TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DES SYSTEMES BINAIRES CONTENANT LE N-PENTACONTANE EN SOLUTION DANS LE BIPHENYL, LE DIBENZOFURANE OU L'INDOLE

A. CHIKH BELHADJ^{*}, A. HAMIDI, S.L. HAFSAOUI, R. MAHMOUD Laboratoire de Génie des Procédés, UERCA/EMP, BP 17 - Bordj El Bahri, 16111 Alger. ^{*} Email : cbaziz@yahoo.fr

RÉSUMÉ : Les équilibres liquide-solide (ELS) de n-C50 avec le biphényl, dibenzofurane ou l'indole, ont été mesurés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats expérimentaux ont été carrelés en utilisant des méthodes de contribution des groupes à savoir le modèle UNIFAC (version de Larsen et al. et version de Gmehling et al.) et le modèle du réseau rigide de Kehiaian, et des modèles semi-prédictifs; Wilson NRTL et UNIQUAC. Une amélioration de représentation des diagrammes de phases a été obtenue en utilisant les paramètres d'interactions énergétiques réajustés du modèle UNIFAC. Les meilleurs résultats de calcul ont été obtenus à l'aide du modèle de Wilson en ce qui concerne les modèles semi-prédictifs. L'influence de la structure moléculaire sur le comportement du mélange a été également discutée. Les systèmes mesurés peuvent ainsi renforcer la banque de données des équilibres solide-liquide relatifs à ce type de systèmes.

MOTS-CLÉS : Equilibres solide-liquide, Coefficients d'activité, n-alcanes, polyaromatique, Modèle de Wilson, NRTL et UNIQUAC, UNIFAC, Réseau rigide, Interactions énergétiques.

1. Introduction

L'étude des propriétés thermodynamiques des mélanges moléculaires présente un intérêt pratique important dans l'élaboration des procédés de préparation, de séparation et de purification des substances. L'extraction, la distillation et la cristallisation sont des opérations dont le rendement dépend essentiellement d'une bonne connaissance des fonctions thermodynamiques des mélanges. L'intérêt de l'étude thermodynamique des mélanges ressort également quand les propriétés sont interprétées à l'aide de modèles reliant les propriétés à la structure des substances ou aux interactions moléculaires.

D'autre part, les études portant sur les mélanges de molécules petite taille avec des molécules de haut poids moléculaire, en l'occurrence, les mélanges d'alcanes à longue chaîne et les aromatiques polycycliques, sont limitées dans la littérature. Il est donc particulièrement important de disposer d'informations sur les propriétés thermodynamiques de ce type de constituants. L'équilibre liquide-solide reste pratiquement le seul moyen permettant d'accéder aux fonctions d'excès de ce type de mélanges.

L'étude effectuée dans le présent travail concerne les mélanges n-C50/aromatique, et a pour but d'enrichir la banque des données des équilibres solide-liquide des mélanges hydrocarbonés et d'évaluer les modèles semi prédictifs et les méthodes de contribution de groupes. Pour cela, nous avons testé la capacité d'UNIQUAC, NRTL et Wilson à représenter les solubilités et les coefficients d'activité (et donc l'enthalpie libre d'excès). Concernant le modèle UNIFAC, nous avons cherché les limites d'application du concept de contribution de groupes, particulièrement vis-à-vis d'un allongement de chaîne de n-alcane ou et l'existence des cycles bans les molécules hydrocarbonés.

2. Travail expérimental

Le choix des substances a été délibérément effectué en vue d'une analyse plus fondamentale des diagrammes de phase. Les systèmes binaires formés de n-pentacontane et d'aromatiques sont à miscibilité totale à l'état liquide. La technique mise en œuvre est l'analyse calorimétrique différentielle à balayage.

Les mesures des solubilités ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre différentiel à balayage type 204 F1 Phoenix® ASC. Les conditions opératoires sont comme suite :

- Vitesse de chauffe : 0.8 °C/min
- Atmosphère inerte
- Débit de l'azote pur : 20 ml/mn (1,4 bar)
- Températures de la ligne de base : initiale Ti= 25° C, finale : Tf = 130° C
- Températures de l'échantillon : initiale Ti= 30° C, finale : Tf = 100° C
- Précision : $\pm 0.1^{\circ}$ C
- Sensibilité : 0.002 mW

L'appareil a été étalonné à l'aide de l'indium (pureté 99,99 %). Entre cinq et dix milligrammes sont pesés pour chaque détermination, dans une capsule en aluminium. Les fractions molaires pour les différents mélanges, ont été préparées soigneusement en pesant la masse nécessaire des deux constituants purs. Le mélange est ensuite chauffé tout en agitant jusqu'à fusion du constituant le moins volatil. Le mélange est immédiatement refroidi à l'aide d'azote liquide et en dernier lieu, pulvérisé. Le mélange préparé est étalé sur toute la surface d'une capsule pour ainsi avoir un meilleur contact thermique et favoriser l'obtention de thermogrammes de bonne résolution. La capsule est sertie et mise dans le bloc calorimétrique, au même titre que la capsule de référence.

3. Résultats et discussion

Les résultats expérimentaux de d'équilibre solide-liquide sont présentés sur les figures à suivre. Le calcul des coefficients d'activité est effectué selon l'équation de liquidus (1) :

$$\ln x_i^l = -\frac{\Delta_F H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{F,i}} \right) - \frac{\Delta_P H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{D,i}} \right) + \frac{\Delta_F C_{P,i}}{R} \left[\frac{(T_{F,i} - T)}{T} + \ln \frac{T}{T_{F,i}} \right] - \ln \gamma_i^l \tag{1}$$

où $\Delta_F H_i$, T_f , $\Delta_F C_{P,i}$, $\Delta_{ir} H_i$ et $T_{ir,i}$, sont respectivement, l'enthalpie molaires de fusion, capacité calorifique molaire (supposée indépendante de la température) durant le processus de fusion, l'enthalpie de changement de phase correspondent à la transition, la température transition du composé pur i. R est la constante des gaz parfait et finalement x_i, fraction molaire du composé i dans la phase liquide. La valeur de $\Delta_F C_{P,i}$ est assez faible de sorte qu'il peut se négliger.

3.1 Influences de la structure sur comportement du mélange :

Afin d'étudier l'influence de la structure, nous représentons simultanément l'évolution du coefficient d'activité en fonction de la composition du mélange pour les trois systèmes étudiés (figure 2).

Comme attendu, les mélanges n-C50/indole ont une forte déviation à l'idéalité. Ceci est attribué aux fortes interactions que présente le groupement –NH. En comparant nos résultats avec ceux d'autres auteurs [1,2], on constate que l'effet d'interaction est accentué avec l'augmentation de la chaîne moléculaire de n-alcane. Les mélanges n-C50/dibenzofurane présente un comportement proche à l'idéalité. L'atome d'oxygène de dibenzofurane n'exerce pratiquement aucune influence sur le comportement du mélange. Les mélanges de n-C50 avec le biphenyl présente une déviation négative à l'idéalité, donc une enthalpie d'excès négatif favorisant le mélange liquide.

4. Traitement thermodynamique

4.1. Méthodes de contribution de groupes

Les coefficients d'activité des constituants en phase liquide sont ainsi calculés à partir du modèle de Larsen et al. [3,4], en utilisant les équations (2) à (7).

$$\ln(\gamma_{i}) = \ln(\gamma_{i})^{C} + \ln(\gamma_{i})^{R}$$

$$(2)$$

$$\ln(\gamma_{i}^{C}) = \ln\left(\frac{\omega_{i}}{x_{i}}\right) + 1 - \frac{\omega_{i}}{x_{i}}$$

$$(3)$$

$$\ln\Gamma_{k} = \frac{z}{2}Q_{k}\left[1 - \ln\left(\sum_{m}\theta_{m}\Psi_{mk}\right) - \sum_{m}\frac{\theta_{m}\Psi_{km}}{\sum_{n}\theta_{n}\Psi_{mm}}\right]$$

$$(6)$$

$$w_{i} = \frac{x_{i}r_{i}^{2/3}}{\sum_{j}x_{j}r_{j}^{2/3}}$$

$$(4)$$

$$\psi_{nm} = \exp\left[-\frac{a_{nml} + a_{nm2}(T - T_{0}) + a_{nm3}\left(T\ln\left(\frac{T_{0}}{T}\right) + T - T_{0}\right)}{T}\right]$$

$$(7)$$



Figure 1 Evolution des coefficients d'activité expérimentaux du n-C50 en solution dans un HAP : ■ Indole, ▲ Dibenzofurane, ● Biphényl.

où w_i , est la fraction de surface moléculaire de la molécule i, r_i est le paramètre de volume de molécule i, $V_k^{(i)}$ est le nombre du groupe k dans la molécule i, Γ_k est le coefficient d'activité du groupe k dans le mélange, $\Gamma_k^{(i)}$ est le coefficient d'activité du groupe k dans le molécule i, Z est le nombre de coordination, Q_k Paramètre de surface du groupe k. Les fractions de surface des groupes m et n dans la phase liquide sont θ_m , θ_n respectivement. Ψ_{nm} , a_{nm1} , a_{nm2} , a_{nm3} sont les paramètres d'interaction de groupes entre les groupes n et m et finalement T₀ est la température standard.

En utilisant le modèle UNIFAC modifié par Gmehling et al.[5,6], les coefficients d'activité sont calculés moyennant les équations (2), (5), (8), (9) et (10).

où r_i et q_i sont respectivement les paramètres de volume et de surface de molécule i.

Dans le cas du modèle de Kehiaian [7] les coefficients d'activité des constituants sont calculés à partir des équations (11) à (7).

$$\ln(\gamma_{i}) = \ln(\gamma_{i})^{c} + \ln(\gamma_{i})^{R}$$
(11)
$$g_{1,2} = -\frac{1}{2} \sum_{s} \sum_{t} (\alpha_{s_{1}} - \alpha_{s_{2}})(\alpha_{t_{1}} - \alpha_{t_{2}})g_{st}$$
(17)

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \tag{12}$$

$$\alpha_{xi} = \frac{q_{xi}}{q_i} \tag{18}$$

$$w_{i} = \frac{x_{i} r_{i}^{2/3}}{\sum_{i} x_{j} r_{j}^{2/3}}$$
(13)
$$\alpha_{s} = \alpha_{s1} . \xi_{1} + \alpha_{s2} . \xi_{2}$$
(19)

$$\Phi_{i} = \frac{r_{i}x_{i}}{\sum_{i}r_{j}x_{j}}$$
(14)
$$\frac{g_{St}(T)}{RT} = C_{St,1} + C_{St,2} \left[\frac{T^{0}}{T} - 1\right]$$
(20)

$$\ln \gamma_i^R = q_i \cdot (1 - \xi_i)^2 \cdot \left(\frac{g_{12}}{RT}\right)$$
(15) $C_{st,1} = \frac{g_{st}^0}{RT^0}$ (21)

$$\xi_{i} = \frac{q_{i} x_{i}}{\sum_{j} q_{j} x_{j}}$$
(16) $C_{st,2} = \frac{n_{st}^{2}}{RT^{0}}$ (22)

où α_{si} et α_{ti} sont les fractions de surface de type s et de type t, ξ_i est fraction de surface du constituant i, θ_m est la fraction de surface du groupe k, θ_i est la fraction moléculaire de surface du constituant i, Φ_i est la fraction moléculaire de volume du constituant i, g_{st} est l'enthalpie libre molaire d'inter-échange, h_{st}^0 est l'enthalpie molaire d'inter-échange et enfin, g_{ij} est l'énergie molaire d'interactions entre le composé i , j.

Les valeurs des coefficients d'activité calculés au moyen de ces modèles sont comparées à celles obtenues expérimentalement, en calculant l'écart quadratique moyen (%) défini par la relation :

$$\sigma_i = \left[\frac{1}{n} \sum_{j} \left(\frac{\gamma_{i,\text{exp}}^j - \gamma_{i,\text{cal}}^j}{\gamma_{i,\text{exp}}^j}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}.100, i = 1, 2$$
(23)

Le choix des groupes pour le modèle UNIFAC repose, bien évidemment, sur le découpage effectué par les auteurs des deux versions modifiés. Pour les n-alcanes nous avons défini les groupes suivant : CH_3 et CH_2 qui font partie du groupe principal CH_2 . Ils ont des paramètres d'interactions identiques et ne diffèrent que par leurs paramètres structuraux.

Pour les composés aromatiques nous définissons les groupes suivants :

- AC et AC (appartenant au même groupe principale AC) pour le biphenyl,
- AC, AC et ACO pour le dibenzofurane,
- et AC, AC et CHNH pour l'indole.

Quand au modèle du réseau rigide, toute en se basant sur les travaux de Kehiaian [7] et selon la disponibilité des données, nous avons défini deux groupes aliphatiques, CH3 et CH2, et un groupe éther -O-, où les paramètres énergétiques sont estimés.

Il est à noter que la plupart des résultats obtenus à partir de la modélisation, en utilisant les paramètres des auteurs (Gmehling, Larsen et Kehiaian), sont éloignés des résultats expérimentaux. Pour cette raison, nous avons opté pour l'ajustement des paramètres d'interactions en recherchant le minimum d'une fonction objectif et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées des coefficients d'activité, en utilisant les deux versions du modèle UNIFAC. Dans notre cas, la fonction objective traduit clairement la somme des écarts quadratiques moyens; elle est définie par les relations:

$$Fo_{1} = \left[\frac{1}{n}\sum_{j} \left(\frac{\gamma_{1,exp}^{j} - \gamma_{1,cal}^{j}}{\gamma_{1,exp}^{1}}\right)^{2}\right] (j = 1, 2..., n)$$
(24)

$$Fo_{2} = \left[\frac{1}{n}\sum_{j} \left(\frac{\gamma_{2,\exp}^{j} - \gamma_{2,cal}^{j}}{\gamma_{2,\exp}^{l}}\right)^{2}\right] (j = 1, 2..., n)$$
(25)

 Fo_1 et Fo_2 désignent respectivement, la fonction objectif représentant la partie riche en aromatique et celle riche en aliphatique. La minimisation de la fonction objective globale est effectuée au moyen de la méthode du simplexe de Nelder et Mead [8]. L'ajustement paramétrique est effectué sur un ou deux paramètres de type anm pour le modèle UNIFAC, et un seul paramètre A tels que:

 $A = g_{st}^{0} = C_{st,1} RT^{0}$

pour le modèle du réseaux rigide.

Pour la partie riche en n-C50, les erreurs les plus grandes concernent les mélanges avec biphenyl, en particulier dans le cas du modèle du réseau rigide qui où σ_1 attente 52.69 %. Ceci est éventuellement du à la mauvaise prise en compte de la composante combinatoire, et ou la composant énergétique. A l'exception de ce résultat, l'ajustement des paramètres d'interaction conduit à une amélioration nette de la qualité des prévisions. Le modèle de Larsen permet d'obtenir par exemple une moyenne des écarts égale à 18.20 %.

Ainsi, pour suivre l'évolution de la solubilité du n-pentacontane dans les polyaromatiques nous avons rapporté sur les figures 3 à 5 les diagrammes de solubilité expérimentale et prédite.

Le mélange n-C50/indole, comme il est cité supra, dévie fortement à l'idéalité pour des petites fractions molaires de n-C50. Il semble que le modèle d'UNIFAC version Lyngpy (Ly) reproduit très bien les résultats expérimentaux pour des fractions molaires de n-C50 inférieures à 0,7.

Le mélange n-C50/biphenyl présente une déviation positive à l'idéalité à des compositions inférieures à 0.2 en n-C50. A partir de cette dernière valeur nous remarquons une déviation positive, jusqu'à ce que la composition en n-C50 devienne égale à 0.7 où le mélange tend vers un comportement idéal. Quand la capacité des modèles à reproduire les résultats, il apparaît

que le modèle UNIFAC permet une bonne restitution des données, si on excepte les concentrations faibles de n-C50. En revanche, le modèle du réseau rigide convient assez mal pour représenter les données expérimentales, en particulier dans les zones des fractions molaires inférieures à 0.7.

Le mélange n-C50/dibenzofurane forme un eutectique simple une fraction égale 0.1 de n-C50. Visuellement, on peut juger que la qualité d'estimation des solubilités est plus ou mois bonne. L'allure des courbe des valeurs estimées avec les modèles UNIFAC, dans ses deux versions, et réseau rigide est sensiblement la même et ils reproduisent pratiquement les mêmes résultats.



Figure 4 Evolution des solubilités – Système n-C50 (1) + dibenzofurane (2) ■ Exp., -0- UNIFAC Do, -△- UNIFAC Ly, -∇- Réseau rigide, -◊- modèle ideal

4.2 Modèles semi prédictifs

Comme pour les méthodes de contribution de groupe, on suivra la même démarche pour discuter la capacité des modèles basant sur le concept de composition locale Wilson, NRTL et UNIQUAC.

Pour un mélange binaire, les coefficients d'activité sont calculés selon ces modèles par les expressions suivantes [9-11] :

- Wilson :

$$\ln \gamma_{i} = -\ln(x_{i} + \Lambda_{ij}x_{j}) + x_{j} \left[\frac{\Lambda_{ij}}{x_{i} + \Lambda_{ij}x_{j}} - \frac{\Lambda_{ij}}{x_{j} + \Lambda_{ji}x_{j}} \right] (26) \qquad \Lambda_{ij} = \frac{V_{j}^{l}}{V_{i}^{l}} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \text{ et } \Lambda_{ii}$$

avec $i \neq i$ et $i = 1$ ou 2

avec $1 \neq j$ et i=1 ou 2. où

 V_i^l : volume molaire liquide du composant i pur.

 $\lambda_{ii} - \lambda_{ii} = \Delta \lambda_{ij}$: l'énergie d'interaction intermoléculaire.

- NRTL :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^l}{V_i^l} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \text{ et } \Lambda_{ii} = 1, \forall i \ (27)$$

$$\ln \gamma_{i} = x_{j}^{2} \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_{i} + x_{j} G_{ji}} \right)^{2} + \tau_{ij} \frac{G_{ij}}{(x_{j} + x_{i} G_{ij})^{2}} \right] (28)$$

(30)

(29)

 $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT}$ $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \ ; \ \tau_{ij} \neq \tau_{ji}$

 g_{ij} est un paramètre d'enthalpie libre concernant l'interaction i-j; $g_{ij} = g_{ji}$. α_{ij} caractérise l'environnement de la molécule i par les molécules j; $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

- UNIQUAC :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{2}$$

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \left(\frac{Z}{2}\right) q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j$$
(31)

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ji}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right]$$
(32)

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$
(33)

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_i x_i}, \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum x_j r_j} \tag{34}$$

où θ_i et ϕ_i sont les fractions surfacique et volumique de la molécule *i*. Z est le nombre de coordination, généralement pris égal à 10.

La qualité de la prévision est caractérisée par le calcul des écarts entre les températures de solubilité expérimentales et celles issues du travail de la modélisation. Ces écarts sont calculés selon l'expression suivante :

$$\sigma_{\rm T} = \left[\sum_{i=1}^{n} (T_i(\text{expt}) - T_i(\text{calc}))^2 / (n-m)\right]^{1/2}$$
(35)

n est le nombre de valeurs expérimentales.

m est le nombre de paramètres à ajuster.

On définit également les déviations relatives sur les coefficients d'activités par l'expression :

$$\sigma = \left[\frac{1}{n} \sum_{j} \left(\frac{\gamma_{exp} - \gamma_{cal}}{\gamma_{exp}}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} .100$$
(36)

L'ajustement paramétrique s'effectue, comme auparavant, par la minimisation de la fonction objectif selon l'équation (36), à l'aide de la méthode du simplex de Nelder et Mead.

Fo = min
$$\sum_{i=1}^{n} \{T_i(exp) - T_i(cal)\}^{2}$$
 (37)

avec :

 $T_i(exp)$, la température de fusion expérimentale, $T_i(cal)$, la température de fusion calculée et n le nombre de points expérimentaux.

Les équilibres solide-liquide des systèmes binaires étudiés sont représentés sur les figures 6 à 8.



Figure 5 ELS du système n-C50 (1) + indole (2) ■ Exp., -○- NRTL, -△- Wilson, -▽- UNIQUAC, -◊- modèle idéal



Figure 6 ELS du système n-C50 (1) + biphényl (2) ■ Exp., -○- NRTL, -△- Wilson, -∇ - UNIQUAC, -◊- modèle idéal



Figure 7 ELS du système n-C50 (1) + DBF (2) ■ Exp., -○- NRTL, -△- Wilson, -∇- UNIQUAC, -◊- modèle idéal

D'après ces résultats, il parait que les trois modèles ont des bonnes performances et reproduisent assez bien les valeurs expérimentales. Néanmoins le modèle Wilson donne les meilleures estimations. En effet le modèle Wilson présente, à l'exception des du mélange n-C50/biphenyl, une moyenne des écarts δ_T égale à de 0,91595 et de σ égale 4,4638 sur la totalité des systèmes étudiés. Pour le mélange n-C50/dibenzofurane, le modèle NRTL et UNIQUAC reproduisent pratiquement les mêmes résultats.

5. Conclusion

La solubilité de n-C50 avec le biphényl, dibenzofurane ou l'indole, a été mesurée par le biais d'un calorimètre différentiel à balayage. Lors de l'application des modèles de contribution de groupes nous avons constaté des décalages des aux résultats expérimentaux. Afin de corriger ces écarts, il nous a été nécessaire d'ajuster les paramètres d'interaction moléculaires. Avec les nouveaux paramètres ajustés, nous avons pu obtenir une amélioration très nette des résultas prédits, en particulier pour le modèle UNIFAC version Lyngpy. Les résultats de calcul avec le modèle de Kehiaian ne sont pas satisfaisants, en particulier pour le système n-C50/biphenyl. Les résultas expérimentaux ont été également corrélés à l'aide des modèles Wilson, NRTL et UNIQUAC. A l'exception du système n-C50/biphenyl, ces résultats sont bien reproduits en particulier dans le cas du modèle de Wilson.

L'analyse du comportement de mélange nous a permet de constater des fortes déviations à l'idéalité dans le système n-C50/indole. Ceci a été attribué aux fortes interactions entre le groupement –NH et la longue chaîne de n-pentacontane. Il été aussi remarqué que l'atome d'oxygène n'exerce pratiqument pas d'influence sur le comportement du mélange n-C50/dibenzofurane, et que ce comportement rapproche à l'idéalité.

Références bibliographiques

- [1] A. Hamidi ; 'Traitement thermodynamique des mélanges formés de l'indole en solution dans l'acénaphtène ou le dibenzofurane' ; Mémoire de Magister, Ecole Militaire Polytechnique, Alger (2009).
- [2] C. Yokoyama, T. Ebina et S. Takahashi ; J. Chem. Eng. Data, 38, 583-586 (1993).
- [3] B. Wunderlich ; Macromolecular Physics, Vol. **3**, Academic Press, NewYork (1980).
- [4] B.L Larsen, P. Rasmussen et A. Fredenslund ; Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274-2286 (1987).
- [5] U. Weidlich et J. Gmehling ; Ind. Eng. Chem. Res., **26**, 1372-1381 (1987).
- [6] J. Gmehling, J. Li et M. Schiller; Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 178-193 (1993).
- [7] H.V. Kehiaian, J.P. Grolier et G.C. Benson ; Journal de Chimie Physique, **75**, 11-12 (1978).
- [8] J.A. Nelder et R. Mead ; "A simplex method for function minimization", Comp. J., 308-313 (1965).
- [9] G.M. Wilson ; J. Am. Chem. Soc. **86**, 127-130 (1964).
- [10] H. Renon et J.M. Prausnitz ; AlChE J. 14, 135-144 (1968).
- [11] D.S. Abram et J.M. Prausnitz ; AlChE J. **21**, 116-128 (1975).