B^V = \sum_i y_i B_i ; \text{ tel que : } A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij})$$

$$\ln \hat{\varphi}_i^v = Z - 1 - \ln(Z - B^V) - \frac{A^V}{B^V \sqrt{8}} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2})B^V}{Z + (1 - \sqrt{2})B^V} \right) \quad \text{II-17}$$

Avec Z la solution de l'équation cubique adimensionnelle de Peng-Robinson (II-12) obtenue après réarrangement :

$$Z^3 - (1 - B^V)Z^2 + (A^V - 3B^{V2} - 2B^V)Z - (A^V B^V - B^{V2} - B^{V3}) = 0 \quad \text{II-18}$$

I.1.3. Fugacité, coefficient de fugacité et coefficient d'activité pour les solutions idéales

Pour les solutions ayant un comportement idéal (à basses pressions) la fugacité du constituant i

s'écrit :

$$\hat{f}_i^{ig} = x_i f_i^0 \quad \text{II-19}$$

Tel que f_i^0 : est la fugacité du constituant pur à l'état gazeux

Pour les basses pressions on prend : $f_i^0 = p_i^{sat}$

I.1.4. Fugacité, coefficient de fugacité et coefficient d'activités en solutions réelles

Pour le calcul des fugacités en phase liquide, on peut utiliser deux méthodes :

1. la méthode basée sur les coefficients d'activité

Pour cette méthode, on utilise des coefficients d'activité. Qui sont définis comme le rapport de la fugacité du constituant i dans le mélange sur le produit de la fraction molaire x_i du constituant i dans le mélange par sa fugacité de référence dans un état standard bien défini. Cet état de référence est généralement l'état pur (à $P = p_i^{sat}$) [14]

$$\hat{f}_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*} \exp \int_{P_i^{sat}}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \quad \text{II-20}$$

Ou :

\hat{f}_i^L : est la fugacité du constituant i dans le mélange liquide à la pression P ;

f_i^{L*} : est la fugacité de constituant i dans le mélange liquide ramenée à la pression de saturation ;

\bar{v}_i^L : est le volume molaire partiel dans le mélange liquide du constituant i .

Pour calculer le terme correctif de pression, on utilise pour l'équation d'état du mélange liquide :

$$V = \sum N_i v_i^{0L}(T) \quad \text{II-21}$$

Où v_i^{0L} , le volume molaire du constituant i liquide à saturation est une donnée qu'on trouve facilement dans la littérature. Le choix de cette équation d'état se justifie parce que le volume d'un mélange liquide dépend très peu de la pression et que le changement de volume par mélange est très faible.

En appliquant l'équation d'état (II-20), l'équation (II-21) devient :

$$\hat{f}_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp\left(\frac{v_i^{0L}(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad \text{II-22}$$

Le coefficient d'activité indépendant de la pression $\gamma_i(T, x_i)$ du constituant i dans le mélange, est défini par :

$$\gamma_i(T, x_i) = \frac{f_i^{L*}(T, x_i)}{x_i f_i^L(T)} \quad \text{II-23}$$

Où f_i^L est la fugacité de référence ramenée à pression de saturation (P_i^{sat}) du constituant i à l'état pur tel que :

$$f_i^L(T) = \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^{0L}(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad \text{II-24}$$

Cette relation s'appelle encore "Poyting Correction"

On obtient finalement l'expression de la fugacité telle qu'elle est défini ici :

$$\hat{f}_i^L(T, P, x_i) = x_i \gamma_i(T, x_i) \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^{0L}(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad \text{II-25}$$

2. la méthode basée sur le coefficient de fugacité en phase liquide $\hat{\phi}_i^L$

Dans cette méthode on utilise le coefficient de fugacité phase liquide $\hat{\phi}_i^L$ défini par une relation analogue à (II-12) avec les règles des mélanges en phase liquide adaptées pour les équations cubiques :

$$A^L = \sum_i \sum_j x_i x_j A_{ij} \text{ et } B^L = \sum_i x_i B_i; \text{ tel que : } A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} (1 - k_{ij})$$

$$\ln \hat{\phi}_i^L = Z - 1 - \ln(Z - B^L) - \frac{A^L}{B^L \sqrt{8}} \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) B^L}{Z + (1 - \sqrt{2}) B^L} \right) \quad \text{II-26}$$

Et dans ce cas:
$$\hat{f}_i^L = \hat{\phi}_i^L x_i P \quad \text{II-27}$$

I.1.5. Calcul du coefficient d'activité γ_i

Le coefficient d'activité pourrait être calculé à partir des corrélations généralisées ou modèles empiriques parmi lesquelles :

- L'équation de van laar.
- L'équation de Wilson.
- L'équation d'NRTL
- Le modèle UNIQUAC (Universal quasi chemical model)

Dans cet mémoire on se contentera de présenter la méthode de Wilson dans laquelle l'expression de (γ_k) du $k^{ième}$ constituant dans un mélange de n composés est :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{kj} \right) - \sum_j \left(\frac{x_j \Lambda_{jk}}{\sum_i x_i \Lambda_{ji}} \right) \quad \text{II-28}$$

Les paramètres Λ_{ij} sont donnée par :

$$\Lambda_{ji} = \frac{V_j}{V_i} \exp \left(\frac{-a_{ij}}{RT} \right)$$

Ou V_i et V_j sont les volumes molaires des espèces i et j à la température T et a_{ij} sont des constantes indépendantes de la composition et de la température. $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$ [14]

I.2. Calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges avec les équations d'état

Le calcul des équilibres liquide-vapeur est très souvent utilisé par les ingénieurs pour l'étude des séparations industrielles. Les applications les plus courantes sont les calculs des points d'ébullition, de rosée et de vaporisation partielle de mélanges dans diverses conditions. Le calcul des distillations est basé sur celui des équilibres liquide-vapeur. Les modèles développés aux paragraphes précédents permettent la prédiction des équilibres liquide-vapeur à pression modérée des systèmes à multiples constituants.

I.2.1. Variables indépendantes pour le calcul des équilibres liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange, dont sont fixés les nombres de moles N_i^T de chacun des n constituants, est caractérisé complètement par $2n + 2$ variables : les nombres de moles de chaque constituant dans la phase liquide N_i^L , dans la phase vapeur N_i^V , la température et la pression. N_i^V , N_i^L et N_i^T sont reliés par les équations de bilan :

$$N_i^T = N_i^L + N_i^V \quad i = 1 \dots n \tag{II-29}$$

L'équilibre dynamique impose n relations d'égalité des fugacités f_i de chaque constituant dans les deux phases :

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^V \quad i = 1, \dots, n \tag{II-30}$$

Il reste donc deux variables indépendantes dont on peut fixer les valeurs. Avant de les préciser, on va transformer les équations précédentes en introduisant les fractions molaires en phase vapeur, y_i , et liquide x_i , les constantes d'équilibre K_i et le nombre total de moles en phase vapeur N^V et liquide N^L :

$$N^T = \sum_{i=1}^n N_i^T \tag{II-31}$$

$$N^V = \sum_{i=1}^n N_i^V \tag{II-32}$$

$$N^L = \sum_{i=1}^n N_i^L \tag{II-33}$$

$$y_i = N_i^V / N^V \tag{II-34}$$

$$x_i = N_i^L / N^L \quad \text{II-35}$$

$$K_i = y_i / x_i \quad \text{II-36}$$

D'après les relations des paragraphes précédents, les équations d'équilibres peuvent s'écrire sous différentes formes :

- Pour les solutions idéales :

$$\hat{f}_i^V = y_i f_i^V, \hat{f}_i^L = x_i f_i^L \quad \text{II-37}$$

Dans ce cas le critère d'équilibre s'écrit :

$$y_i f_i^V = x_i f_i^L \quad \text{II-38}$$

Et puisque : $f_i^V = \varphi_i^V P$ et $f_i^L = \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^{0L}(P - P_i^{sat})}{RT}\right)$ II-39

Donc : $y_i \varphi_i^V P = x_i \varphi_i^{sat} P_i^{sat} \exp\left(\frac{v_i^{0L}(P - P_i^{sat})}{RT}\right)$ II-40

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{sat}}{P} \left(\frac{\varphi_i^{sat} \exp\left(v_i^{0L}(P - P_i^{sat}) / RT\right)}{\varphi_i^V} \right) \quad \text{II-41}$$

A basses pressions on peut mettre :

$$\frac{\varphi_i^{sat}}{\varphi_i} \approx 1. \text{ et } \exp\left(v_i^{0L}(P - P_i^{sat}) / RT\right) = 1$$

Et $K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \approx \frac{P_{c,i} 10^{\frac{7}{3}(1+\omega)} \left(1 - \frac{1}{Tr,i}\right)}{P}$ II-42

Cette relation porte le nom de *shortcut K ratio*

- Pour les solutions réelles, il y'a plusieurs méthodes pour écrire les équations d'équilibre :
 - la méthode $\gamma - \varphi$: [16]

Dans cette méthode on écrit \hat{f}_i^L en utilisant l'expression basée sur le coefficient d'activité γ_i :

$$\hat{f}_i^L = x_i \gamma_i(T, x_i) f_i^L(T) \quad \text{et} \quad \hat{f}_i^V = \hat{\varphi}_i^V y_i P \quad \text{II-43}$$

Dans ce cas le critère d'équilibre s'écrit :

$$x_i \gamma_i(T, x_i) f_i^L(T) = \hat{\varphi}_i^V y_i P \quad \text{II-44}$$

Donc :

$$K_i(P, T, x_i, y_i) = \frac{\gamma_i(T, x_i) f_i^L(T)}{\hat{\varphi}_i^V P} \quad i = 1, \dots, n \quad \text{II-45}$$

- la méthode $\varphi - \varphi$: [16]

Dans cette méthode on écrit \hat{f}_i^L en utilisant l'expression basée sur le coefficient de fugacité en phase liquide $\hat{\varphi}_i^L$:

$$\hat{f}_i^L = \hat{\varphi}_i^L x_i P \quad \text{et} \quad \hat{f}_i^V = \hat{\varphi}_i^V y_i P \quad \text{II-46}$$

Dans ce cas le critère d'équilibre s'écrit :

$$\hat{\varphi}_i^L x_i P = \hat{\varphi}_i^V y_i P \quad \text{II-47}$$

$$K_i(P, T, x_i, y_i) = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} \quad i = 1, \dots, n \quad \text{II-48}$$

Ces n équations remplacent les équations (II-30) et permettent d'obtenir les K_i en fonction des fractions molaires x_i et y_i , de la pression et de la température.

En éliminant N_i^V , N_i^L et N^L on peut écrire les équations de bilan :

$$x_i = \frac{N_i^T}{N^V (K_i - 1) + N^T} \quad i = 1, \dots, n \quad \text{II-49}$$

Pour obtenir un système équivalent au système des $2n$ équations (II-29) et (II-30) mais entre les $2n + 3$ variables x_i, y_i, P, T et N^V , il faut ajouter aux équations (II-45) et (II-49) une dernière équation de bilan tirée des équations (II-32) à (II-35) Nous avons choisi :

$$\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad \text{II-50}$$

Les deux variables indépendantes dont on peut fixer la valeur en plus des N_i^T peuvent être choisies entre la pression P , la température T ou le nombre de moles N^V ou encore toute autre propriété du mélange qu'on peut calculer dans un état d'équilibre.

Le tableau 1 ci-dessous indique les problèmes les plus usuels d'équilibre liquide-vapeur. Les deux premiers cas correspondent au problème fréquent qui consiste à chercher les pressions d'ébullition et de rosée, tandis que les deux autres correspondent aux calculs des températures de ces deux états. Le dernier cas consiste Au calcul de rapport ($\alpha = N^L / N^T$) et les compositions des deux phases lors d'une opération flash.

Grandeur à calculer	Variables indépendantes fixes	Grandeurs calculées	Critère	Convergence
Pression de bulle ou d'ébullition	$T, x_i = z_i$	P, y_i	$\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i = 1$	Plus facile
condensation ou de Rosée	$T, y_i = z_i$	P, x_i, y_i	$\sum_i x_i = \sum_i y_i / K_i = 1$	Pas male
Température d'ébullition	$P, x_i = z_i$	T, y_i	$\sum_i y_i = \sum_i K_i x_i = 1$	Difficile
Température de Rosée	$P, y_i = z_i$	T, x_i	$\sum_i x_i = \sum_i y_i / K_i = 1$	Difficile
Calcul flash	P, T, z_i	$x_i, y_i, N^L / N^T$	$\sum_i \frac{z_i(1-K_i)}{\alpha(K_i-1)+1} = 0$	Plus difficile

Tableau II-1 : Les problèmes usuels d'équilibre liquide-vapeur [20]

I.2.2. Méthodes de calculs

I.2.2.1. Pour les solutions idéales en équilibre avec des gaz parfaits (loi de Raoult)

a) Point d'ébullition, de Rosée

Pour le calcul de la *pression d'ébullition*, on a $\sum_i y_i = 1$, ou $\sum_i K_i x_i = 1$, $\sum_i \frac{P_i^{sat}}{P} x_i = 1$ et en réarrangeant on obtient la loi de Raoult :

$$P = \sum_i P_i^{sat} x_i \quad \text{II-51 [18]}$$

Dans ce cas aucune itération n'est nécessaire puisque la température et par conséquent les pressions de vapeurs saturantes, sont connues. Cette relation prévoit une pression d'ébullition linéaire dans le diagramme P - x - y : par exemple dans le cas d'un mélange binaire on a $x_2 = 1 - x_1$ donc en substituant cette dernière dans (II-51) :

$$P = x_1 P_1^{sat} + (1 - x_1) P_2^{sat} = x_1 (P_1^{sat} - P_2^{sat}) + P_2^{sat} .$$

Pour le calcul de la *pression de rosée*, on a $\sum_i x_i = 1$, ou $\sum_i \frac{y_i}{x_i} = 1$. Et après réarrangement :

$$\sum_i P \frac{y_i}{P_i^{sat}} = 1 \quad \text{II-52 [18]}$$

Cette dernière pourrait aussi être réarrangée et résolue sans itérations, puisque la pression de vapeur est fixée à une température spécifiée :

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{P_i^{sat}}} \quad \text{II-53 [18]}$$

Pour le calcul de la *Température d'ébullition*, on a $\sum_i y_i = 1$, ou $\sum_i K_i x_i = 1$. Et après réarrangement pour un mélange binaire :

$$P = \sum_i P_i^{sat} x_i$$

Afin de résoudre cette équation il est nécessaire de faire un calcul itératif sur la température (ce qui va changer P_i^{sat}) jusqu'à ce que P soit égale à la pression spécifiée.

Pour la *Température de rosée*, on écrit $\sum_i x_i = 1$, ou $\sum_i \frac{y_i}{x_i} = 1$. Et après réarrangement :

$$P = \frac{1}{\sum_i \frac{y_i}{P_i^{sat}}}$$

Et pour résoudre cette équation on doit encore procéder à l'itération sur la température (ce qui va changer P_i^{sat}) jusqu'à ce que P soit égale à la pression spécifiée. [18]

Notons aussi que pour le calcul itératif de la température on pourrait utiliser pour supposer la première valeur l'une des expressions suivantes :

$$T = \sum_i x_i T_i^{sat} \quad \text{II-54}$$

$$T = \frac{\sum_i y_i T_{r,i} T_i^{sat}}{\sum_i y_i T_{c,i}} \quad \text{II-55}$$

Les deux méthodes itératives pour le calcul des *Températures d'ébullition et de Rosée* sont présentées par les organigrammes suivants :

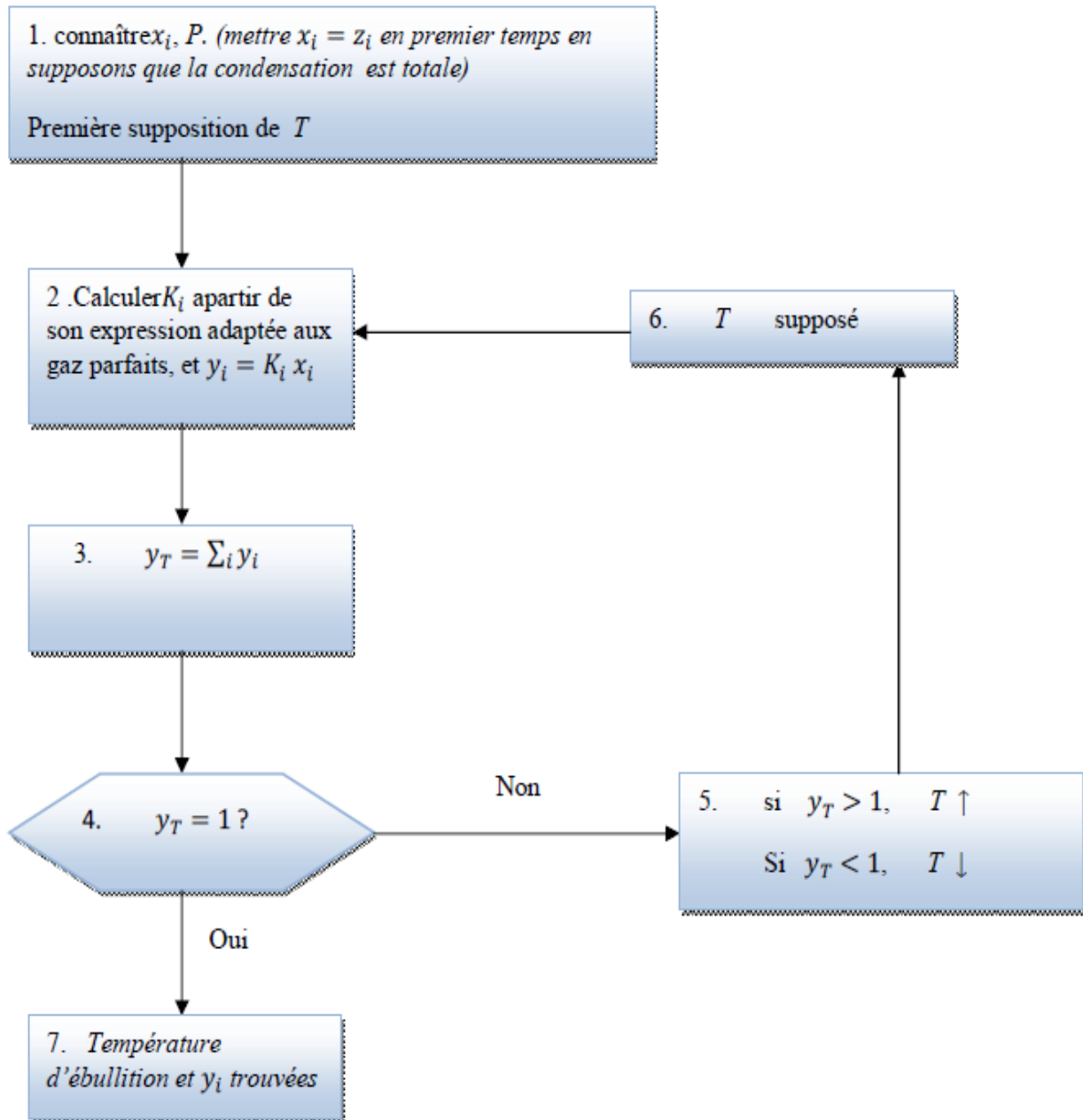


Figure II-1 : Organigramme pour le calcul de la Température d'ébullition des solutions idéales.[17]

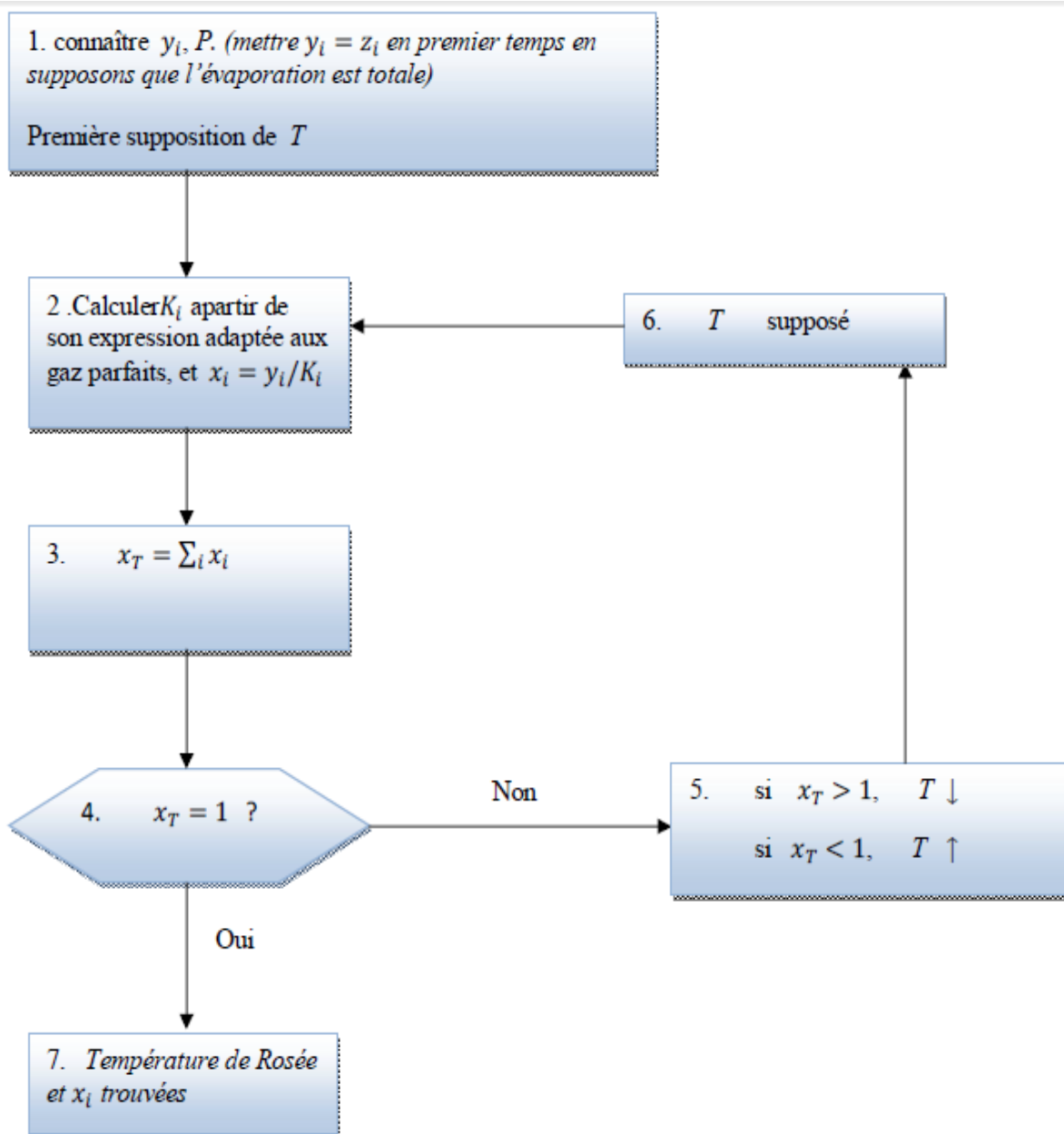


Figure II-2 : Organigramme pour le calcul de la Température de Rosée des solutions idéales.[17]

b) Calcul flash isotherme

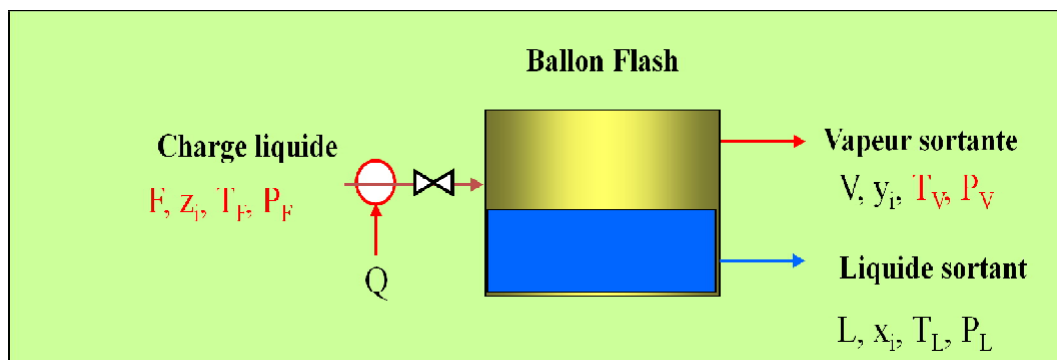


Figure II-3 : schéma représentant une opération flash

L'expression «calcul flash» est justifiée par le fait suivant : si la pression d'un mélange est supérieure à sa pression d'ébullition, une partie du mélange se vaporise rapidement (d'où le terme "flash") lorsque la pression du mélange est ramenée dans l'intervalle des pressions d'ébullition et de rosée. Un tel processus peut se dérouler en continu si un liquide est envoyé par un orifice d'étranglement dans un réservoir maintenu à la pression adéquate. Les phases liquide et vapeur qui se forment dans le réservoir sont des phases d'équilibre correspondant à une pression à une pression et température particulières, qui dépendent du processus.

Bien entendu, la valeur des x_i et y_i qui résultent d'un calcul flash doit satisfaire un critère d'équilibre exprimé par les relations (II-45) et (II-36) ; et elle doit en outre satisfaire à certaines exigences du bilan matière, qui s'établissent comme suit. Aux T et P donnés, F mole de mélange de composition z_1, z_2, \dots, z_m se partage en L mole de liquide, de composition x_1, x_2, \dots, x_m , et en V moles de vapeur, de composition y_1, y_2, \dots, y_m . Le bilan molaire global impose que :

$$F = L + V \quad \text{II-56}$$

Les bilans molaires des composants sont tels que :

$$z_i F = x_i L + y_i V \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad \text{II-57}$$

Divisons les deux membres de cette équation par F :

$$z_i = x_i \left(\frac{L}{F} \right) + y_i \left(\frac{V}{F} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad \text{II-}$$

58

Substituant V / F par $(1 - L / F)$, et utilisant $y_i = K_i x_i$ on obtient :

$$z_i = x_i \left(\frac{L}{F} + K_i \left(1 - \frac{L}{F} \right) \right) \quad i = 1, \dots, n \quad \text{II-59}$$

$$x_i = \frac{z_i}{K_i + \frac{L}{F}(1 - K_i)} \quad i = 1, \dots, n \quad \text{II-60}$$

Et comme : $y_i = K_i x_i$ on aura :

$$y_i = \frac{z_i K_i}{K_i + \frac{L}{F}(1 - K_i)} \quad i = 1, \dots, n \quad \text{II-61}$$

En réalité faire le calcul c'est résoudre l'équation suivante :

$$\sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad \text{II-62}$$

Et en utilisant les relations (I-60) et (I-61) et en posant $\alpha = \frac{L}{F}$ l'équation devient :

$$\sum_i \frac{z_i(1 - K_i)}{K_i + \alpha(1 - K_i)} = 0 \quad [19] \quad \text{II-63}$$

Cette dernière équation porte le nom de Rachford-Rice et sa résolution nous donne les x_i , y_i et

α Pour un équilibre liquide vapeur sous une température T et une pression P. [20]

La résolution de l'équation de Rachford-Rice pour les solutions idéales est représentée par le diagramme suivant :

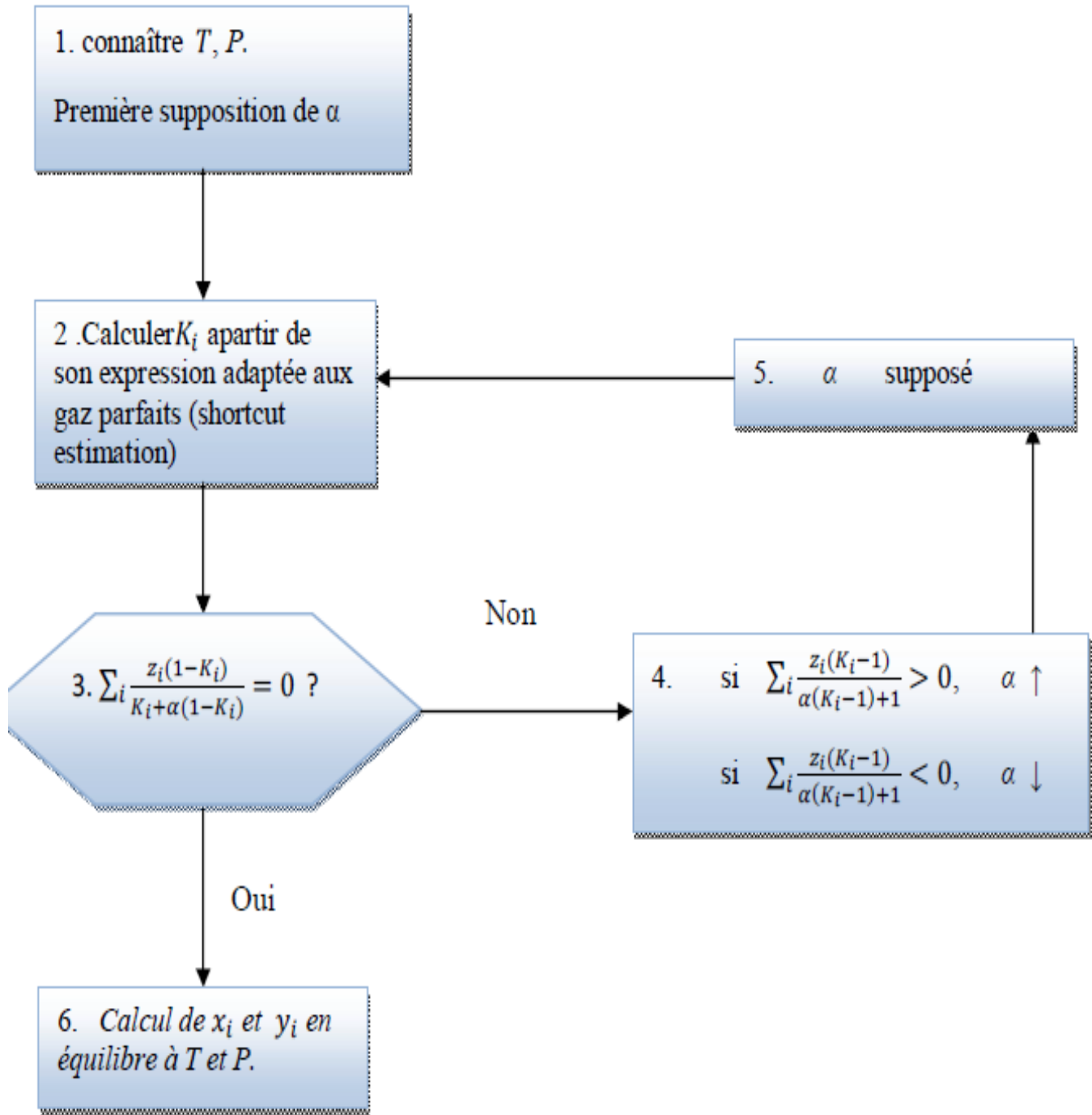


Figure II-4 : Organigramme du calcul flash pour les solutions idéales. [17]

I.2.2.2. Pour les solutions Réelles

Dans ce cas on utilisera pour le calcul les équations d'états cités plus haut, les équations cubiques présentent bien évidemment plus d'avantage dans la convergence pour les équilibres liquide-vapeur, c'est pourquoi on se concentrera dans ce qui suit sur l'utilisation de l'équation de Peng-Robinson avec les règles de mélanges cités précédemment et adaptés aux équations cubiques.

Pour le calcul des différentes grandeurs (températures ou pression d'ébullition et de rosée) ou encore le calcul flash on a deux méthodes :

- **la méthode $\varphi - \varphi$** : par les équations d'équilibre (II-47) et (II-48)

$$\hat{\varphi}_i^L x_i P = \hat{\varphi}_i^V y_i P$$

$$K_i(P, T, x_i, y_i) = \frac{\hat{\varphi}_i^L}{\hat{\varphi}_i^V} \quad i = 1, \dots, n$$

- **la méthode $\gamma - \varphi$** : caractérisée aussi par les équations d'équilibre (II-44) et (II-45)

$$x_i \gamma_i(T, x_i) f_i^L(T) = \hat{\varphi}_i^V y_i P$$

$$K_i(P, T, x_i, y_i) = \frac{\gamma_i(T, x_i) f_i^L(T)}{\hat{\varphi}_i^V P} \quad i = 1, \dots, n \quad [20]$$

a) Température d'ébullition (Bubble T)

➤ la méthode $\varphi - \varphi$: On a l'organigramme suivant :

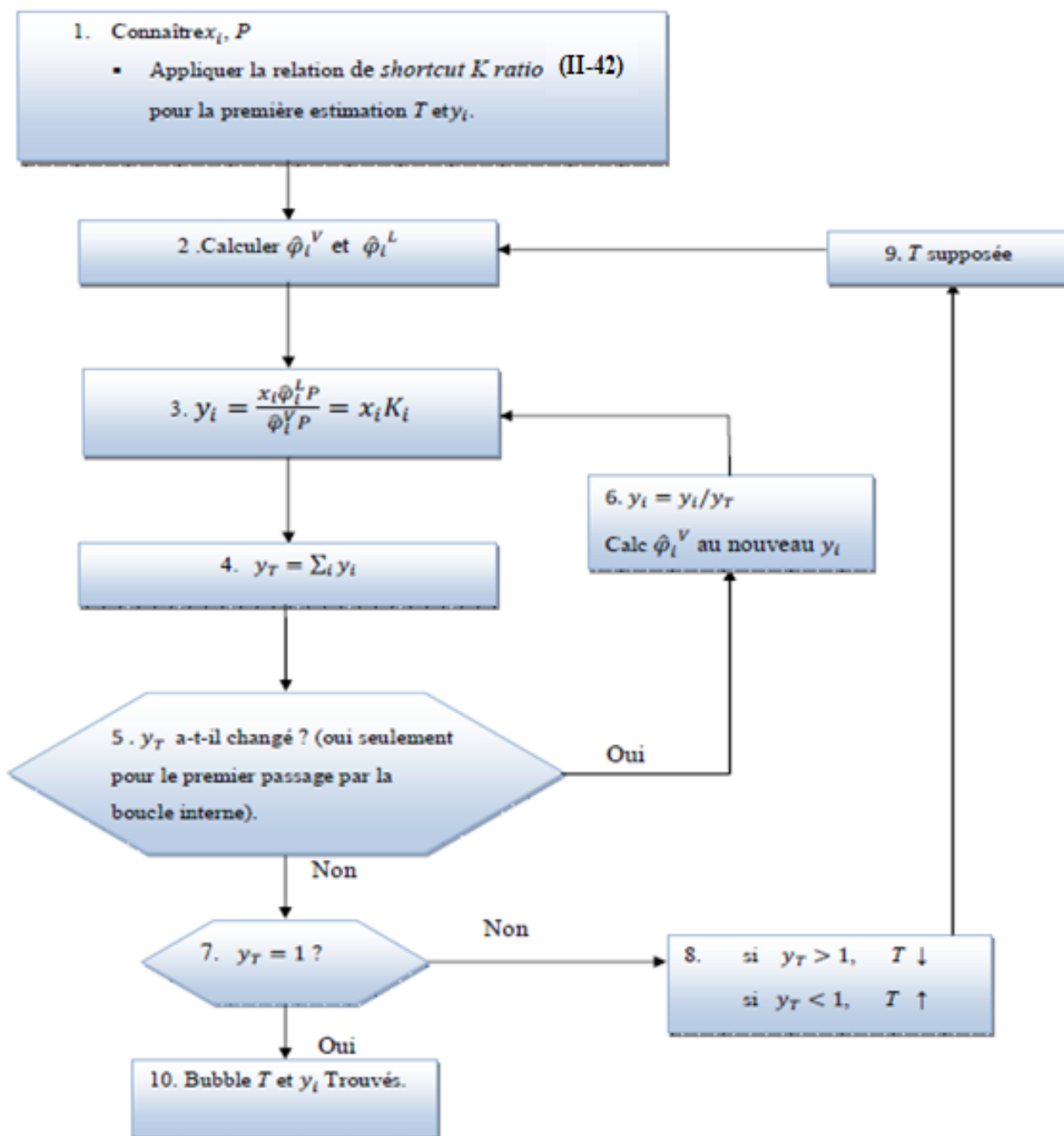


Figure II-5 : Organigramme du calcul de la Température d'ébullition par la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles. [17]

➤ la méthode $\gamma - \phi$: Pour cette méthode on a l'organigramme suivant :

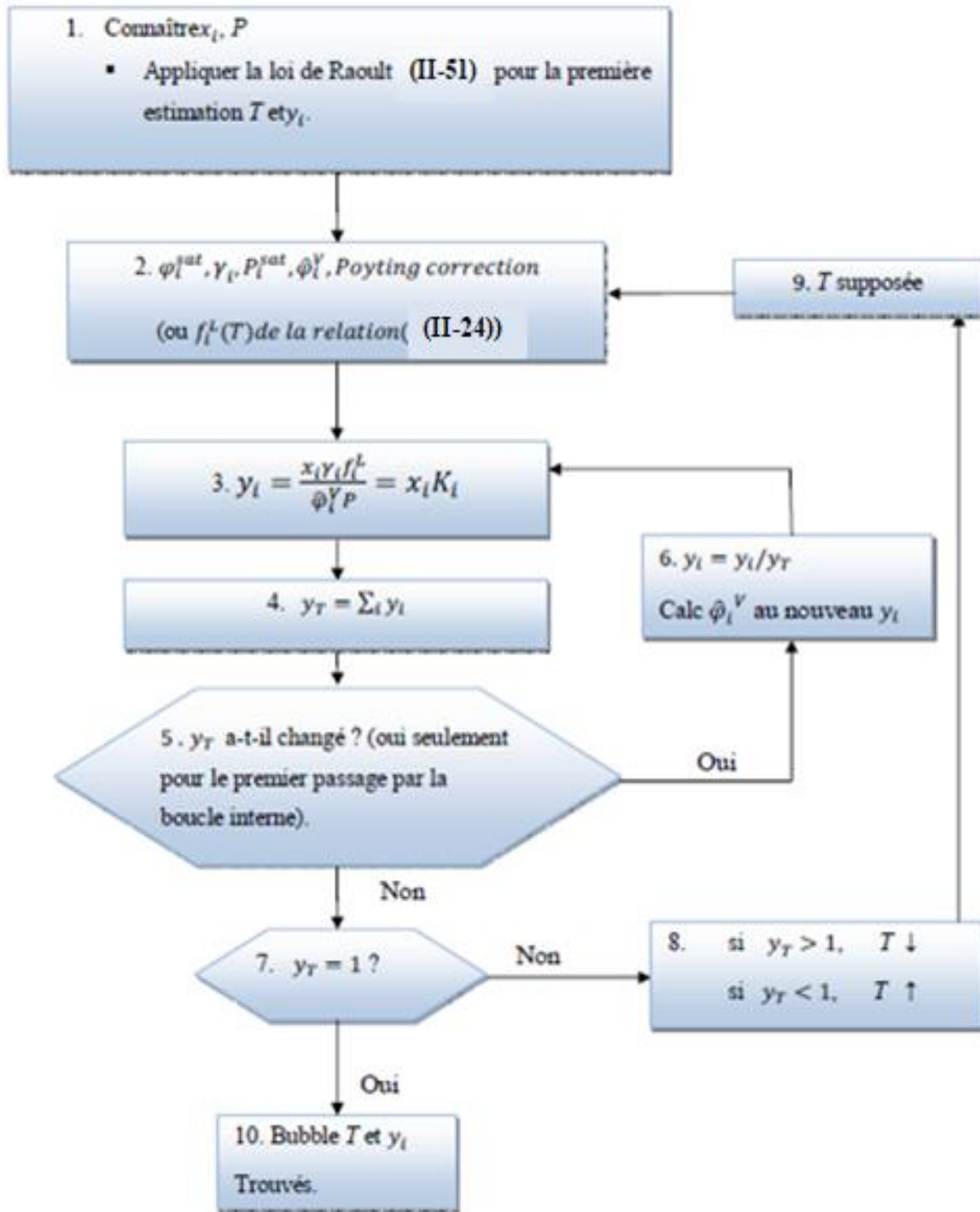


Figure II-6 : Organigramme du calcul de la Température d'ébullition par la méthode $\gamma - \phi$ pour les solutions réelles. [17]

b) Pression d'ébullition (Bubble P)

➤ la méthode $\varphi-\varphi$:

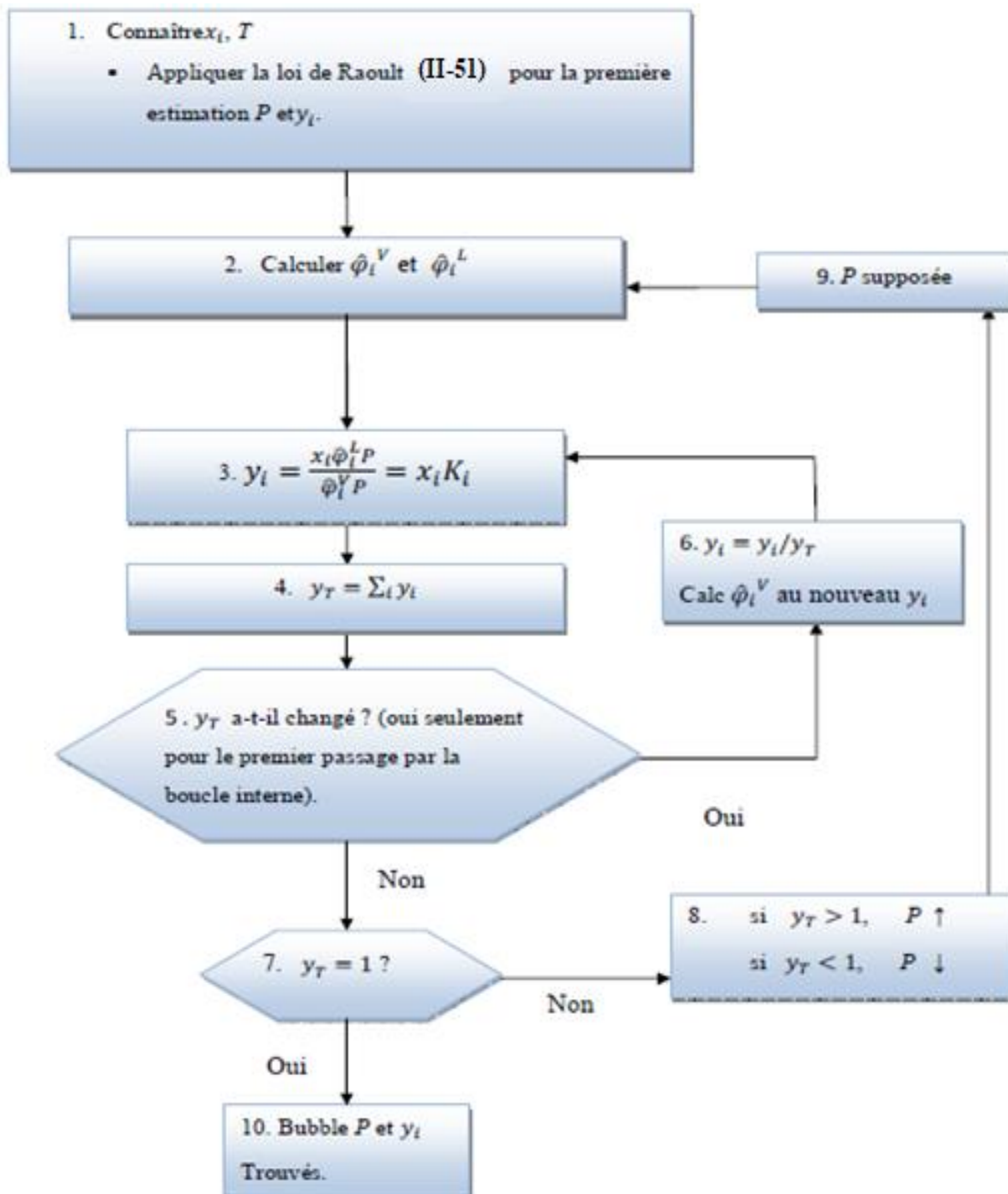


Figure II-7 : Organigramme du calcul de la Pression d'ébullition par la méthode $\varphi-\varphi$ pour les solutions réelles. [17]

➤ la méthode $\gamma - \phi$:

L'organigramme suivant présente la méthode $\gamma - \phi$ pour le calcul de la pression d'ébullition

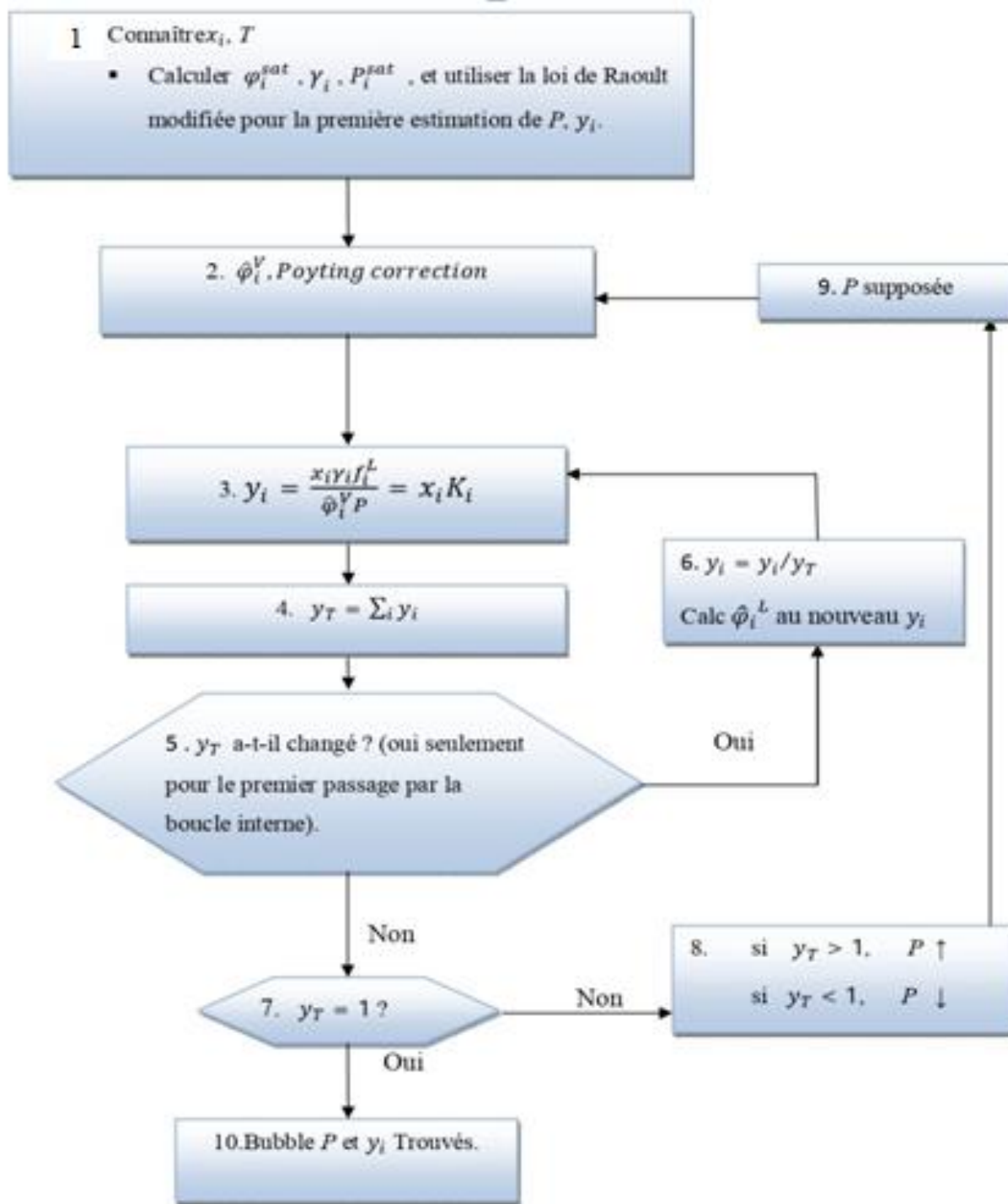


Figure II-8 : Organigramme du calcul de la Pression d'ébullition par la méthode $\gamma - \phi$ pour les solutions réelles. [17]

c) Température de Rosée (Dew T)

➤ la méthode $\varphi-\varphi$:

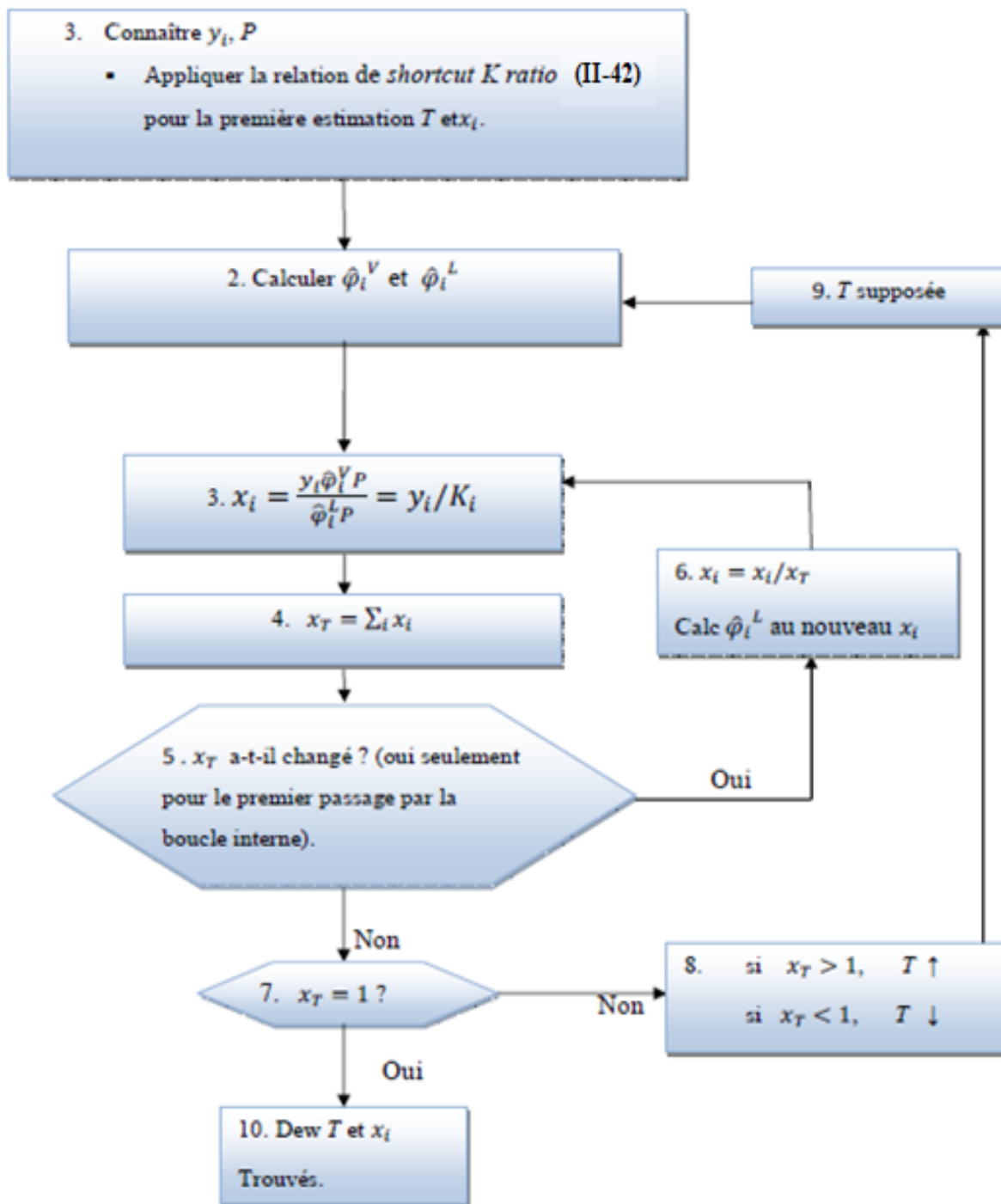


Figure II-9 : Organigramme du calcul de la Température de Rosée par la méthode $\varphi-\varphi$ pour les solutions réelles. [17]

➤ la méthode $\gamma - \phi$:

L'organigramme suivant présente la méthode $\gamma - \phi$ pour le calcul de la pression de Rosée :

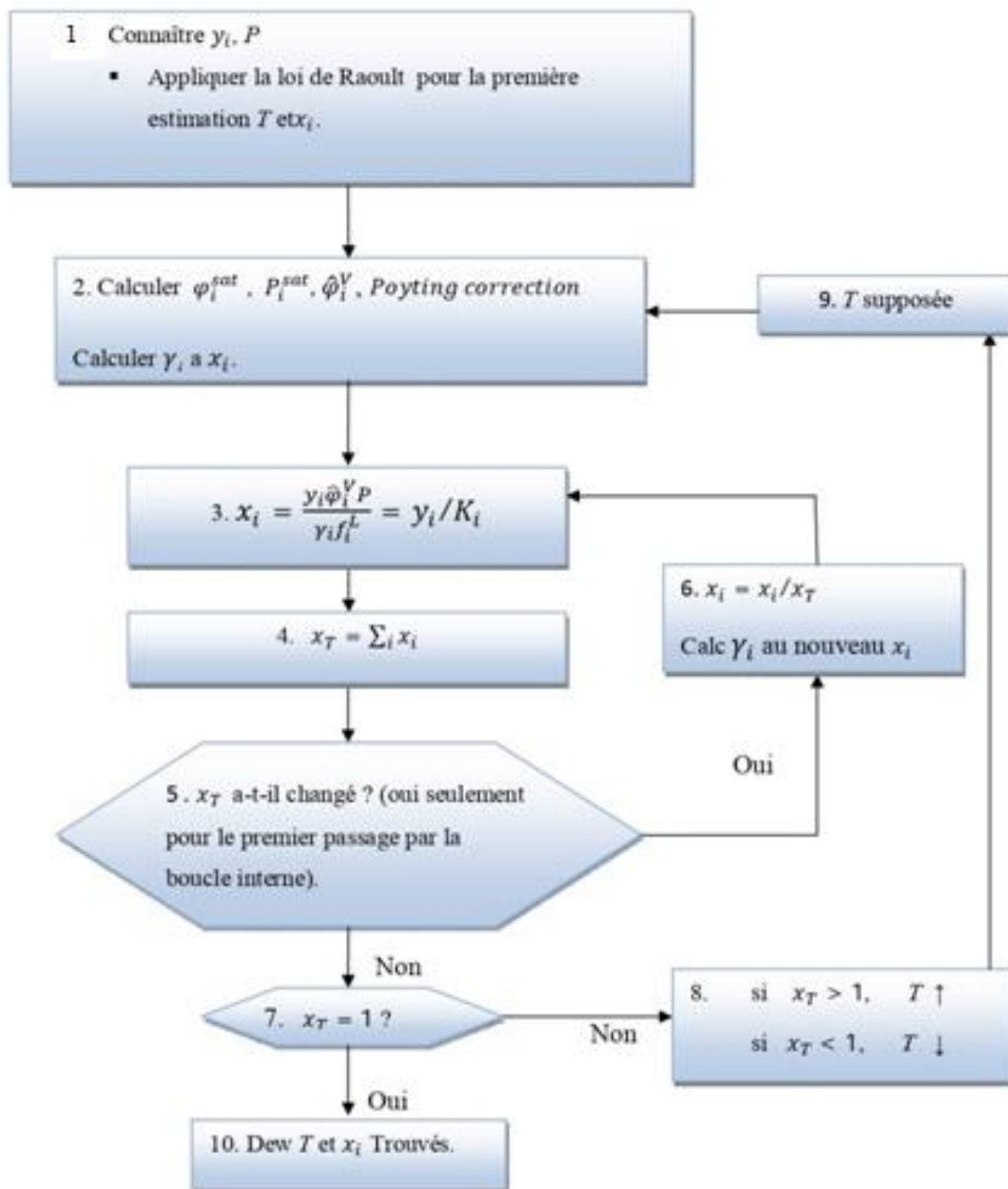


Figure II-10 : Organigramme du calcul de la Température de Rosée par la méthode $\gamma - \phi$ pour les solutions réelles. [17]

d) Pression de Rosée (Dew P)

➤ la méthode $\varphi - \varphi$:

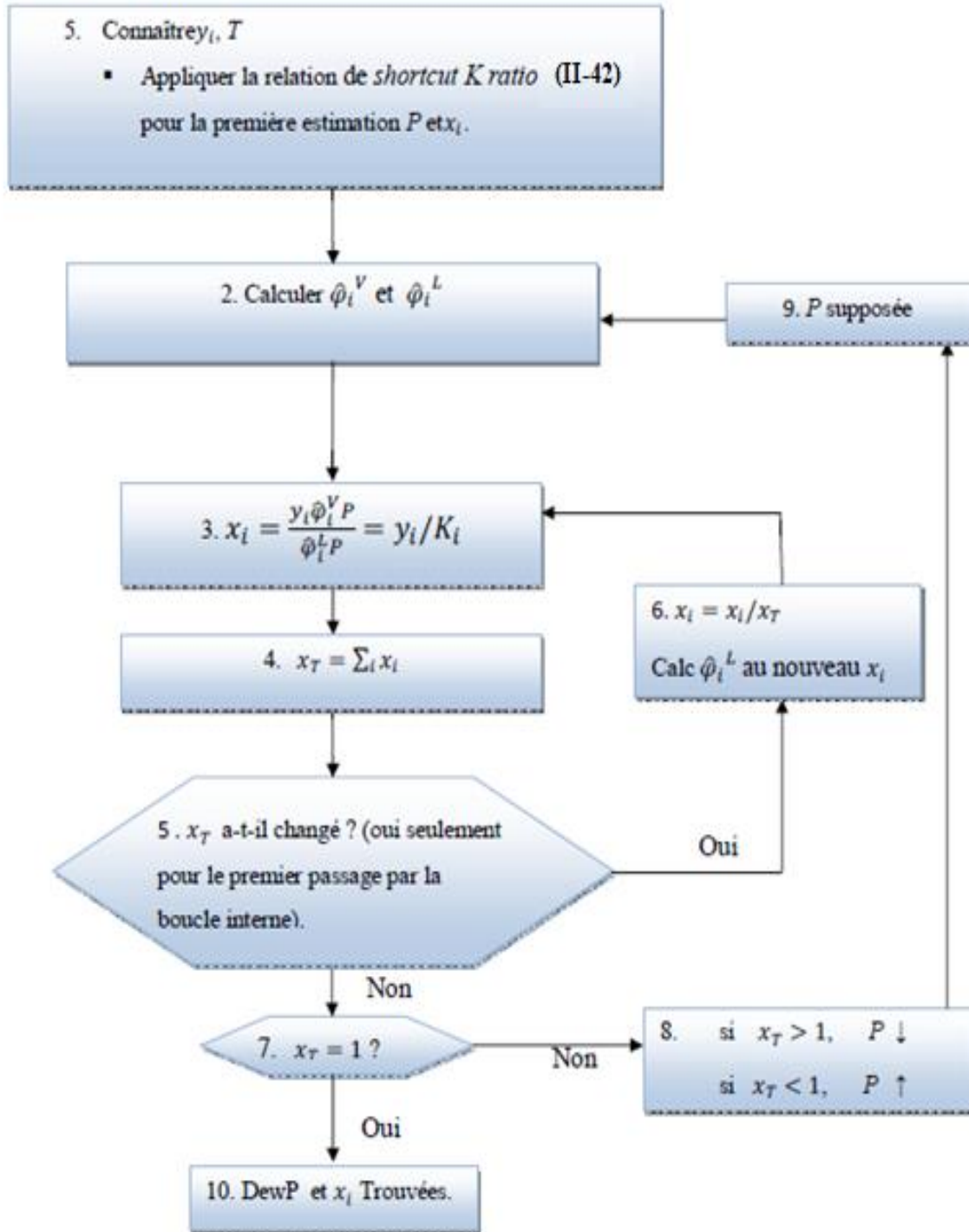


Figure II-11 : Organigramme du calcul de la Pression de Rosée par la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles. [17]

➤ la méthode $\gamma - \phi$:

L'organigramme suivant présente la méthode $\gamma - \phi$ pour le calcul de la pression de Rosée :

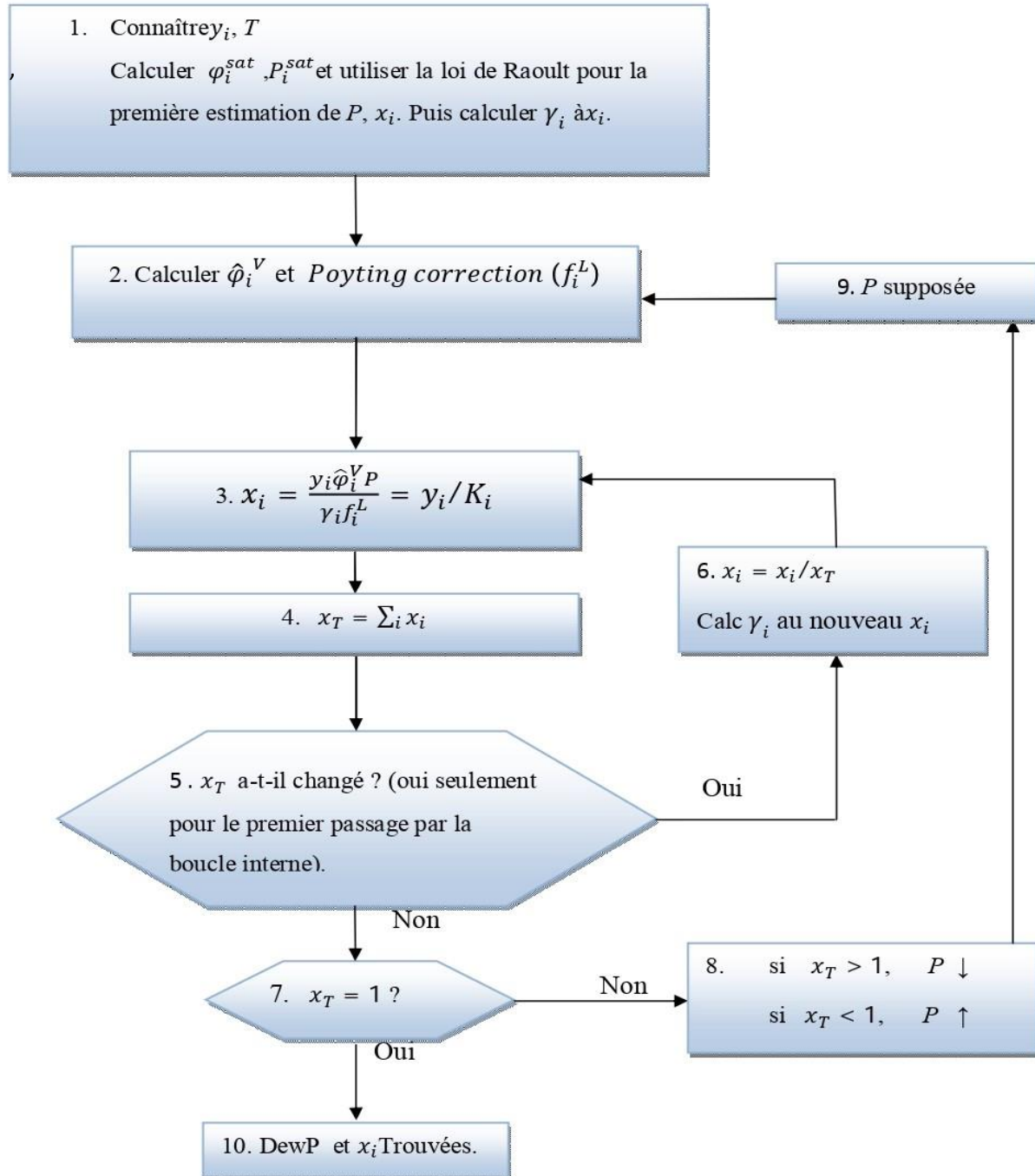


Figure II-12 : Organigramme du calcul de la Pression de Rosée par la méthode $\gamma - \phi$ pour les solutions réelles [17]

e) Calcul flash isotherme

➤ la méthode $\varphi - \varphi$:

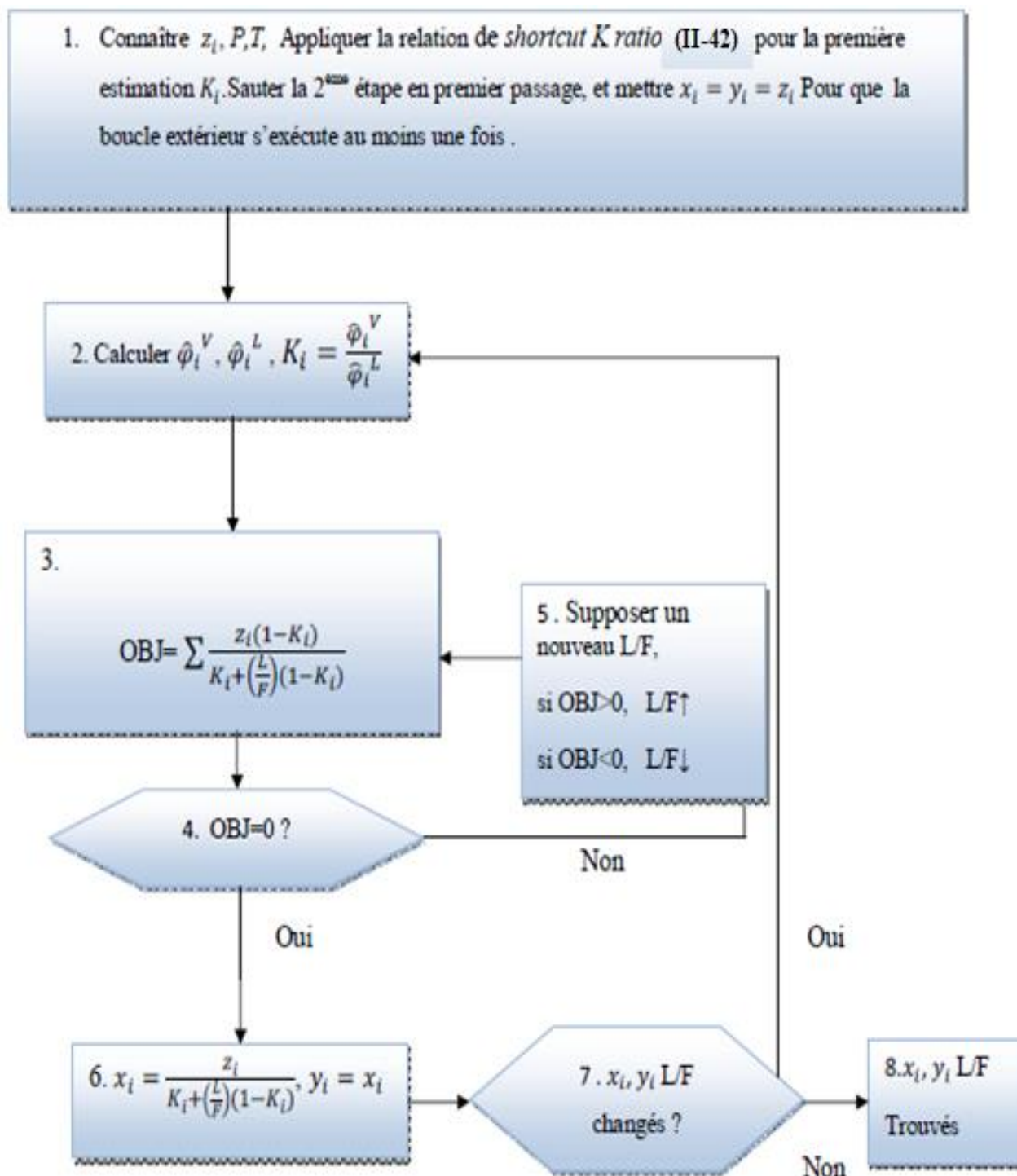


Figure II-13 : Organigramme du calcul Flash isotherme avec la méthode $\varphi - \varphi$ pour les solutions réelles. [17]

➤ la méthode $\gamma - \varphi$:

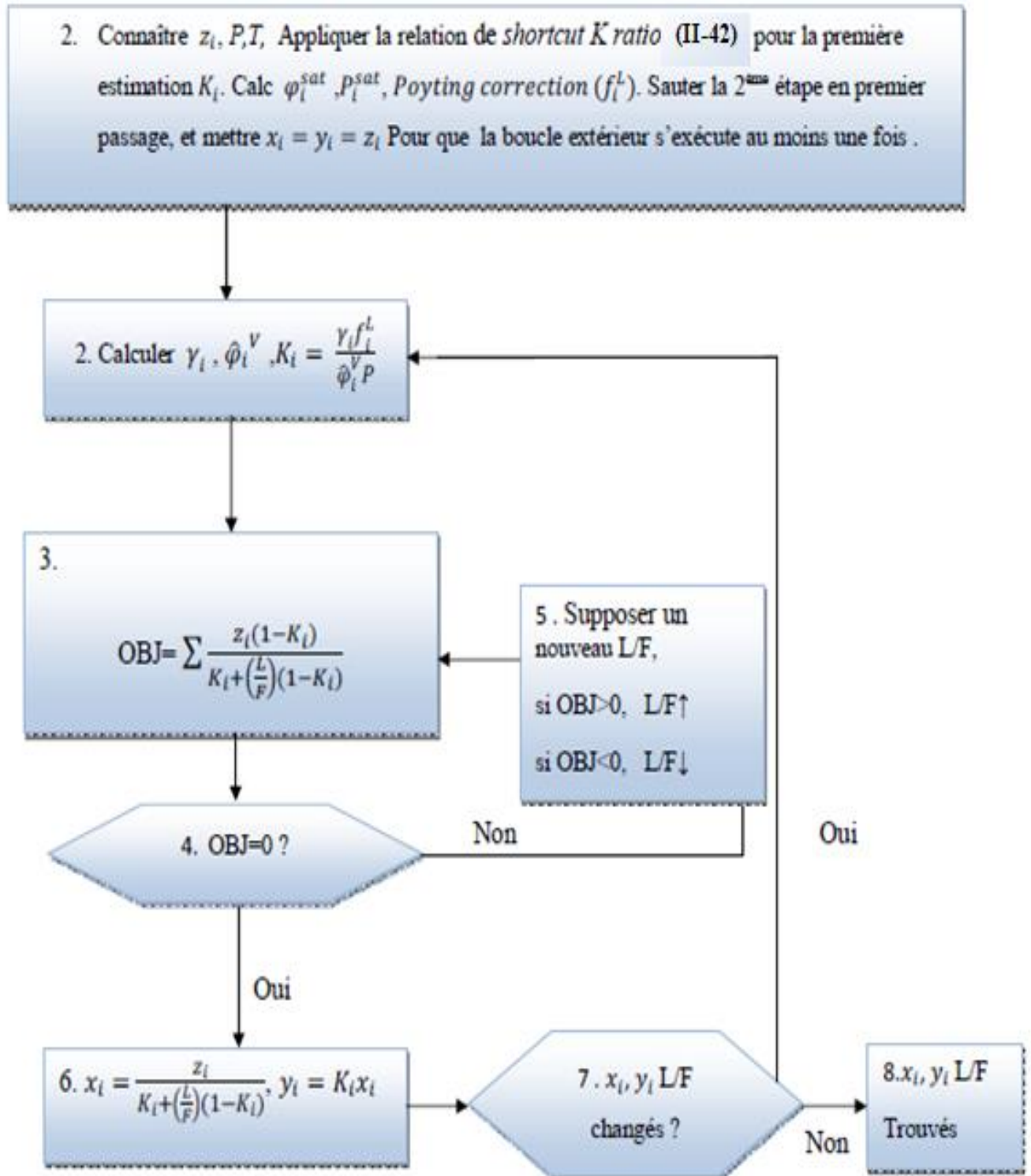


Figure II-14 : Organigramme du calcul Flash isotherme avec la méthode $\gamma - \varphi$ pour les solutions réelles. [17] [20]

CHAPITRE III
les équations des modèles
en Thermodynamique
Continue

L'objectif de ce chapitre est de présenter les équations des modèles de l'équilibre de phases en Thermodynamique Continue. Les équations des modèles classiques sont intégrées pour obtenir les équations sur les moments.

Dans le cadre de ce mémoire, nous appellerons modèles à Thermodynamique Continue l'ensemble des modèles qui décrivent la composition à l'aide d'une fonction de distribution, quelque soit la nature de cette fonction. Nous verrons ainsi une méthode de résolution, qui correspondent à une descriptions de la fonction de distribution. Cette méthode est basée sur une méthode de Quadrature des Moments, une approche dans laquelle la fonction de distribution est discrète. On peut noter que les modèles à Thermodynamique Continue sont généralement traités en "molaire", contrairement à la modélisation par Composants Discrets où les propriétés physiques et les équations sont souvent exprimées en "massique".

I. LA QUADRATURE DE GORDON

Gordon (1968) [21] a développé une nouvelle méthodologie pour calculer une quadrature gaussienne dont la fonction de poids est une fonction de distribution arbitraire dont le support appartient à l'intervalle $[0, \infty)$. McGraw (1997) [22] a appliqué cette quadrature pour développer la quadrature méthode des moments (QMOM) pour résoudre numériquement l'équation de l'équilibre de population (PBE), qui est une équation différentielle pour l'évolution d'une fonction de distribution. Récemment, Bove, Solberg et Hjertager (2005) [23] et Marchisio et Fox (2005)[24] ont développé des méthodes améliorées pour résoudre le PBE qui utilisent la quadrature Gordon, au moins pour l'étape d'initialisation.

La quadrature de Gordon à m points peut être dérivée pour toute distribution continue ou discrète donnée pour laquelle les $2m$ premiers moments, $\lambda_k, k = 0, \dots, 2m - 1$, peut être calculé et utilisé dans l'algorithme de différence de produit (PDA), dont les détails sont donnés à l'annexe A.

Soit la distribution arbitraire continue la distribution de la fraction molaire d'un mélange continu, $F(I)$. Ses moments sont donnés par

$$\lambda_k = \int I^k F(I) dI \quad \text{III-1}$$

où l'intervalle d'intégration est le support de F qui doit appartenir à l'intervalle $[0, \infty)$. L'abscisse en quadrature, I_j , et les poids, w_j , définissent une représentation discrète de $F(I)$ en termes des fonctions delta de Dirac:

$$F(I) \approx \sum_{j=1}^m w_j \delta_D(I - I_j) \quad \text{III-2}$$

Qui impliquent l'approximation en quadrature suivante pour les moments :

$$\lambda_k = \sum_{j=1}^m I_j^k w_j \quad \text{III-3}$$

Maintenant, considérons que la distribution des fractions molaires n'est connue que par une représentation discrète, comme lorsqu'un mélange est représenté par les concentrations, x_j^p , de pseudo-composants, I_j^p , $j=1, \dots, NP$. Dans ce cas, la distribution discrète est représentée par une équation similaire à Eq. (III-2) et les moments peuvent encore être évalués par une équation similaire à l'équation. (III-3) :

$$F(I) \approx \sum_{j=1}^m x_j^p \delta_D(I - I_j^p) \Rightarrow \lambda_k = \sum_{j=1}^{NP} x_j^p (I_j^p)^k, \forall k \quad \text{III-4}$$

Par conséquent, si la fonction de distribution est connue comme une approximation discrète, Eq. (III-2) ou (III-4), ses moments peuvent encore être calculés et donc la quadrature de Gordon. Ceci est extrêmement utile lors de l'approximation de flux de processus ou de mélanges précédemment discrétisés initialement caractérisés par des pseudo-composants. Ce point sera précisé dans la section suivante. [1]

Annexe A : Calcul de la quadrature de Gordon

Le calcul d'une quadrature de Gordon à m points implique dans la détermination de $2m$ variables: son abscisse, I_j et ses poids, w_j , $j=1, \dots, m$. Par conséquent, les premiers moments de $2m$ sont utilisés dans ce que l'on appelle l'algorithme de différence de produit (PDA), qui est résumé ci-dessous.

Tout d'abord, une matrice triangulaire supérieure, $\mathbf{H}_{(2m+1) \times (2m+1)}$, est définie récursivement par

$$\begin{cases} H_{i,1} = \delta_{i,1} & i = 1, \dots, 2m+1 \\ H_{i,2} = (-1)^{i-1} \lambda_{i-1} & i = 1, \dots, 2m \\ H_{i,j} = H_{i,j-1} H_{i+1,j-2} - H_{1,j-2} H_{i+1,j-1} & \begin{cases} j = 3, \dots, 2m+1 \\ i = 1, \dots, 2m+2-j \end{cases} \end{cases} \quad \text{III-5}$$

A partir de \mathbf{H} , le vecteur α est obtenu par:

$$\alpha_i = \frac{H_{1,i+1}}{H_{1,i} H_{1,i-1}}, \quad i = 1, \dots, 2m, \quad \text{Où } H_{1,0} = 1 \quad \text{III-6}$$

qui, à son tour, sert à définir pour définir les vecteurs \mathbf{u} et \mathbf{v} par:

$$\begin{cases} u_1 = \alpha_2 \\ u_i = \alpha_{2i-1} + \alpha_{2i} & i = 2, \dots, m \\ v_i = -(\alpha_{2i-2} \alpha_{2i-1})^{1/2} \end{cases} \quad \text{III-7}$$

Gordon (1968) a montré que les valeurs caractéristiques, $\{\xi_i\}_1^m$, et les vecteurs, $\{U_i\}_1^m$, de la matrice suivante:

$$\begin{bmatrix} u_1 & v_2 & \cdots & \cdots & 0 \\ v_2 & u_2 & v_3 & & \vdots \\ \vdots & v_3 & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & \ddots & u_{m-1} & v_m \\ 0 & \cdots & \cdots & v_m & u_m \end{bmatrix} \quad \text{III-8}$$

Tridiagonale et symétrique, permet le calcul des valeurs d'abscisse et de poids en quadrature par:

$$\begin{cases} I_j = \xi_j \\ w_j = \alpha_1 U_{1,j}^2 \end{cases}, \quad j = 1, \dots, m \quad \text{III-9}$$

Où $U_{1,j}$ est la première composante du vecteur caractéristique \mathbf{U}_j . Le calcul de ce problème de valeurs propres avec une matrice tri diagonale et symétrique est facilement obtenu par plusieurs méthodes. Dans ce travail, nous avons utilisé la routine du domaine public **imtbl2** (Burton S.Garbow, Mathematics and Computer Science Div., Argonne National Laboratory, 1983), basée

sur l'algorithme de Martin et Wilkinson (1968) [25] tel que modifié par Dubrulle (1970) [26] (Wilkinson, 1971) [27].

Selon l'ampleur des moments, la procédure récursive donnée par l'équation. (III-5) a tendance à générer des nombres de plus en plus grands (ou petits), ce qui conduit finalement à deux problèmes numériques: la nécessité de représenter les nombres hors de la plage informatique des nombres réels et la perte de précision. L'implémentation d'un algorithme qui stocke la mantisse et l'exposant de chaque nombre dans deux nombres à double précision peut résoudre le premier problème. Les deux problèmes sont minimisés par un changement commode de variables pour mapper le support fini de la fonction de distribution à $[0, C]$, avec $O(C) = 1$. Pour les fonctions de distribution avec un support infini, un mappage compressif similaire est utilisé. Dans les deux cas, la valeur C est choisie pour donner les moments avec des valeurs aussi proches que possible de 1. Une valeur de $4/3$ pour C a été généralement utilisée dans ce travail avec de bons résultats. La perte de précision est également minimisée si des représentations de nombres réels à double précision étendue dans les ordinateurs 64 bits peuvent être utilisées. La perte de précision est facilement détectée dans l'algorithme par des valeurs α_j négatives ou des valeurs d'abscisse I_j en quadrature qui n'appartiennent pas au support de la fonction de distribution. [1]

II. CALCULS A THERMODYNAMIQUE CONTINUE UTILISANT LA QUADRATURE DE GORDON

Considérez isobare et le problème de flash isotherme d'un continu mélange pour lequel la fonction de distribution de la fraction molaire d'alimentation, $F^F(I)$, est connue. Laissez la quadrature de Gordon à m-point basée sur cette distribution être calculée, donnant l'abscisse, I_j , et les poids, $w_j = x_j^F$. Pour le flux de liquide et de vapeur, avec $W(I) = F^F(I)$, donnée :

$$\begin{aligned}
 1 &= \int F^G(I) dI = \int F^F(I) \left(\frac{F^G(I)}{F^F(I)} \right) dI \cong \sum_{j=1}^m \frac{F^G(I_j)}{F^F(I_j)} \\
 &= \sum_{j=1}^m x_j^F \frac{F^G(I_j)}{F^F(I_j)}, \quad G = L, V \qquad \text{III-10}
 \end{aligned}$$

Ce qui implique que la molaire pseudo-composante discrétisée des fractions de ces flux peuvent être écrites comme :

$$x_j^G = x_j^F \frac{F^G(I_j)}{F^F(I_j)}, \quad G = L, V, \quad j = 1, \dots, m \quad \text{III-11}$$

Il convient de noter que les équations flash discrètes sont toujours valables. Une fois le problème de flash discret résolu, x_j^G est alors connu et les moments des distributions de fraction molaire des courants de liquide et de vapeur peuvent être calculés par

$$\begin{aligned} \lambda_k^G &= \int I^k F^G(I) dI = \int I^k \frac{F^G(I)}{F^F(I)} F^F(I) dI \\ &\cong \sum_{j=1}^m I_j^k x_j^F \frac{F^G(I_j)}{F^F(I_j)} = \sum_{j=1}^m I_j^k x_j^G, \quad G = L, V \end{aligned} \quad \text{III-12}$$

Par conséquent, la procédure de solution suivante peut être facilement implémentée pour le problème de flash:

1. Calculer les $2m$ premiers moments de $F^F(I), \lambda_k^F, k = 0, \dots, 2m - 1$, et utilisez-les dans le PDA pour calculer la quadrature de Gordon au point $m \left\{ w_j^F, I_j^F \right\}_1^m$. Soit $x_j^F = w_j^F$ pour les pseudo-composants d'alimentation I_j^F [1]
2. Résoudre les équations flash discrètes, pour β, x_j^L et x_j^V
3. Lorsque les pseudo-composants actuels ne semblent pas adéquats pour représenter le liquide ou les courants de vapeur, calculer les premiers moments de $2m^G$ de la distribution des fractions molaires des flux de liquide et/ou de vapeur par Eq. (III-12) puis la quadrature de Gordon correspondante, $\left\{ w_j^G, I_j^G \right\}_1^{m^G}$, $G = L, V$, par le PDA ($m^G \leq m$). Soit $x_j^G = w_j^G$ pour les nouveaux pseudo-composants I_j^G [1]

Il convient de noter que l'équ. (III-12) peut être utilisé pour un seul des deux flux de sortie, car les moments de la distribution des fractions molaires des autres flux peut être déterminée en prenant les moments de l'Equation d'équilibre de la masse Pour dériver:

$$\lambda_k^F = \beta \lambda_k^V + (1 - \beta) \lambda_k^L, \quad k = 0, \dots, 2m - 1 \quad \text{III-13}$$

Cependant, cette option présente généralement moins de précision numérique que l'utilisation de l'Eq. (III-12) pour les deux flux. Ça devrait être noté l'Eq. (III-13) établit la conservation des moments des distributions pendant l'opération flash.[1]

III. CALCUL FLASH ISOTHERME

Pour m composants discrets, les équations pour le flash isobare et isotherme sont données par:

$$x_j^V = K_j x_j^L, \quad j = 1, \dots, m \quad \text{III-14}$$

$$x_j^F = (1 - \beta) x_j^L + \beta x_j^V, \quad j = 1, \dots, m \quad \text{III-15}$$

Où K_j dépend de la température, de la pression et, pour un comportement non idéal, des compositions des deux phases à l'équilibre. Lorsque la loi de Raoult est applicable, $K_j(T, P) = P_j^{sat}(T) / P$.

En supposant que x_j^F est donné et une fois que K_j est connu, le système donné par Eqs.(III-14) et (III-15) peuvent être résolus en déterminant d'abord β à partir de $\sum x_j^V - \sum x_j^L = 0$, ou

$$\sum_{j=1}^m \frac{x_j^F (K_j - 1)}{1 + \beta(K_j - 1)} = 0 \quad \text{III-16}$$

Qui est facilement résolu par la méthode de Newton. Ensuite, la composition en phase liquide est donnée par :

$$x_j^L = \frac{x_j^F}{1 + \beta(K_j - 1)} \quad \text{III-17}$$

Et la composition en phase vapeur peut être calculée à partir de l'équation. (III-15) (Smith, Van Ness et Abbott, 1996).

Pour un mélange continu, pouvons-nous écrire:

$$F^V(I) = K(I)F^L(I) \quad \text{III-18}$$

$$F^F(I) = (1 - \beta)F^L(I) + \beta F^V(I) \quad \text{III-19}$$

Où $K(I)$ dépend de la température, de la pression et, pour un comportement non idéal, il est fonction de la distribution des fractions molaires des deux phases à l'équilibre. Pour la loi de Raoult, $K(I), K(T, P; I) = P^{sat}(T; I) / P$, où $P^{sat}(T; I)$ est une corrélation de l'équation de la pression de vapeur en fonction de la variable de distribution, I . [1]

En supposant que $F^F(I)$ et $K(I)$ sont connus, une procédure similaire peut être facilement déduite pour la solution des Eq. (III-18) et (III-19). [1]

Premièrement, β est calculé à partir de $\int F^V(I)dI - \int F^L(I)dI = 0$, ou

$$\int \left\{ \frac{K(I) - 1}{1 + \beta(K(I) - 1)} \right\} F^F(I)dI = 0 \quad \text{III-20}$$

Qui peut également être facilement résolu par la méthode de Newton si une méthode numérique pratique est utilisée pour calculer avec précision cette intégrale et sa dérivée β -partielle. Une fois β calculé, la distribution de la fraction molaire en phase liquide est calculée à partir de

$$F^L(I) = \frac{F^F(I)}{1 + \beta(K(I) - 1)} \quad \text{III-21}$$

Et la distribution de la fraction molaire en phase vapeur découle de l'équation. (III-18). [1]

IV. L'ALGORITHME DE WHEELER

Sack et Donovan (1971) [28] ont proposé une approche alternative pour le calcul du coefficient de la formule réursive (et apparaissant également dans la matrice de Jacobi) qui a entraîné une stabilité plus élevée. Cette approche est basée sur l'idée d'utiliser un autre ensemble de fonctions de base $\pi_\alpha(\xi)$ pour représenter les polynômes orthogonaux, plutôt que les puissances habituelles de ξ . La stabilité améliorée résulte de la capacité de la nouvelle base polynomiale à mieux échantillonner l'intervalle d'intégration Ω_ξ . Les coefficients sont calculés à partir du moments modifiés définis comme suit:

$$v_k = \int_{\Omega_\xi} \pi_k(\xi) n(\xi) d\xi, \quad k = 0, 1, \dots, 2N-1, \quad \text{III-22}$$

de façon analogue à ce qui se fait avec les moments standard. De plus, on suppose que $\pi_k(\xi)$ satisfait la relation réursive suivante:

$$\begin{aligned} \pi_{-1}(\xi) &\equiv 0, \\ \pi_0(\xi) &\equiv 1, \\ \pi_{\alpha+1}(\xi) &= (\xi - a'_\alpha)\pi_\alpha(\xi) - b'_\alpha\pi_{\alpha-1}(\xi), \end{aligned} \quad \text{III-23}$$

Où, bien sûr, les coefficients a'_α et b'_α doivent être connus explicitement. À partir de ces résultats, Wheeler (1974) [29] a développé un algorithme efficace pour calculer les coefficients de la matrice de Jacobi à travers quelques quantités intermédiaires:

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \int_{\Omega_\xi} n(\xi)\pi_\alpha(\xi)\pi_\beta(\xi)d\xi, \quad \alpha, \beta \geq -1 \quad \text{III-24}$$

Ces quantités peuvent être calculées en initialisant

$$\begin{aligned} \sigma_{-1,\alpha} &= 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, 2N-2, \\ \sigma_{0,\alpha} &= v_\alpha \quad \alpha = 0, 1, \dots, 2N-1', \end{aligned}$$

$$a_0 = a'_0 + \frac{v_1}{v_0}, \quad \text{III-25}$$

$$b_0 = 0;$$

Puis en calculant pour $\alpha = 1, 2, \dots, N-1$ (où encore N est l'ordre de l'approximation en quadrature et du polynôme orthogonal) on obtient l'équation suivante :

$$\sigma_{\alpha,\beta} = \sigma_{\alpha-1,\beta+1} - (a_{k-1} - a'_\beta)\sigma_{\alpha-1,\beta} - b_{\beta-1}\sigma_{\alpha-2,\beta} + b'_\beta\sigma_{\alpha-1,\beta-1}$$

Pour $\beta = \alpha, \alpha + 1, \dots, 2N - \alpha - 1$. Enfin, les coefficients de la matrice de Jacobi sont calculés comme suit :

$$a_\alpha = a'_\alpha - \frac{\sigma_{\alpha-1,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}} + \frac{\sigma_{\alpha,\alpha+1}}{\sigma_{\alpha,\alpha}},$$

III-26

$$b_\alpha = \frac{\sigma_{\alpha,\alpha}}{\sigma_{\alpha-1,\alpha-1}}.$$

Des détails sur la dérivation de cet algorithme peuvent être trouvés dans Gautschi (1997 [30], 2004 [31]). L'algorithme Wheeler donne une stabilité plus élevée et peut généralement être appliqué pour le calcul d'approximations de quadrature d'ordre supérieur (par rapport à l'algorithme PD). Bien que le choix des moments modifiés, et de la fonction de base $\pi_\alpha(\xi)$, joue un rôle très important dans la performance de l'algorithme, il est intéressant de noter que même avec des moments modifiés ν_k identiques aux moments standards μ_k (ou dans d'autres mots avec $a'_\alpha = b'_\alpha = 0$) l'algorithme Wheeler est plus stable. L'algorithme Wheeler présente l'avantage supplémentaire de pouvoir calculer les coefficients de la matrice de Jacobi dans le cas de distributions à moyenne nulle (c'est-à-dire $m_1 = 0$). [32]

CHAPITRE IV
RESULTATS ET
DISCUSSION

I. RESULTATS ET DISCUSSION

Exemple pour flash d'un mélange avec un multimodal Distribution la fonction de distribution de la fraction molaire multimodale considérée ici est générée par une combinaison linéaire de distributions normales avec différentes moyennes et écarts-types tronqués et renormalisés en un intervalle pratique. Ainsi, la distribution est donnée par:

$$F(M) = \sum_{i=1}^Q \frac{d_i}{\zeta_i} F_{n,i}(M) \quad \text{IV-1}$$

$$F_{n,i}(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \exp\left(-\frac{(M - M_{50,i})^2}{2\sigma_i^2}\right) \quad \text{IV-2}$$

et les valeurs de $Q, d_i, M_{50,i}, \sigma_i$ et ζ_i sont données.

Cette fonction est utilisée comme composition de flux d'alimentation pour flash isotherme et isobare à $T = 500 \text{ K}$ et $P = 0,5 \text{ bar}$. Calculs pour flash continus et discrets ont été réalisés en utilisant la caractérisation des pseudo-composants basées sur l'aspect théorique et des algorithmes de Gordon et de Wheeler

La comparaison entre les trois méthodes en matière des distributions des débits molaires de l'alimentation $F(M)$ (courbe rouge), de la vapeur $V(M)$ (courbe verte) et du liquide $L(M)$ (courbe bleu) est montré sur le graphique X, où les résultats des trois méthodes considérées sont identiques. Par exemple si $M = 49.18$ il en résulte que

$$\begin{cases} F(M) = 0.00003311148294482543 \\ V(M) = 0.0001474401253304503 \\ L(M) = 4.3386681674371144 * 10^{(-7)} \end{cases}$$

Avec les fractions molaires correspondantes

$$\begin{cases} x_f = 0.00071 \\ x_v = 0.0031615161773048644 \\ x_l = 9.30328129372338 * 10^{(-6)} \end{cases}$$

Pour plus de détails le lecteur doit consulter [Lage]

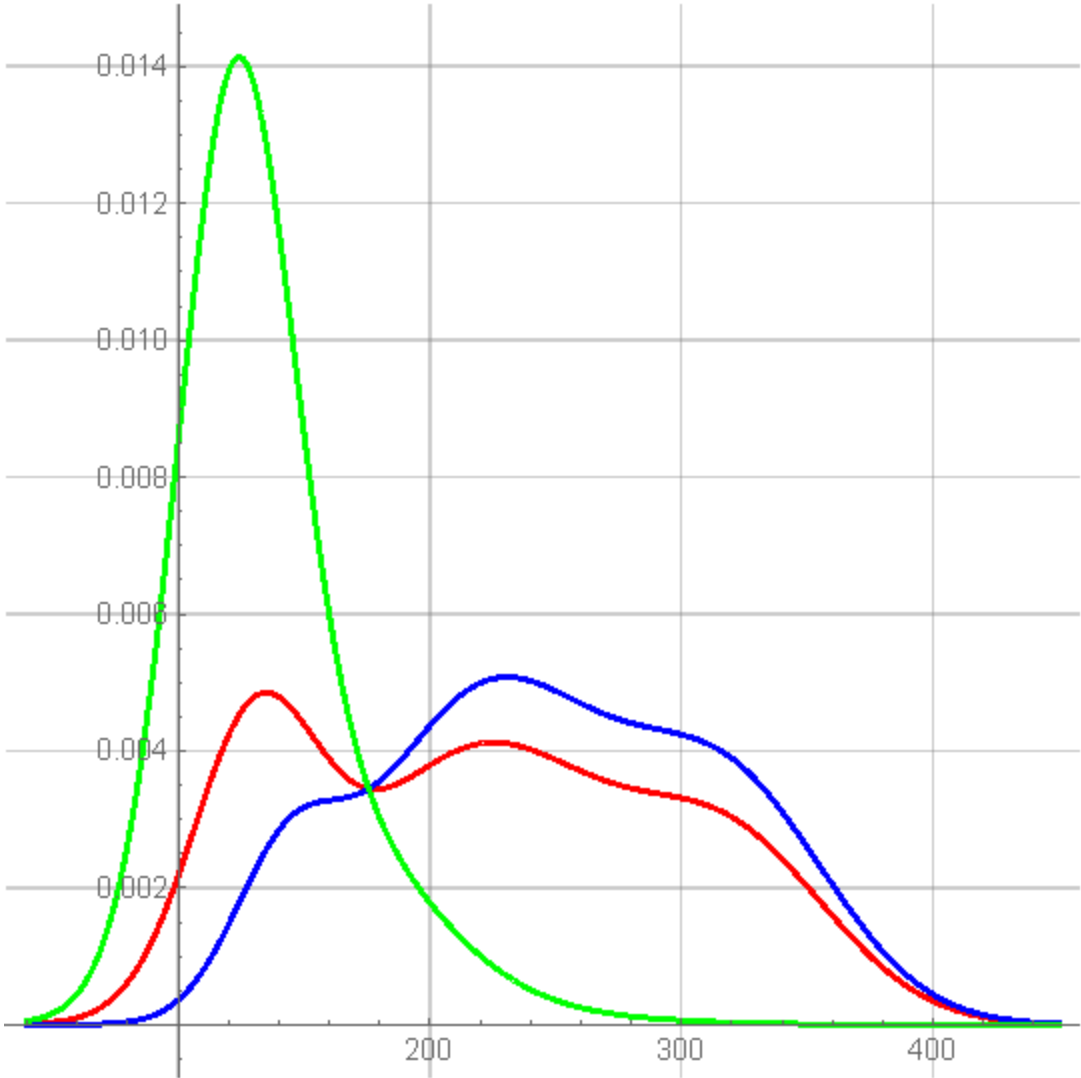


Figure IV-1 : Courbes pour flash basées sur l'aspect théorique, Algorithme de Gordon et l'algorithme de Wheeler.

Le tableau IV-1 montre les résultats obtenus pour le calcul des moments par les trois méthodes considérées dans ce travail. Il est bien évidant que les trois méthodes donne le même résultat.

<i>Moment théorique</i>	<i>Algorithme de Gordon</i>	<i>Algorithme de Wheeler</i>
1.	0.9999999999999998	0.9999999999999998
222.4985692518106	222.49856925181064	222.49856925181064
55820.07567550925	55820.07567550927	55820.07567550927
$1.53269904626536 \times 10^7$	$1.532699046265361 \times 10^7$	$1.532699046265361 \times 10^7$
$4.495667243002661 \times 10^9$	$4.495667243002666 \times 10^9$	$4.495667243002666 \times 10^9$
$1.384602152154186 \times 10^{12}$	$1.384602152154189 \times 10^{12}$	$1.384602152154189 \times 10^{12}$
$4.426131110968765 \times 10^{14}$	$4.426131110968773 \times 10^{14}$	$4.426131110968773 \times 10^{14}$
$1.457231481977896 \times 10^{17}$	$1.457231481977899 \times 10^{17}$	$1.457231481977899 \times 10^{17}$
$4.915121291489322 \times 10^{19}$	$4.915121291489333 \times 10^{19}$	$4.915121291489333 \times 10^{19}$
$1.692034881756623 \times 10^{22}$	$1.692034881756627 \times 10^{22}$	$1.692034881756627 \times 10^{22}$
$5.92864934826695 \times 10^{24}$	$5.928649348266965 \times 10^{24}$	$5.928649348266965 \times 10^{24}$
$2.109913707958739 \times 10^{27}$	$2.109913707958744 \times 10^{27}$	$2.109913707958744 \times 10^{27}$
$7.614225682740643 \times 10^{29}$	$7.614222116363082 \times 10^{29}$	$7.614222116363082 \times 10^{29}$

Tableau IV-1 : Comparaison entre les moments exacts et moments obtenus avec les algorithmes de Gordon et de Wheeler Pour $N_p = 6$

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce travail la méthode proposée pour résoudre les équations pour flash d'un mélange multicomposant des modèles d'équilibre de phases utilise une méthode de quadrature des moments. Cette méthode permet de s'affranchir de l'hypothèse sur la forme de la fonction de distribution. Elle peut ainsi être utilisée sans restriction, ce qui est un critère important pour l'intégration d'un tel modèle dans un code de calcul.

En raison de sa précision, l'algorithme de Wheeler s'est avérée être plus adéquat que l'algorithme de Gordon pour obtenir les approximations polynomiales de toute fonction de distribution de la fraction molaire et de calculer toute propriété du correspondant mélange.

L'algorithme de Wheeler se traduit par une stabilité plus élevée et peut généralement être appliqué pour le calcul d'approximations de quadrature d'ordre supérieur par rapport à l'algorithme de Gordon.

NOTATION

NOTATION

$f_i^{(j)}$	La fugacité du constituant i dans la phase j .
\hat{f}_i^{ig}	La fugacité d'un gaz au sein d'un mélange gazeux parfait
φ_i	Coefficient de fugacité
\bar{v}_i	Le volume molaire du composé i
Z	Le facteur de compressibilité
ρ	La densité molaire
φ_i^{sat}	Le coefficient de fugacité de la vapeur saturée du composé pur i
P_i^{sat}	La pression de vapeur saturante du composé i
y_j	La fraction molaire du constituant i en phase vapeur
f_i^0	La fugacité du constituant pur à l'état gazeux
\hat{f}_i^L	La fugacité du constituant i dans le mélange liquide à la pression P
f_i^{L*}	La fugacité de constituant i dans le mélange liquide à la pression de saturation
\bar{v}_i^L	Le volume molaire partiel dans le mélange liquide du constituant i
v_i^{0L}	Le volume molaire du constituant i liquide à saturation
$\gamma_i(T, x_i)$	Le coefficient d'activité indépendant de la pression
f_i^L	La fugacité de référence ramenée à pression de saturation (P_i^{sat})
N_i^L	Nombres de moles dans la phase liquide
N_i^V	Nombres de moles dans la phase vapeur
y_i	Fractions molaires en phase vapeur
x_i	Fractions molaires en phase liquide
K_i	Constantes d'équilibre

NOTATION

N^V	Le nombre total de moles en phase vapeur
λ_k	Moment d'ordre k d'une distribution
$F(I)$	La distribution de la fraction molaire d'un mélange continu
I_j	L'abscisse en quadrature
w_j	Les poids
δ_D	Fonction delta de Dirac
x_j^P	Les concentrations
I_j^P	Pseudo-composants
$F^F(I)$	La fraction molaire d'alimentation
β	Fraction de débit molaire de vapeur en éclair
m	Nombre d'abscisses dans une règle de quadrature de discrétisation
a_α	Coefficients de formule récursive pour les polynômes orthogonaux
a'_α	Coefficients de formule récursive apparaissant dans l'algorithme Wheeler
b	Fréquence du processus de premier ordre (noyau de rupture)

RÉFÉRENCES

RÉFÉRENCES

- [1] Lage, P. L. C. (2007). The quadrature method of moments for continuous thermodynamics. *Computers and Chemical Engineering*, 31(7), 782–799.
- [2] Schad. *Chem. Eng. Prog.*, 1998, 1,94,74.
- [3] Carlson, E. C., *Chem. Eng. Prog.*, 1996, (Oct.), 35.
- [4] Peng, D.Y., Robinson, D. B. *Ind.Eng.Chem. Fundam.* 1976,15,59.
- [5] Redlich, O, Kwong, J. N. S. *Chem. Rev.* 1949. 44. 233.
- [6] Soave, G. *Chem. Eng. Set.* 1972, 27. 1197.
- [7] Lee,B. 1., Kesler, M. G. *AIChEJ.* 1975, 21, 510.
- [8] Elliott, J. R. Jr.; Suresh, S. J.; Donohue, M. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990,29, 1476.
- [9] Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990,29, 1709.
- [10] Graboski, M. S. and Daubert, T. E. *Ind. Eng.Chem.Proc.Des.Dev.* 1979, 17, 448.
- [11] Hayden, J.G., O’Connell, J. P. *Ind. Eng.Chem.Proc.Des.Dev.* 1975, 14, 3.
- [12] Site d’internet: https://fr.qwe.wiki/wiki/Equation_of_state#Historical
- [13] H. Renon. L. Asselineau. *Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquideliquide.*Edition Technip. Paris. (1971).
- [14] C. Mehdi, R. Khelifa « Etude des équilibres de phases, application :Calcul de l’équilibre liquide-vapeur »Mémoire de master en génie chimique, sous la direction de Dr Zermane Ahmed, université Larbi ben m’hidi Oum bouaghi
- [15] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Fugacit%C3%A9#:~:text=En%20chimie%20physique%2C%20et%20plus,%C3%A9tat%20de%20gaz%20parfait%20pur.>
- [16] S.Vitu, Développement d’une méthode de contributions de groupes pour le calcul du coefficient d’interaction binaire de l’équation d’état de Peng-Robinson et mesures d’équilibres liquide-vapeur de systèmes contenant du CO₂. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007. Français. NNT : 2007INPL080N.tel-01752828
- [17] Elliott, J. Richard, and Carl T. Lira. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 1999.

RÉFÉRENCES

- [18] https://fr.wikipedia.org/wiki/Loi_de_Raoult#:~:text=En%20physique%2C%20et%20plus%20particuli%C3%A8rement,fraction%20molaire%20en%20phase%20liquide.%20%C2%BB
- [19] Rachford, H.H. and Rice, J.D.: “Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium,” Journal of Petroleum Technology, Sec. 1, p. 19, Oct. 1952
- [20] A.Slimani, A.Hasseine.Calcul des équilibres Liquide-Vapeur.Partie I: Stratégies de calcul et simulation Matlab.
- [21] Gordon, R. G.: Error bounds in equilibrium sttistical mechanics. J. Math. Phys.**9**, 655–663 (1968).
- [22] McGraw, R. (1997). Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. Aerosol Science and Technology, 27, 255–265.
- [23] Bove, S., Solberg, T., & Hjertager, B. H. (2005). A novel algorithm for solving population balance equations: The parallel parent and daughter classes. Derivation, analysis and testing. Chemical Engineering Science, 60, 1449–1464.
- [24] Marchisio, D. L., & Fox, R. O. (2005). Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. Aerosol Science, 36, 43–73
- [25] Martin, R. S., & Wilkinson, J. H. (1968). Implicit QL algorithm. Numerische Mathematik, 12(5), 377–383.
- [26] Dubrulle, A. (1970). A short note on implicit QL algorithm for symmetric tridiagonal matrices. Numerische Mathematik, 15(5), 450.
- [27] Wilkinson, J. H. (1971). Handbook for automatic computation, Vol. II: Linear Algebra: Springer-Verlag, pp. 241–248
- [28] Sack, R. A. & Donovan, A. F. 1971 An algorithm for Gaussian quadrature given modified moments. Numerische Mathematik **18**, 465–478
- [29] Wheeler, John C. Modified moments and Gaussian quadratures. Rocky Mountain J. Math. 4 (1974), no. 2, 287--296
- [30] Gautschi, W. 1997 Numerical Analysis: An Introduction. Boston (MA): Birkh`auser.
- [31] Gautschi, W. 2004 Orthogonal Polynomials: Computation and Approximation. Oxford: Oxford University Press.
- [32] Marchisio, Daniele L., and Rodney O. Fox. Computational models for polydisperse particulate and multiphase systems. Cambridge University Press, 2013,53-54

RÉFÉRENCES
