

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
ET MODELISATION MOLECULAIRE, LATA2M



THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR en Physique

par

Mademoiselle **Latifa BENDIAF**

Sur le Thème

**Etude des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des
mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse**

Jury proposé

Président	Pr Abdelkader BERRAYAH	Univ. Tlemcen (Algérie)
Directrice de Thèse	Pr Amina NEGADI	Univ. Tlemcen (Algérie)
Examineurs	Dr. Ilham MOKBEL	UCB-Lyon1 (France)
	Dr. Abdelhak BOUSSAID	Univ. Tlemcen (Algérie)
	Dr. Zahia ZIZI	Univ. Sidi Bel Abbes (Algérie)

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEEN

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE
ET MODELISATION MOLECULAIRE, LATA2M



THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR en Physique

par

Mademoiselle **Latifa BENDIAF**

Sur le Thème

**Etude des propriétés thermodynamiques et thermophysiques des
mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse**

Jury proposé

Président	Pr Abdelkader BERRAYAH	Univ. Tlemcen (Algérie)
Directrice de Thèse	Pr Amina NEGADI	Univ. Tlemcen (Algérie)
Examineurs	Dr. Ilham MOKBEL	UCB-Lyon1 (France)
	Dr. Abdelhak BOUSSAID	Univ. Tlemcen (Algérie)
	Dr. Zahia ZIZI	Univ. Sidi Bel Abbes (Algérie)

SOMMAIRE

Avant propos	01
Introduction générale	03
CHAPITRE I : La biomasse	10
I.1. Introduction	11
I.2. La biomasse	11
I.3. Avantages et inconvénients de la biomasse	12
I.4. Composition de la biomasse	14
I.5. Propriétés de la biomasse	17
I.6. Les principales voies d'utilisation énergétiques de la biomasse	19
I.7. Les applications de la biomasse	29
I.8. Produits issus de la biomasse	31
CHAPITRE II: Détermination Expérimentales des Equilibres Liquide- Vapeur	39
II.1. Généralités	41
II.2. Dispositif expérimental N°1	41
II.3. Dispositif expérimental N°2	50
II.4. Dispositif expérimental N°3	58
II.5. Les produits utilisés	60
II.6. Exploitation des résultats	60
II.7. Résultats et discussions	64
CHAPITRE III: Modélisation des diagrammes d'équilibres Liquide - Vapeur	123
III.1. Le modèle NRTL	124
III.2. Le modèle UNIQUAC	125

III.3. Modèle UNIFAC (UNiversal Functionnal Activity Coefficient)	125
III.4. Résultats et discussions	133
CHAPITRE IV: Propriétés volumétriques et acoustiques des systèmes binaires	141
IV.1. Introduction	142
IV.2. Partie expérimentale	143
IV.3. Résultats et discussions	144
Conclusion Générale	197

Avant propos

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, sous la direction du Professeur **Amina NEGADI** de l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma vive reconnaissance pour le suivi, le support et l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail. Ses compétences scientifiques ainsi que ses conseils m'ont été précieux pour mener à bien la réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage sincère de ma haute considération. Ce fut un plaisir de travailler avec elle.*

*Je remercie tout particulièrement Professeur **Latifa NEGADI**, Directrice du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire à l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen, pour ses compétences scientifiques, ses conseils, et son aide pendant ces années de thèse. Merci de tout cœur.*

*Je remercie Madame **Ilham MOKBEL**, Maître de Conférences-HDR et responsable de l'Equipe « Thermodynamique et Analyses » du Laboratoire Multimatériaux et Interfaces-UMR 5615 (Université Claude Bernard - Lyon I, France) où une partie de cette thèse a été réalisée. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour la formation scientifique qu'elle m'a donnée. Je la remercie également pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.*

*Ma gratitude va également à Monsieur **Jacques JOSE**, Professeur Emérite à l'Université Claude Bernard - Lyon I, France, pour l'aide et les nombreux et précieux conseils qu'il m'a prodigué durant mes séjours au Laboratoire Multimatériaux et Interfaces-UMR 5615 (Université Claude Bernard - Lyon I, France)*

*Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur **Abdelkader BERRAYAH**, Professeur à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le Président du jury.*

*Je remercie vivement Monsieur **Abdelhak BOUSSAID**, Maitre de Conférences à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger le présent travail.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame **Zahia ZIZI**, Maitre de Conférences à l'Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbes pour avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.*

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutient au cours de la réalisation de ce travail soient sincèrement remerciées.

Introduction Générale

Le rôle de l'énergie est essentiel dans notre société. Tous nos secteurs d'activités, habitats, transports, industrie, agriculture en dépendent.

Les grandes mutations technologiques dans le domaine de l'énergie ont entraîné des changements majeurs dans le fonctionnement économique et social du monde dans lequel nous vivons. Il suffit de penser à la révolution industrielle marquée par le charbon comme source d'énergie, au développement du transport automobile et aérien lié à l'exploitation à grande échelle du pétrole du XX^{ème} siècle, ainsi qu'au rôle croissant de l'électricité dans notre système économique.

Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de la consommation d'énergie n'est plus seulement associé à l'idée de progrès, mais aussi à un certain nombre de menaces pesant sur notre société et notre environnement.

Les risques d'épuisement des énergies fossiles, et en tout premier lieu du pétrole, représentent un premier facteur d'inquiétude. L'imminence d'un plafonnement de la production pétrolière est évoquée de manière récurrente. Les tensions sur les approvisionnements pétroliers, induites par une demande croissante, entretiennent une instabilité des prix et se conjuguent avec des facteurs politiques pour des menaces de crises.

L'impact sur l'environnement de la production d'énergie à partir des combustibles fossiles devient également de plus en plus préoccupant. Aux risques pour l'environnement à l'échelle locale s'ajoute à présent le danger du réchauffement climatique provoqué par les émissions de dioxyde de carbone.

La solution peut paraître simple. Il suffit de s'affranchir des énergies fossiles et de les remplacer par des énergies renouvelables (Rojey, 2008).

Les énergies renouvelables peuvent être réparties en cinq grandes familles selon l'origine de la source, à savoir : l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie géothermique et la biomasse (Deglise et al, 2004).

a. L'énergie solaire :

La surface de la terre reçoit une quantité d'énergie solaire équivalente à 10 000 fois la demande énergétique mondiale ! On dispose ainsi d'un potentiel de 1 à 4 MWh/m²/an.

L'énergie du soleil peut être utilisée de différentes façons. Le « solaire passif » implique par exemple la conception de bâtiments qui utilisent la lumière directe du soleil pour le chauffage et diminuent ainsi le besoin en électricité. Ces bâtiments doivent être parfaitement isolés, d'où l'importance des innovations techniques dans ce domaine de l'isolation thermique et dans celui des matériaux, des vitrages, etc.

Le solaire thermique consiste à utiliser soit des panneaux solaires ou bien des miroirs orientés qui vont concentrer la puissance calorifique contenue dans le rayonnement solaire sur un foyer. Elle sera ensuite transférée à un liquide caloporteur, en général de l'eau, qui sera porté à ébullition et actionnera une turbine à vapeur. Ces installations ne fonctionnent que le jour et sont soumises aux variations météorologiques.

Enfin les systèmes photovoltaïques permettent la conversion directe du rayonnement solaire en électricité par des cellules à base de silicium ou tout autre matériau ayant cette propriété de conversion lumière/électricité (Khelfa, 2009).

b. L'énergie éolienne :

C'est l'énergie cinétique du vent, mouvement de l'air dans les gradients de pression résultants du chauffage inégal de l'atmosphère par le rayonnement solaire. La force de Coriolis due à la rotation de la terre ainsi que, la nature et la proximité entre autres, modifient le régime des vents et font de l'énergie éolienne une grandeur difficilement prédictible. Aussi le gisement énergétique éolien d'un site s'évalue – t –il à partir de lois empiriques déduites de la vitesse locale du vent (Vauge, 1982).

c. L'énergie hydraulique :

C'est l'énergie de l'eau, dans la phase de ruissellement de son cycle naturel (évaporation, transport, précipitation), lui-même alimenté par l'énergie solaire. Cette énergie a été initialement utilisée pour produire de l'énergie mécanique (Vauge, 1982).

d. L'énergie géothermique :

C'est la une manifestation de la chaleur interne de la terre, entretenue par la désintégration d'éléments radioactifs dans les couches profondes du globe (Vauge, 1982).

e. La biomasse :

Elle représente l'ensemble de la matière vivante (végétale et animale). Elle est classée en deux familles : sèche (ligneuse) et humide (Technique de l'ingénieur, 2013).

Parmi les énergies renouvelables (énergie solaire, énergie éolienne, énergie hydraulique, énergie géothermique et la biomasse), c'est l'énergie issue de la biomasse qui est de loin la plus prometteuse en raison de son renouvellement, de sa biodégradabilité et de la quantité acceptable des émissions de gaz (Deglise et al, 2004).

La biomasse, dans son état brut est difficilement utilisable comme combustible ou du moins avec un très mauvais rendement énergétique. Néanmoins, sa transformation permet d'obtenir des combustibles plus usuels (Magloire et al., 2004).

Cette thèse, entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques et thermophysiques des systèmes contenant des composés dérivés de la biomasse initié au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Il vise à mettre à la disposition de la communauté scientifique des grandeurs expérimentales de qualité.

Le présent travail a été consacré à l'étude des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur et des propriétés volumétriques et acoustiques des mélanges binaires contenant des composés dérivés de la biomasse. Il s'agit principalement du furfural et d'un des ses dérivés : l'alcool furfurylique en présence d'alcool (éthanol, 1-butanol, 2-butanol), d'eau ou de toluène.

Dérivé de la biomasse lignocellulosique, le furfural a gagné l'attention comme une molécule alternative bi-resourcée. Il est à la base de la production de plusieurs produits : antiacides, engrais, matières plastiques, peintures, Récemment, il a été identifié comme l'un des produits chimiques les plus prometteurs pour la production durable de combustibles et de produits chimiques au 21ème siècle.

La connaissance des propriétés thermodynamique (capacité calorifique, énergie libre de Gibbs, enthalpie molaire d'excès, ...) et thermophysiques (densité, la vitesse du son, indice de réfraction, viscosité, ...) permettent le développement de nouvelles corrélations et/ou modèles prédictifs. Ces propriétés sont également importantes pour étudier les interactions

intermoléculaires qui peuvent se produire dans des mélanges liquides, en particulier lorsque les liaisons hydrogène sont présentes.

Cette thèse comprend quatre chapitres, une introduction générale et une conclusion.

Dans le chapitre I, une revue bibliographique concernant la biomasse, sa définition, sa composition, ses propriétés, les processus de sa conversion, ..., est présentée.

Le second chapitre est consacré à l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires suivants :

- *Alcool furfurylique (1) + Ethanol (2)*
- *Alcool furfurylique (1) + Toluène (2)*
- *Alcool furfurylique (1) + Eau (2)*
- *Furfural (1) + Ethanol (2)*
- *Furfural (1) + 2-Butanol (2)*
- *Furfural (1) + Toluène (2)*

Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide de trois appareils statiques originaux à différentes températures. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants.

Le troisième chapitre de la thèse est réservé à la modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur (présentées dans le chapitre II). Dans un premier temps, les principales équations des différents modèles utilisés, à savoir NRTL, UNIQUAC et Modified UNIFAC (Dortmund) sont présentées. Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur des différents systèmes obtenus, ont été ensuite corrélées, en utilisant les trois modèles de coefficients d'activité ; Une discussion des résultats est effectuée.

Dans le chapitre IV, sont rapportées les valeurs des densités et vitesses du son pour les six systèmes binaires suivants :

- *Furfural (1) + Ethanol (2)*

- *Furfural (1) + 1-Butanol (2)*
- *Furfural (1) + 2-Butanol (2)*
- *Furfural (1) + Toluène (2)*
- *Alcool furfurylique (1) + Ethanol (2)*
- *Alcool furfurylique (1) + Toluène (2)*

Les valeurs expérimentales ont été utilisées pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique, et la déviation de la compressibilité isentropique, respectivement, sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée (T = 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K). L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corréler le volume molaire d'excès et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse de son ont été appliquées aux données expérimentales. La littérature ouverte montre qu'il n'y a pas de données disponibles pour les six systèmes binaires étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Deglise. X, Dannot. A, Bois énergie, Techniques de l'ingénieur, 2004, be8535.

Khelfa A., Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique, thèse de doctorat (2009).

Magloire P., Héteu T., Les certificat vert et l'électricité renouvelable, Press universitaires de Louvain, (2004) 53-55.

Rojey. A, Energie & Climat, Edition Technip, Paris, 2008.

Techniques de l'Ingénieur, La biomasse pour le chauffage, (2013) 1-18.

Vauge C., Introduction générale sur les différentes énergies renouvelables, Techniques de l'Ingénieur, (1982) 1-22.

Chapitre I

La biomasse

I.1.INTRODUCTION :

Par rapport aux énergies fossiles comme le charbon, le pétrole, le gaz et l'uranium, les énergies renouvelables sont liées « en principe » à des sources inépuisables comme le soleil, le vent, la marée, l'énergie hydraulique, la géothermie, la biomasse et les déchets. Leur exploitation est accompagnée d'une émission minimale de déchets et de polluants contrairement au cas des énergies fossiles.

Les énergies renouvelables peuvent être réparties en cinq grandes familles selon l'origine de la source, à savoir : l'énergie solaire, l'énergie éolienne, l'énergie hydraulique, l'énergie géothermique et la biomasse comprenant l'incinération des déchets.

En fonction de la finalité et/ou de la nature de l'énergie obtenue à partir de la source (chaleur, électricité, carburant liquide, combustible gazeux), on distingue actuellement neuf types d'énergies renouvelables, à savoir : le solaire photovoltaïque, le solaire thermique, l'hydraulique, l'éolien, la géothermie, l'énergie issue du bois, les biocarburants, le biogaz, et la valorisation énergétique des déchets.

Parmi les énergies renouvelables, c'est l'énergie issue de la biomasse qui est de loin la plus importante puisque la plus prometteuse (Deglise, 2010).

Nous nous intéressons, dans ce chapitre, à la biomasse pour laquelle nous passerons en revue quelques généralités telles que : sa définition, sa composition, ses propriétés, ses applications, etc...

I.2. LA BIOMASSE (Technique de l'ingénieur, 2013)

Grâce à l'énergie solaire, à l'eau et aux éléments minéraux contenus dans le sol, les plantes absorbent le gaz carbonique et renouvellent le stock d'oxygène de notre atmosphère. Par le mécanisme de la photosynthèse, elles fabriquent des hydrates de carbone constituant principal des matières végétales.

Au sens large, « la biomasse » désigne l'ensemble de la matière vivante. Depuis le choc pétrolier de 1973, cette terminologie s'applique aux produits organiques végétaux ou animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques, que l'on classe couramment, selon leur taux d'humidité, en deux grandes familles :

- La « biomasse sèche » qui comprend la « biomasse ligneuse » (bûches, résidus forestiers et petits bois de haie, produits connexes de la transformation du bois, élagages urbains et des bords de routes, bois de rebut, ainsi que les pailles et autres résidus de récoltes ;
- La « biomasse humide » qui regroupe les flux de déchets organiques issus de l'activité agricole (déjections animales), des industries agroalimentaires (abattoirs, laiteries, cidreries-distilleries, etc.) et des collectivités (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères, graisses organiques et produits résiduels).

Selon une autre définition, la biomasse est toute matière provenant du vivant. Elle a la propriété d'être une source soit d'énergie soit de matière première (Lancaster, 2002).

I.3. Avantages et inconvénients de la biomasse

Lors de l'utilisation et la transformation de la biomasse pour produire de l'énergie, cette dernière offre de nombreux avantages et inconvénients qui ont une influence sur l'économie et l'environnement. Parmi ses avantages et ses inconvénients, on cite :

I.3.1. Avantages :

- La biomasse participe au traitement et à la destruction des déchets organiques.
- A l'heure où le prix des carburants ne cesse d'augmenter, cette énergie serait une bonne alternative au pétrole.

- Les ressources de la biomasse sont disponibles à grande échelle.
- La biomasse est une ressource renouvelable lorsqu'utilisée et gérée de façon durable (Pellecuer, 2007).
- La biomasse peut être convertie en différentes formes d'énergie. Par exemple, le bois peut être traité et converti en gaz (Ademe, 2007).
- L'utilisation du bois-énergie maîtrise le cout de l'énergie sur le long terme puisque, à la différence des énergies fossiles, le combustible bois n'est que très peu influencé par les variations conjoncturelles du prix du baril de pétrole (Technique de l'ingénieur, 2013).
- la biomasse n'est pas inerte : après une période plus au moins longue, elle se dégrade et retourne à l'état gazeux (CO₂, CH₄, NH₃, etc.). Sa valorisation énergétique correspond à la maîtrise technologique de ces processus. Elle procure des énergies renouvelables (chauffage à la paille ou biogaz, etc.) et des amendements/engrais organiques ou minéraux qui se substituent aux énergies fossiles et aux fertilisants du commerce. Cette utilisation raisonnée participe au maintien des équilibres biogéochimiques : ainsi les émissions de CO₂ renouvelable émanant de la combustion de biogaz sont neutres vis-à-vis de l'effet de serre (Technique de l'ingénieur, 2013).

I.3.2. Inconvénients

- La production de biocarburants a un prix conséquent n'est pas encore totalement développée.
- Pour produire de la biomasse, il faut des terres agricoles, sauf qu'il y en a peu de disponible. Les cultures vivrières devront donc être rachetées ou abandonnées au profit de la production de biocarburants.
- La biomasse peut être polluante si elle est mal utilisée. (Ex: Un hectare de sol absorbe normalement 4 tonnes de dioxyde de carbone par an alors qu'un hectare mal-labouré rejette 1 tonne de dioxyde de carbone par an).

- L'inconvénient majeur de la mise en pratique de la biomasse est que le bois, qui devient source d'énergie après combustion, est souvent surexploité par les industriels. Ce qui provoque une déforestation. Cela peut avoir des effets nocifs sur la biodiversité. De plus, la combustion du bois rejette des éléments néfastes dans l'atmosphère (Ademe, 2007).

I.4. COMPOSITION DE LA BIOMASSE

La biomasse est constituée majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène (Kirubakaran et al., 2008). Comparativement aux principaux combustibles d'origine fossile, les teneurs importantes en oxygène des biomasses ont la particularité d'avoir un faible pouvoir calorifique (Demirbas, 2010).

Les composants de la biomasse incluent aussi la cellulose, l'hémicellulose, la lignine, les lipides, les protéines, les sucres simples, l'amidon, l'eau, les hydrocarbures, les cendres et d'autres composés. Dans la biomasse, la cellulose constitue la fraction la plus large, suivie de l'hémicellulose, la lignine, les cendres,... (Caballero et al., 1996; Shebani et al., 2008 ; Demirbas, 2010) .

I.4.1. La cellulose :

Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est constamment associée aux hémicelluloses. Le complexe cellulose-hémicellulose prend alors le nom d'holocellulose. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ est caractérisé par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranoses constituant une chaîne de cellulose (Figure I.1) (CY Chang et al. 2007 ; Wooten et al., 2004). Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranoses est d'environ 1500, alors que pour la cellulose du bois, il peut atteindre 10000. Ce corps chimiquement bien défini est constitué à 98% d'unités -O-

glucopyranose reliées par des liaisons β (1-4) glucosidiques. Chaque motif glucose est tourné de 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogène intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle. La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge (Sjostrom ,1993). Elle se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 mm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 mm et de longueur infinie.

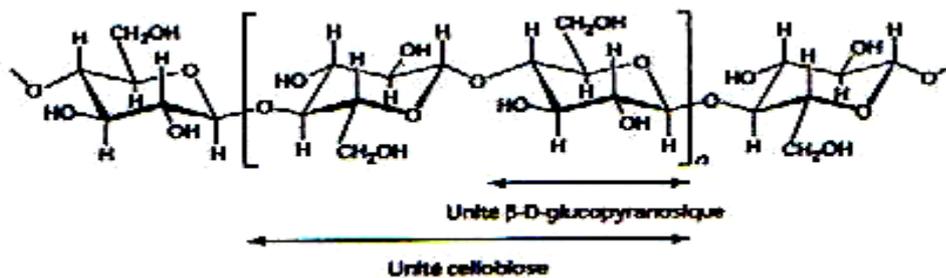


Figure I.1 : La cellulose (Deglise, 2010)

Certains auteurs (Shebani et al., 2008 ; Barud et al., 2008 ; Sevdibeygolu et al., 2008) expliquent la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles. La perte de certaines propriétés mécaniques du bois chauffé serait due simultanément aux cassures des liaisons glucosidiques entre les monomères de glucose et des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires (Emsley et al., 1994). Cette fragilité serait accentuée par la présence de sucres, tels que le galactose, le mannose et le xylose, au sein des fibres (Nevell et al., 1985). Concernant la cristallinité de la cellulose, les hypothèses sont multiples. De façon générale, le traitement thermique conduirait à une augmentation sensible du taux de cristallinité global. La raison la plus probable serait un changement de l'état cristallin avec cristallisation des zones amorphes. Par rapport à la partie hautement microcristalline, il semblerait que les régions amorphes soient plus réactives, les molécules moins ordonnées étant préférentiellement dégradées (Sivonen et al., 2002). Des études ont montré qu'un traitement thermique continu ou intermittent aurait les mêmes effets sur le degré de cristallinité de la cellulose (Bhuiyan et al., 2001).

I.4.2. Les hémicelluloses :

Les hémicelluloses sont des polymères de polysaccharides ramifiés à basse masse molaire (masse moléculaire moyenne < 30000) (Goyal et al., 2008). Elles sont constituées de sucres en C₅ (pentoses) dont les principaux représentants sont les xylanes (Figure I.2) ou C₆ (hexoses) représentés par les glucomannanes (Wooten et al., 2004).

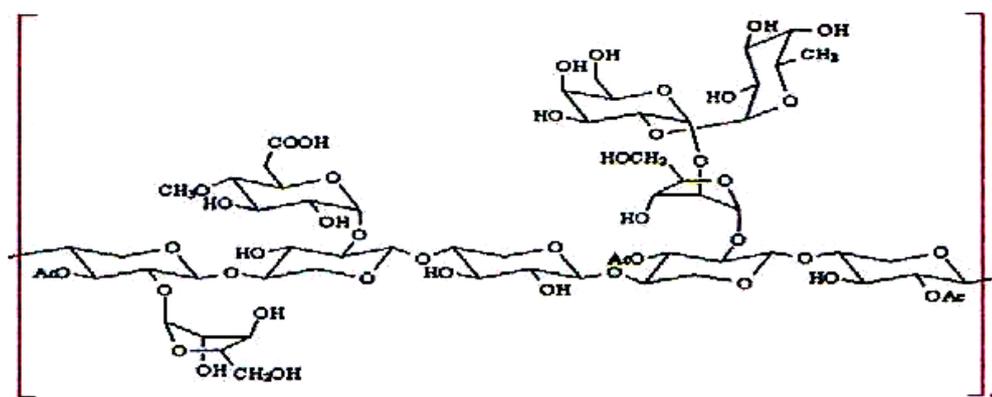


Figure I.2 : Structure simplifiée du xylane (Ademe, 2001)

La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètres qui auront un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique. Les feuillus contiennent environ 25 % de xylanes et 5 % de glucomannanes. Les résineux contiennent environ 10 % de xylanes et 15 à 20 % de glucomannanes.

I.4.3. La lignine :

La lignine est la deuxième matière organique la plus abondante sur Terre après la cellulose et l'hémicellulose (Davin et al., 2005 ; Gosselink et al., 2004 ; Demirbas ,2010). Elle rigidifie la paroi cellulaire et c'est grâce à elle que les records de taille du monde vivant sont atteints par des végétaux terrestres. La lignine est un

polymère tridimensionnel amorphe de nature phénolique (CY Chang et al. , 2007 ; Gosselink et al. , 2004 ; Jakab et al., 1997 ; Lora et al., 2002 ; Boeriu et al., 2004). Elle résulte d'une polymérisation oxydative des trois alcools phénoliques comme montré dans la figure I.3 (Suhas et al., 2007). C'est une partie intégrale des matériaux lignocellulosiques avec une quantité relative variant approximativement de 10-30%, bien que certains matériaux, comme la fibre de coco, contiennent des quantités beaucoup plus élevées en lignine (~ 45%) (Hon ,1996).

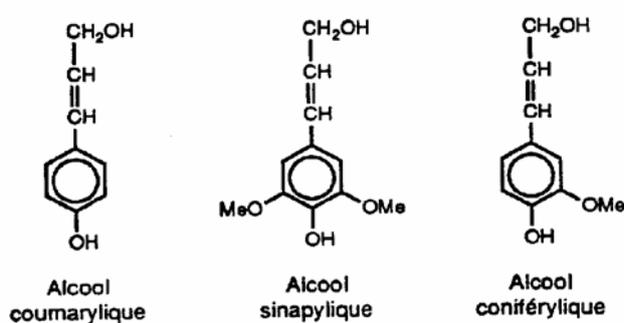


Figure I.3 : Motifs élémentaires de la lignine (Sjostrom ,1993)

L'étude de la structure des lignines reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale.

I.5. PROPRIETES DE LA BIOMASSE

Les combustibles biomasses possèdent des propriétés physico-chimiques relativement différentes selon leur origine ou leur provenance (Caillat et al., 2010).

On peut les caractériser par :

- un taux de matière volatile élevé, typiquement entre 65 à 70% et 80% ;

- une humidité variable selon les types de produits :
 - Faible (15-30%) pour des combustibles comme la paille de céréales, des cultures énergétiques se récoltant en sec (miscanthus, panic érigé (*Panicum virgatum*)) et le bois de recyclage (broyat de palettes),
 - Elevé (40 à 60%) pour du bois issu de l'expiation forestière (plaquettes), de l'industrie de transformation (écorces, coproduits de scieries).
- un taux de cendres également variables selon les types de biomasses :
 - faible pour des plaquettes ou copeaux (1 à 2%) et certaines cultures énergétiques comme le miscanthus (2 à 3%),
 - un peu plus élevé (6 à 8%) pour des écorces (qui concentrent une bonne partie des minéraux du bois) et des coproduits agricoles type paille de céréales (5 à 8%),
- un PCI sur sec autour de 500KWh/t, à 5% près (le PCI : est le pouvoir calorifique inférieur qui est la quantité de chaleur maximale fournie par une unité de masse de combustible sec lorsque l'eau formée par la combustion demeure à l'état de vapeur.);
- une densité relativement faible (0.1 à 0.3) pour les combustibles les plus répandus. La densité est plus élevée si la biomasse se trouve sous forme de pellets ou de granulés ;
- une teneur massique en carbone comprise entre 36 et 51% ;
- une teneur massique en azote généralement faible pour du bois (0.1 à 0.4%) mais qui peut augmenter pour de la biomasse agricole (jusqu'à 1 à 1.5% d'azote avec de la paille) ;
- une teneur en soufre très faible (bois) à faible (paille de céréales) en vue de limiter les émissions de SO₂ et la corrosion de l'installation ;

- une faible teneur massique en chlore pour du bois non souillé (<0.05%) ; en faisant attention à la paille de céréales qui peut contenir jusqu'à 1% de chlore (émission de HCl et corrosion).

I.6. PRINCIPALES VOIES D'UTILISATION ENERGETIQUES DE LA BIOMASSE

La conversion de la biomasse permet d'obtenir trois formes de combustibles utiles :

- solides comme les pellets, les plaquettes, les semi-cokes, cokes, charbon de bois, etc. ;
- liquides comme l'éthanol, le biodiesel, les huiles pyrolytiques ;
- gazeux comme les gaz de décharge, le biogaz, le gaz de bois ou d'autres résidus utilisables dans des moteurs, chaudières ou turbines.

Cette transformation peut se faire par divers processus. Le choix du type de processus de conversion de la biomasse dépendra du type d'énergie finale souhaitée, du type de la biomasse, sa composition chimique, ses propriétés physiques et de d'autres facteurs (Gil et al., 2010 ; Hanaoka et al., 2005 ; Mckendry , 2002).

Selon la nature de la réaction appliquée à la biomasse, on distingue deux principales catégories de transformation: transformation thermochimique et transformation biochimique (biologique) (Caputo et al., 2005) comme l'indique le tableau suivant :

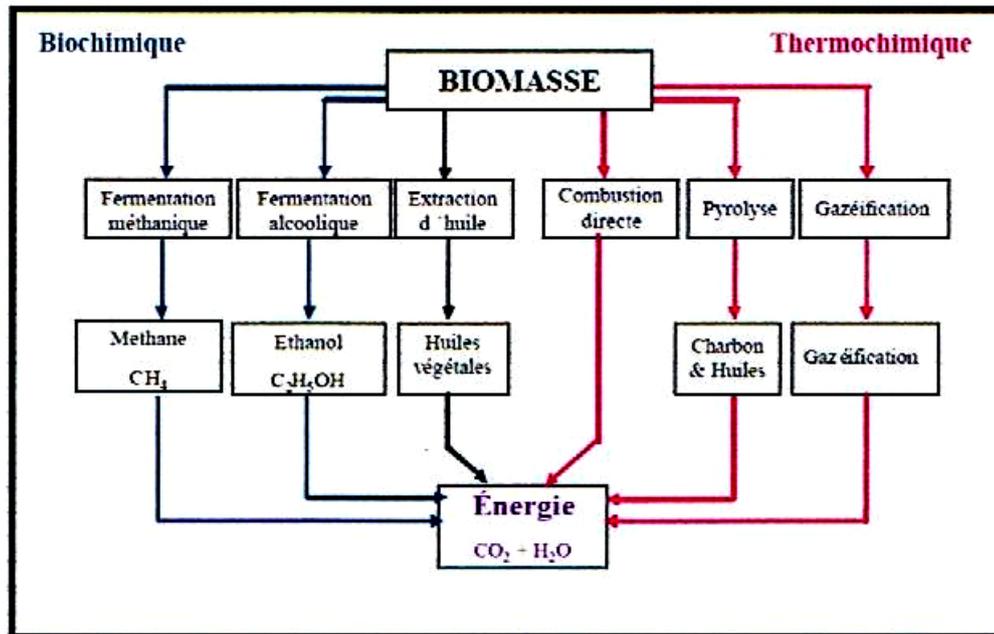


Tableau I.1 : Processus de conversion de la biomasse

I.6.1. Conversion thermochimique de la biomasse

La voie thermochimique met en œuvre trois principaux procédés de transformation de la biomasse : **la combustion, la pyrolyse, et la gazéification** (figure I.4) (Caputo et al., 2005). Ces technologies s’appliquent la plupart du temps à une biomasse lignocellulosique.

Les technologies de la conversion thermochimique de la biomasse telles que la gazéification et la pyrolyse ne sont pas certainement les technologies les plus importantes, c’est la combustion qui est la plus mature et qui assure la production de plus de 97% des bioénergies dans le monde (Demirbas, 2010).

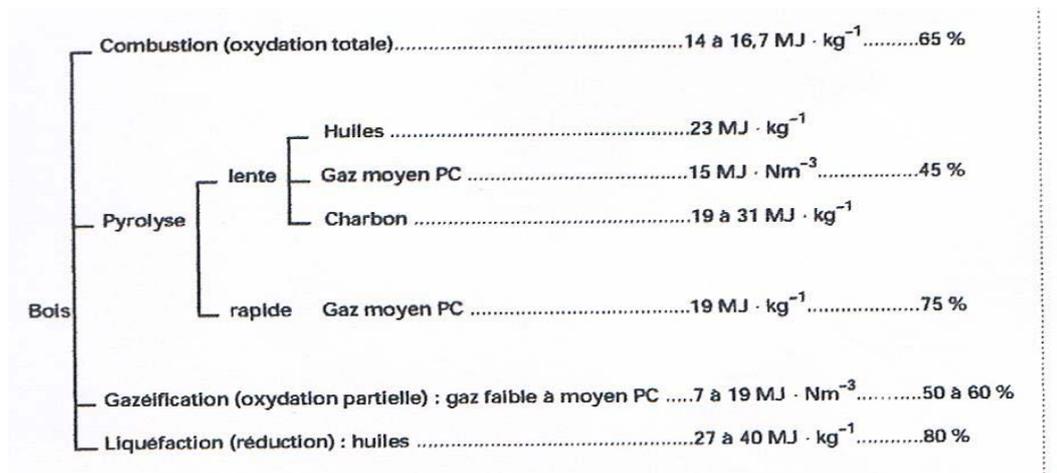


Figure I.4 : Les différentes voies de valorisation énergétique du bois (Deglise, 2010)

Le tableau I.2 précise pour chaque type de transformation les conditions opératoires en température et en type d'atmosphère ainsi que les produits obtenus.

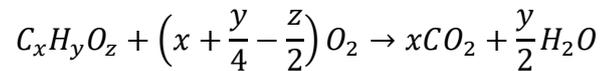
Tableau I.2 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires des différentes transformations thermo-chimiques (Ademe, 2001)

Transformations thermo-chimiques	Températures	Atmosphère	Produits
Pyrolyse	<700°C	Inerte (absence d'O ₂)	Solide carboné (charbon) + Liquide (goudron) +gaz
Gazéification	>800°C	Gaz réactif (Air, O ₂ , ...)	Essentiellement mélange gazeux H ₂ , CO, CO ₂ et CH ₄
Combustion	>900°C	O ₂ (air)	CO ₂ + H ₂ O

1.6.1.1. La combustion:

La combustion est utilisée pour convertir l'énergie de biomasse en chaleur ou électricité (Caputo et al., 2005). La combustion correspond à l'oxydation vive des

hydrates de carbone constitutifs de la biomasse avec dégagement de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone et de chaleur. Les réactions de biomasse sont toujours exothermiques (Couhert, 2007 ; Vauge, 1982). L'équation de combustion s'écrit alors (Couhert, 2007) :

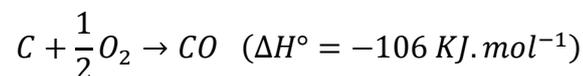


Dans le cas du bois par exemple (Deglise, 2010), l'étape primaire de sa combustion est la pyrolyse qui produit, à partir de 300°C, les gaz inflammables en parallèle avec le charbon de bois et les goudrons composés principalement de produits aromatiques plus ou moins condensés.

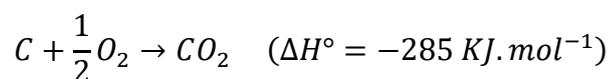
Les réactions de combustion ont lieu soit en phase gazeuse, avec production d'une flamme, soit en surface du charbon de bois et sont responsables de l'incandescence.

Le bois sain chauffé commence à se pyrolyser à partir de sa surface en donnant des gaz combustibles et un résidu solide combustible. La zone de pyrolyse avance dans le bois sain. Les produits de la pyrolyse migrent alors vers la surface au travers du charbon de bois. C'est lorsque des oxydants ou des réducteurs sont mis en présence des produits de la pyrolyse que s'amorce la combustion ou la transformation chimique du gaz et du charbon.

La combustion se fait à des températures comprise entre 1500 et 2000°C. Les principales réactions se faisant à haute température, le produit primaire est probablement CO selon :



Qui s'oxyde ensuite au cours du refroidissement des gaz conformément à la réaction:



Il est ainsi important de laisser le temps aux réactions d'oxydation de CO d'agir, sinon, il peut facilement être entraîné dans les fumées rejeté dans l'atmosphère.

En ce qui concerne la réaction d'oxydation du charbon de bois, elle conduit à la formation de CO₂ par oxydation du CO, oxyde primaire de la combustion du carbone.

1.6.1.2. La pyrolyse :

La pyrolyse est la décomposition thermique de la biomasse qui se produit en absence complète ou en présence d'une faible quantité d'oxygène. C'est le procédé de base pour convertir la biomasse en biocarburants plus utiles. Cette réaction produit des gaz, des liquides et des solides. Ces produits peuvent être employés directement ou raffinés pour des usages de haute qualité tels que des carburants de moteur, des produits chimiques, des adhésifs, et autres produits. Un des produits les plus utiles est le méthane, qui est un carburant approprié pour la production d'électricité à l'aide des turbines à gaz à haute efficacité (Demirbas , 2010).

Les principales étapes de la pyrolyse traditionnelle jusqu'à 400-500°C, appelée également carbonisation, sont schématisés sur la figure I.5.

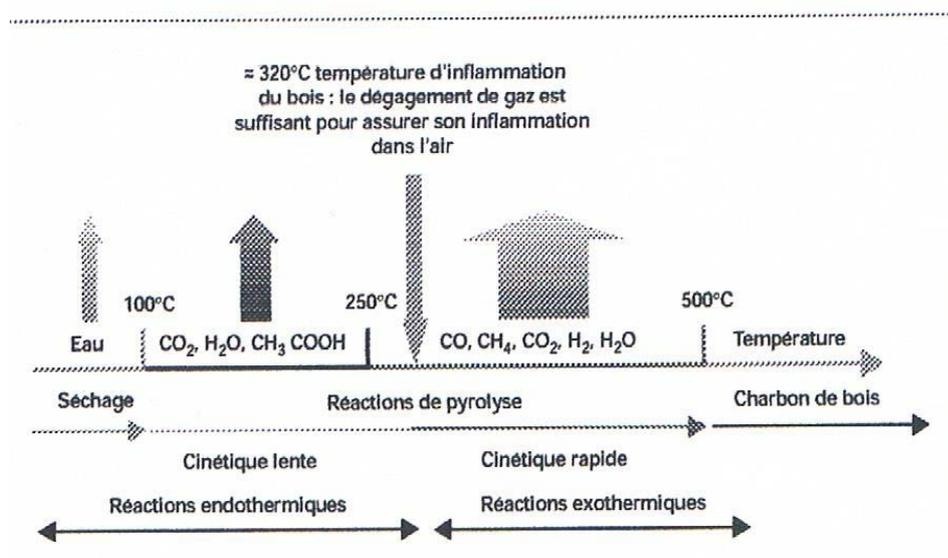


Figure I.5 : Schéma de la pyrolyse du bois (Deglise, 2010)

Jusqu'à 120°C environ, la réaction principale est le séchage du bois.

De 120°C à 250°C, le bois commence à connaître une décomposition lente qui atteint environ 10% de la masse anhydre à 250°C. La perte de masse est essentiellement due à la dégradation des hémicellulose et ensuite de la cellulose passant par un intermédiaire instable, le levoglucosane. Cet intermédiaire produit l'acide acétique, le méthanol, l'acide formique, ...etc.

A partir de 250°C, le dégagement de gaz devient important. Sa composition chimique change avec apparition :

- des gaz combustibles H₂, CO et CH₄, caractéristique de la décomposition des produits primaires obtenus jusqu'à environ 250°C ;
- des produits condensables aromatiques, comme le phénol, crésols, vanilline, etc., attribués à la dégradation de la lignine. La quantité de gaz qui se dégage est très dépendante de la vitesse de chauffe et de la température.

Vers 320°C, la quantité de gaz produit a un débit suffisant pour atteindre la limite d'inflammabilité dans l'air. En parallèle, le charbon de bois se forme dont l'origine est principalement la lignine.

Le processus de pyrolyse pour les carburants et les produits chimiques pourrait être divisé en trois types : lent, rapide et flash. La différence entre eux sont les conditions du procédé qui implique le temps de séjour du solide, le taux de chauffage, la taille des particules et la température (Canabarro et al., 2013 ; Ioannidou, 2008).

a. Pyrolyse lente:

La pyrolyse lente ou en d'autres termes dite pyrolyse conventionnelle, est appliquée depuis des milliers d'années dans les procédés de la production de charbon de bois (Apaydin-Varol et al., 2007 ; Demirbas, 2010). Des efforts considérables ont été faits pour convertir la biomasse en combustibles liquide et

produits chimiques depuis la crise du pétrole au milieu des années 1970 (Demirbas, 2010). La biomasse est pyrolysée selon une faible vitesse de chauffe (5-7°C/min). Ceci permet l'obtention de faibles proportions de liquide et de produits gazeux et plus de résidu carboné à basse température (675 à 775K) (Canabarro et al., 2013).

b. Pyrolyse rapide :

La pyrolyse rapide est un procédé de base dans lequel la biomasse est rapidement chauffée à des températures élevées en absence d'air (oxygène). Il s'agit d'un chauffage rapide de la biomasse, mais pas aussi rapide que dans le cas de la pyrolyse flash. Dans ce cas, la vitesse de chauffe de la biomasse est de l'ordre de 300°C/min. D'une façon générale, la pyrolyse rapide est utilisée pour l'obtention de bio-huiles de haute qualité (Canabarro et al., 2013). Les bio-huiles contiennent typiquement les produits organiques de polarité différente (de 70-80 wt%) et de l'eau (Lu et al., 2009). Les produits organiques incluent les acides (formique et acétique), les aldéhydes (acétaldéhyde et hydroxyacétaldéhyde), les cétones (acétone, hydroxyacétone et hydroxybutanone), les sucres (glucose, xylose, fructose), les alcools, les esters, les furans et les furfurals (Teela et al., 2011).

La pyrolyse rapide est établie avec succès dans la plupart des réacteurs à lit fluidisé car elle offre des vitesses de chauffe élevées, une dévolatilisation rapide, une facilité de contrôle de la collecte des produits de pyrolyse, etc (Luo et al., 2004).

c. Pyrolyse flash :

Dans ce cas, la pyrolyse est le processus dans lequel la durée de réaction est seulement de quelques secondes ou même moins. La vitesse de chauffage est très élevée. Ceci exige des réacteurs à configuration spéciale dans lesquels le temps de résidence de la biomasse est seulement de quelques secondes ou même moins. Deux conceptions appropriées sont le réacteur à débit entraîné et le réacteur à lit fluidisé. Comme la pyrolyse flash de la biomasse exige un chauffage rapide, la taille des particules doit être assez petite, c.-à-d., approximativement 105-250 µm (Canabarro et al., 2013). Les produits résultants de cette pyrolyse sont des matériaux énergétiques obtenus sous différentes formes : le char pour la fraction solide, les produits gazeux

et les bio-huiles (ou huiles de pyrolyse) pour la fraction liquide (Onay et al., 2003 ; Babu et al., 2003 ; Demirbas, 2010).

Pour aller vers la fabrication de biocarburants (de deuxième génération), c'est certainement cette dernière voie qu'il faudra optimiser ; les coproduits formés (gaz et solide) seront alors utilisés pour fournir l'énergie nécessaire à la pyrolyse. Les bio-huiles obtenues contiennent plusieurs centaines de composés chimiques, en général oxygénés, dans des proportions variables. Du fait de cette présence d'oxygène, de grandes différences de propriétés entre les huiles, notamment en termes de densité, de pouvoir calorifique, d'acidité et de viscosité, sont observées. Cette grande diversité des caractéristiques des huiles et de leur composition en fonction des procédés et des matières premières pose encore de nombreux problèmes non résolus pour leur utilisation comme carburant en mélange avec du gazole (Khelfa, 2009).

La température, la vitesse de chauffe, le temps de séjour, la composition et la structure de biomasse première dans le réacteur sont les paramètres les plus importants, qui affectent le taux de réaction, la composition et la qualité des produits chimiques de la réaction (Demirbas, 2010 a).

Certains auteurs ont étudié l'influence de ces paramètres sur le rendement des produits de réaction (Baumlin, 2006).

1.6.1.3. La gazéification :

La gazéification est un processus propre et efficace capable d'applications avancées dans les pays développés et aussi pour les pays en voie de développement. C'est un processus thermique d'oxydation partielle des éléments combustibles (Kirkels et al., 2011 ; Higman et al., 2003).

Les résultats de la gazéification est un gaz combustible dit gaz de synthèse constitué essentiellement de monoxyde de carbone(CO), d'hydrogène (H₂), de dioxyde de carbone(CO₂), de vapeur d'eau (H₂O), de méthane (CH₄), d'azote (N₂), de certains hydrocarbures en très faible quantité et des contaminants tels que des particules de charbon, le goudron et les cendres (Couto, 2013).

Généralement, la gazéification est une transformation partielle ou totale d'un combustible solide en gaz (Couto, 2013).

Demirbas (Demirbas, 2002) a considéré que la gazéification est une série de quatre étapes : séchage, pyrolyse, oxydation et réduction.

a. Séchage :

Dans les combustibles de la biomasse ayant une humidité allant de 5 à 35%, aux températures supérieures à 373K, l'eau est retirée et transformée en vapeur. Dans le processus de séchage, les carburants ne subissent aucun genre de décomposition.

b. Pyrolyse :

C'est la décomposition thermique de la biomasse en absence d'oxygène où les composants volatils d'une matière de base carbonée sont vaporisés par des réactions primaires par chauffage, laissant un résidu constitué de carbone et de cendre. Le rapport des produits résultants est influencé par la composition chimique des combustibles de biomasse et par les conditions d'exploitation.

c. Oxydation :

L'air est introduit dans la zone d'oxydation contient en plus de l'oxygène et de l'eau, des gaz inertes tel que : l'azote et l'argon. Ces gaz inertes ne réagissent pas avec les carburants. L'oxydation est réalisée à des températures allant de 975K à 1275K. La réaction hétérogène se produit entre l'oxygène de l'air et le fuel solide carbonisé produisant du monoxyde de carbone. Les signes positifs et négatifs indiquent le dégagement et l'absorption d'énergie durant ces processus respectivement :



L'hydrogène dans le carburant réagit avec l'oxygène de l'air produisant la vapeur.



d. Réduction:

Dans la zone de réduction, un certain nombre de réactions chimiques à haute température se produisent en absence d'oxygène. Si le processus de gazéification utilise la biomasse comme matière première, la première étape dans ce processus est la décomposition thermique des composants lignocellulosique avec la production du charbon et des volatiles. Les principales réactions de gazéification qui se produisent dans le processus de réduction sont mentionnées ci dessous (Demirbas ,2002 ; Maschio, 1994 ; André, 2005) :



1.6.2 Conversion biochimique de la biomasse

La voie biochimique met en œuvre les principaux procédés de transformation de la biomasse: la fermentation et la digestion anaérobie (Caputo et al., 2005).

1.6.2.1. La fermentation:

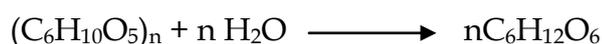
Elle est utilisée pour produire l'éthanol à partir de la biomasse contenant du sucre (provenant de la canne à sucre ou des betteraves) (Caputo et al., 2005).

Les trois polymères constitutifs de la biomasse forment une matrice rigide qu'il est nécessaire de prétraiter pour rendre la cellulose et l'hémicellulose accessibles à l'hydrolyse.

La lignine ne peut pas être fermentée en éthanol. Seules les fractions cellulosiques et hémicellulosiques sont des sources potentielles de sucres fermentables respectivement d'hexoses (glucose) et pentoses.

La production d'éthanol est articulée autour de quatre étapes principales (Caputo et al., 2005 ; Brost et al., 2013) :

- prétraitement de la matière première (processus de broyage) afin d'en libérer la fraction hydrolisable,
- cassure par hydrolyse des molécules de cellulose et d'hémicellulose en sucre, respectivement hexoses (glucose) et pentose selon la réaction suivante :



- fermentation de sucre en éthanol : La conversion de sucre en éthanol s'effectue par l'intermédiaire d'une certaine levure selon la réaction suivante :



- séparation de l'éthanol du moût de fermentation, distillation et séchage afin d'obtenir du bioéthanol.

Le processus de distillation élimine l'eau et produit l'éthanol concentré qui est retiré et condensé sous forme liquide (Caputo et al., 2005).

1.6.2.2. La digestion anaérobie :

La digestion anaérobie est la conversion de la biomasse en biogaz composé principalement de méthane (CH₄) et de dioxyde de carbone (CO₂). Dans ce processus, la biomasse est décomposée par les bactéries en absence d'oxygène. C'est une technologie approuvée et largement utilisée dans le traitement des biomasses de haute teneur en humidité telle que les déchets solides municipaux (Antonio et al., 2005).

I.7. LES APPLICATIONS DE LA BIOMASSE

Les applications de la biomasse sont multiples et souvent anciennes. Hormis les usages alimentaires pour la fumure des champs, la biomasse a de tout temps été utilisée comme combustible et comme matériau. Les applications de la biomasse

comme matière première de la chimie et comme carburants, qui étaient importantes au XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle, sont redevenues attractives, avec la hausse du prix du pétrole. Nous nous proposons de citer quelques applications de la biomasse.

I.7.1. La biomasse comme biocombustible pour produire de la chaleur et de l'électricité :

Le bois, sous différentes formes (bûches, plaquettes forestières comme sous-produits d'exploitation forestière broyés, d'écorces, de bois de récupération) est utilisé comme combustible. Ces combustibles peuvent être brûlés dans des appareils de chauffage domestique (chaudières, poêles, cuisinières).

La paille, mais aussi des résidus de culture et des productions dédiées, peuvent être utilisés comme combustibles.

On peut également brûler à l'échelle industrielle du marc de raisin, des noyaux de fruits, des déchets d'usines papetières (liqueurs noires, boues papetières), des déchets de collectivités, etc. et aussi du biogaz issu de la fermentation de déchets divers mis en décharge ou traités dans des méthaniseurs (déchets verts, effluents d'usines agroalimentaires, déjections animales...).

I.7.2. La biomasse comme biomatériau traditionnel ou innovant :

Le bois et ses dérivés (papiers, cartons, panneaux de process), mais aussi le chanvre et autres plantes textiles sont de plus en plus utilisés comme isolants y compris dans du béton composite. L'amidon de céréales ou de pomme de terre peut être utilisé dans la production de plastiques biodégradables et de nombreux autres polymères.

I.7.3. La biomasse comme matière première de la chimie :

Elle est utilisée pour produire des tensioactifs, des bitumes fluxés, encres, peintures, résines, liants, lubrifiants, produits antigel... sans oublier les nombreux principes actifs et huiles essentielles utilisés en pharmacie et cosmétique.

I.7.4. La biomasse pour les biocarburants :

Les huiles de colza, tournesol, soja ou palme sont les matières premières de base pour fabriquer du biodiesel. L'utilisation des huiles végétales pures comme carburant est possible.

I.8. PRODUIT ISSUS DE LA BIOMASSE

Les produits chimiques peuvent être obtenus à partir de la dépolymérisation et de la décomposition thermique des composants structuraux de biomasse, cellulose, hémicelluloses et de lignine sous forme liquide, gaz et de résidu riche en charbon de bois.

Des carburants de transport peuvent être obtenus à partir de la biomasse en utilisant les différents processus de conversion tels que l'éthanol du sucre, l'éthanol cellulosique, l'éthanol du blé, le biodiesel, le diesel vert, l'essence verte, le butanol, le méthanol, les liquides de sungas, le biohydrogène, le diesel d'algues, les hydrocarbures, et les liquides de pyrolyse (Demirbas, 2010).

I.8.1. L'éthanol

Appelé bioéthanol, il est produit en utilisant une biomasse renouvelable. L'utilisation du bioéthanol comme biofuel est renouvelable et favorable à l'environnement. La production globale d'éthanol en 2006 était environ 51 milliards de litre, 35% du total. La chine et l'Inde ont contribué avec 11% à la production

globale d'éthanol en 2006, et les niveaux de production étaient beaucoup plus bas dans d'autres pays. Beaucoup de pays participent maintenant à l'expansion de la production d'éthanol tels que les Etats-Unis et le Brésil. L'éthanol peut être combiné et mélangé avec l'essence ou être brûlé sous forme pure dans des moteurs. En comparaison, un litre d'éthanol contient 66% de l'énergie fournie par un litre d'essence mais à un niveau plus élevé d'octane, et une fois mélangé avec l'essence pour le transport, il améliore les performances de l'essence.

L'éthanol améliore également la combustion du carburant dans des véhicules, réduisant de ce fait l'émission de l'oxyde de carbone, les hydrocarbures non brûlés et les carcinogènes. Par rapport à l'essence, l'éthanol contient seulement quelques traces de soufre. Par conséquent, le mélange d'éthanol essence aide à réduire le contenu du soufre dans le carburant et baisse de ce fait les émissions de l'oxyde de soufre. Actuellement, le bioéthanol est employé comme carburant au Brésil où il est produit à partir de la canne à sucre et il représente les besoins de 40% du carburant de voitures, camion et autobus. Le Brésil est maintenant le plus grand producteur de canne à sucre dans le monde, et va devenir également rapidement le plus grand producteur de biofuel du monde (Nigam et al., 2011).

I.8.2. Butanol :

C'est un alcool à quatre carbones ($C_4H_{10}O$). Il contient plus d'hydrogène et carbone. Par conséquent il est plus facile de le mélanger avec l'essence et les d'hydrocarbures. Il est également plus d'énergie calorifique que l'éthanol (Nigam et al., 2011).

I.8.3. Furfural :

Dérivé de la biomasse lignocellulosique, le furfural regagne l'attention comme une alternative des huiles de base pour la production de plusieurs produits des antiacides aux engrais, plastiques, peintures. Récemment, il a été identifié en tant

qu'un des produits chimiques utilisés pour la production soutenable des carburants et des produits chimiques du 21 siècle (Bozell et al., 2010).

Les résidus végétaux tels que les épis de maïs, la bagasse de canne à sucre, les écorces des graines de tournesol ou d'arachides, entre autres, constituent une grande source d'obtention du furfural ($C_5H_4O_2$).

Ces déchets agroalimentaires sont riches en pentosanes (oligosaccharides). Ils peuvent ainsi être hydrolysés par des acides minéraux pour donner des sucres simples (pentoses). Ces derniers sont ensuite déshydratés progressivement pour donner le furfural (Paquette, 1968).

Du furfural dérivent de nombreux composés tels que l'alcool furfurylique ($C_5H_6O_2$). Certains auteurs ont noté que 65% de tout le furfural produit sont convertis en alcool furfurylique (Zeitsch, 2000). Ce dernier est l'un des dérivés le plus utilisé pour l'élaboration de résines techniques présentant une bonne résistance à la corrosion, à la chaleur et à la combustion (Selley, 1974 ; Blount, 2002). L'alcool furfurylique est principalement employé dans la production de divers fibres synthétiques, caoutchoucs et résines. En outre, il est largement répandu comme dissolvant pour les colorants ou les résines phénoliques (Kijenski et al., 2002 ; Nagaraja et al., 2003).

Dans le présent travail nous nous sommes intéressées au furfural, et à l'un de ses dérivés, l'alcool furfurylique.

REFRERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ademe, La valorisation de la biomasse, Guide d'information à l'attention des administrations et des établissements publics, (2007) 1-39.

André R. N, Pinto F., Franco C., Dias M., Gulyurtlu I., Matos M. M. A, Cabrita I., Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. Fuel, 84 (2005) 1635-1644

Babu B.V., Chaurasia A. S., Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass, Energy Conversion and Management, 44 (2003) 2135-2158

Barud H.S., de Araújo Junior A.M., Santos D.B., de Assunção R.M.N., Meireles C. S., Cerqueira D.A., Filho G.R., Ribeiro C.A., Messaddeq Y., Ribeiro S.J.L., Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose, Thermochemica Acta , 471 (2008) 61-69.

Bhuiyan M., Hirai N., Sobue N., Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose, Journal of wood science, 47 (2001) 336-341.

Blount D. H., Production of amino-aldehyde-phosphate resins and copolymers, their preparation and use, U.S. Pat. Appl. Publ., (2002).

Boeriu C.G., Bravo D., Gosselink R.J.A., van-Dam J.E.G., Characterisation of structuredependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy, Industrial Crops and Products, 20 (2004) 205-218.

Baumlin .S, Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux, thèse de doctorat, (2006).

Broust F., Girard P., Van de Steene L., Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie, (2013).

Caballero J.A., Font R., Marcilla A., Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics, *Thermochimica Acta*, 276 (1996) 57-77.

Caillat S., Perdrix E., TABET K., Taupin B., Cocombustion de charbon et de biomasse - Cas des chaudières industrielles, *Techniques de l'Ingénieur*, be8752, (2010).

Canabarro N., Soares J. F, Anchieta C. G., Kelling C. K **and** Mazutti M. A, Thermochemical processes for biofuels production from biomass, *Sustainable Chemical Processes*, (2013).

Caputo A. C., Palumbo M., Pacifico M. Pelagagge, Scacchia F., Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables, *Biomass and Bioenergy*, 28 (2005) 35-51.

Coutoa N., Rouboaa A., Silvaa V., Monteiro E., Bouziane K., Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas, *Energy Procedia*, 36 (2013) 596 - 606.

CY Chang M., Harnessing from plant biomass, *Current Opinion in Chemical Biology*,11 (2007) 677-684.

Demirbas A., *Biorefineries*, Springer, (2010).

Demirbas A., Hydrogen Production from Biomass by the Gasification Process. *Journal of Energy Sources*, 24 (2002) 59-68.

Deglise X., Donnot A., Bois Energie, *Techniques de l'Ingénieur*, Réf. BE8535, (2010)

Davin L. B., Lewis N. G., Lignin primary structures and dirigent sites, *Current Opinion in Biotechnology* , 16 (2005) 407- 415.

Emsley A. M., Stevens G.C., Review: Kinetics and mechanisms of the low temperature degradation of cellulose, *Cellulose*, 1 (1994) 26-56.

Jakab E., Faix O., Till F., Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40 (41) (1997) 171-186.

Hanaoka T., Inoue S., Uno S., Ogi T., Minowa T., Effect of woody biomass components on air-steam gasification. *Biomass Bioenergy*, 28(1) (2005) 69-76.

Higman C., van der Burgt M., *Gasification*. New York: Elsevier Science, (2003).

Hon D. N. S., *Chemical modification of lignocellulosic materials*, Marcel Dekker, Inc., New York, (1996).

Ioannidou O., Zabaniotou A., Antonakou E. V., Papazisi K. M., Lappas A. A., Athanassiou C., Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configuration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2008).

Gil M. V., Oulego P., Casal M. D., Pevida C., Pis J. J, Rubiera F.. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. *Bioresour Technol*, 101 (88) (2010) 59-67.

Goyal H. B., Seal D., Saxena R. C., Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 504 - 517.

Gosselink R. J .A., DeJong E., Guran B., Abacherli A., Co-ordination network for ligninstandardization, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN), *Industrial Crops and Products*, 20 (2004) 121-129.

Khelfa A., Etude des étapes primaires de la dégradation thermique de la biomasse lignocellulosique, thèse de doctorat,(2009).

Kijenski J., Winiarek P., Paryjczak T., Lewicki A., Mikolajska A., *Appl. Catal. A* 233 (2002) 171.

Kirkels A. F., Verbong G. P.J., Biomass gasification: still promising, *Renewable Sustainable Energy Rev*, 15(1) (2011) 471- 81.

Kirubakaran V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M., Subramanian P., A review on gasification of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(1) (2009) 179-186.

Lora J.H., Glasser W.G., Recent industrial application of lignin: a sustainable to nonrenewable materials, *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (2002) 39-48.

Luo Z., Wang S., Liao Y., Zhou J., Gu Y., Cen K., Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel, *Biomass and Bioenergy*, 26 (2004) 455 - 462.

Maschio G., Lucchesi A., and Stoppato G., Production of syngas from biomass. *Journal of Bioresource Technology*, 48 (1994) 119-126.

Mckendry P., Energy production from biomass (part1):over view of biomass. *Bioresour Technol.* 83 (2002) 37-46.

Nagaraja B. M., Kumar V. S, Shasikala V., A.H. Padmasri A.H., Sreedhar B., Raju D., Rao K. S. R, *Comm C.*, 4 (2003) 287.

Nevell T. P., Zeronian S. H., *Cellulose Chemistry and its Applications*, New York (1985).

Nigam P. S., Singh A., Production of liquid biofuels from renewable resources, *Progress in Energy and Combustion Science*, 37 (2011) 52-68.

Onay O., Koçkar O. M., Technical note: slow, fast and flash pyrolysis of rape seed, *Renewable Energy*, 28 (2003) 2417-2433.

Paquette L.A., Benjamin W.A., *Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*, ed. (1968).

Pellecuer B., *Energy renouvelable, Agriculture, Livre* (2007).

Rapport Ademe, *Pyrolyse et Gazéification de la biomasse pour la production d'électricité-Procédés et acteurs*, Octobre (2001).

Selley J. E., Furfuryl alcohol resins with low flame-spread low smoke. Proceedings of the Annual Conference - Reinforced Plastics/Composites Institute, Society of the Plastics Industry, 29 (1974).

Seydibeyoglu M. O., Oksman K., Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose, *Composites Science and Technology*, 68 (2008) 908-914.

Shebani A. N., van Reenen A. J., Meincken M., The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species, *Thermochimica Acta*, 471 (2008) 43-50.

Sjostrom E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, San Diego, Academic Press, Inc (1993).

Sivonen H., Maunu S., et al., Magnetic resonance studies of thermally modified wood, *Holzforschung*, 56 (2002) 648-654.

Suhas P. J. M. Carrott M. M. L., Carrott R., Lignin-from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98 (2007) 2301-2312.

Techniques de l'Ingénieur, La biomasse pour le chauffage (2013) 1-18.

Teella A., Huber G. W., Ford D.M., Separation of acetic acid from the aqueous fraction of fast pyrolysis bio-oils using nanofiltration and reverse osmosis membranes, *Journal of Membrane Science*, 378 (2011) 495- 502.

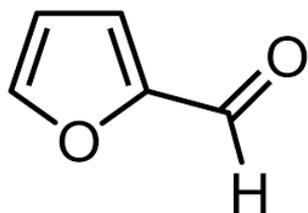
Wooten J. B., Seeman J. I., Hajaligol M.R., Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by ¹³C CPMAS NMR. A new mechanistic model, *Energy and Fuels*, 18 (2004) 1-15.

Zeitsch K. J., *The chemistry and technology of furfural and its any by-products*, Sugar series, 13, Elsevier, First edition, (2000).

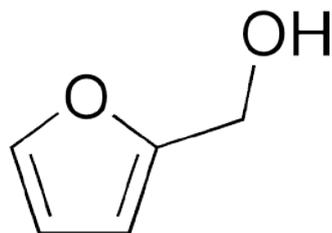
Chapitre II

Détermination Expérimentales des Equilibres Liquide-Vapeur

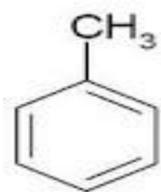
FORMULES CHIMIQUES DES COMPOSES ETUDIES



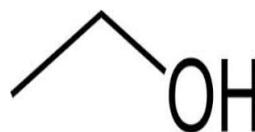
Furfural



Alcool furfurylique



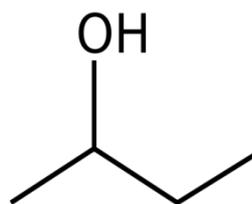
Toluène



Ethanol



1-butanol



2-butanol

II.1. GENERALITES

Deux méthodes sont utilisées pour l'étude des équilibres liquide-vapeur de corps purs ou de mélanges à deux ou plusieurs constituants, présentant en général, une seule phase liquide:

- Méthode par saturation ou dynamique
- Méthode statique

Dans la première méthode, le liquide est placé dans une enceinte, réglée en température, balayée par un gaz inerte qui se sature de la vapeur émise par le liquide. La tension de vapeur est obtenue après détermination de la concentration du gaz inerte. Cette méthode présente certains inconvénients, à savoir la durée (excessive) des mesures et le manque de précision pour les faibles pressions à cause des phénomènes d'adsorption.

Dans la méthode statique, le liquide est placé dans une enceinte préalablement vidée d'air. Il est soigneusement "dégazé" et maintenu à une température constante. On mesure la pression lorsque l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase condensée est atteint. La composition de la phase vapeur peut ensuite être déduite par calcul.

L'avantage de la méthode statique est sa précision puisque le système est à l'équilibre thermodynamique lorsque la mesure est faite. Son inconvénient réside dans le fait que la phase vapeur n'est pas mesurée. Elle doit être calculée ; le calcul ne peut être effectué que pour un système binaire.

Nous avons opté pour la méthode statique en utilisant trois versions d'un dispositif appelé isoténiscope, développées au Laboratoire de Chimie Analytique I (Université Claude Bernard-Lyon I) à l'initiative du Professeur J. Jose.

II.2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL N°1

La première version de l'appareil statique a été réalisée par Sasse (Sasse, 1988). Plusieurs modifications ont été apportées successivement par N'Guimbi (N'Guimbi, 1992), Kasehgari (Kasehgari, 1993) et enfin Mokbel (Mokbel, 1995). Ces améliorations ont permis d'étendre le domaine de mesure de l'appareil et d'augmenter la précision des résultats. Sous sa forme actuelle, l'appareil statique permet des mesures de tension de vapeur de corps purs et de mélanges dans le domaine :

$$- 70 \leq t / ^\circ\text{C} \leq 195$$

$$10^{-4} \leq P / \text{kPa} \leq 190$$

- Principe de fonctionnement et description de l'appareil

L'ensemble de l'appareil (Figure II.1) est maintenu sous un vide poussé de 10^{-4} Pa à l'aide du système de pompage P constitué par une pompe à diffusion montée en série avec une pompe à palettes.

Le circuit de "vide" se divise en deux parties, l'une dite de purge, l'autre de mesure. Chacune d'elles est équipée d'un piège (F1, F2) empêchant les remontées d'huiles provenant de la pompe à diffusion.

Les deux branches du circuit de pompage se rejoignent à l'entrée de la cellule de mesure, de façon à permettre, lors du dégazage du liquide, l'évacuation de l'air et des impuretés volatiles par la branche de purge. La branche de mesure se trouve ainsi protégée de toute pollution.

L'appareil (capteur "Datamétrie" D, vannes et canalisations) est contenu dans une enceinte thermorégulée E munie d'une turbine. La température est fixée afin d'éviter les risques de condensation.

Le liquide à étudier est placé dans la cellule de mesure C puis soigneusement dégazé. La cellule C est alors immergée dans le bain thermorégulé B dont la température est mesurée de manière précise par un thermocouple cuivre-constantan T qui commande un régulateur de température CORECI de type tout ou rien. Le transfert de la vapeur vers la partie mesure du capteur se fait par l'ouverture de la vanne V2. L'évacuation de la vapeur après mesure est effectuée à l'aide de V4. Avant de procéder à une nouvelle mesure, la vanne de "by-pass" V3 est ouverte afin de porter les deux branches du capteur à la même pression (voisine de 10^{-4} Pa). On ramène éventuellement le signal du capteur à "zéro".

- Etalonnage du thermocouple

Le thermocouple cuivre-constantan utilisé a été étalonné à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine connecté à un pont de Mueller de haute précision Leeds & Northrup, modèle G2.

L'étalonnage consiste à mesurer la force électromotrice E délivrée par le thermocouple en fonction de la température t ($^{\circ}\text{C}$) repérée par le thermomètre à résistance de platine.

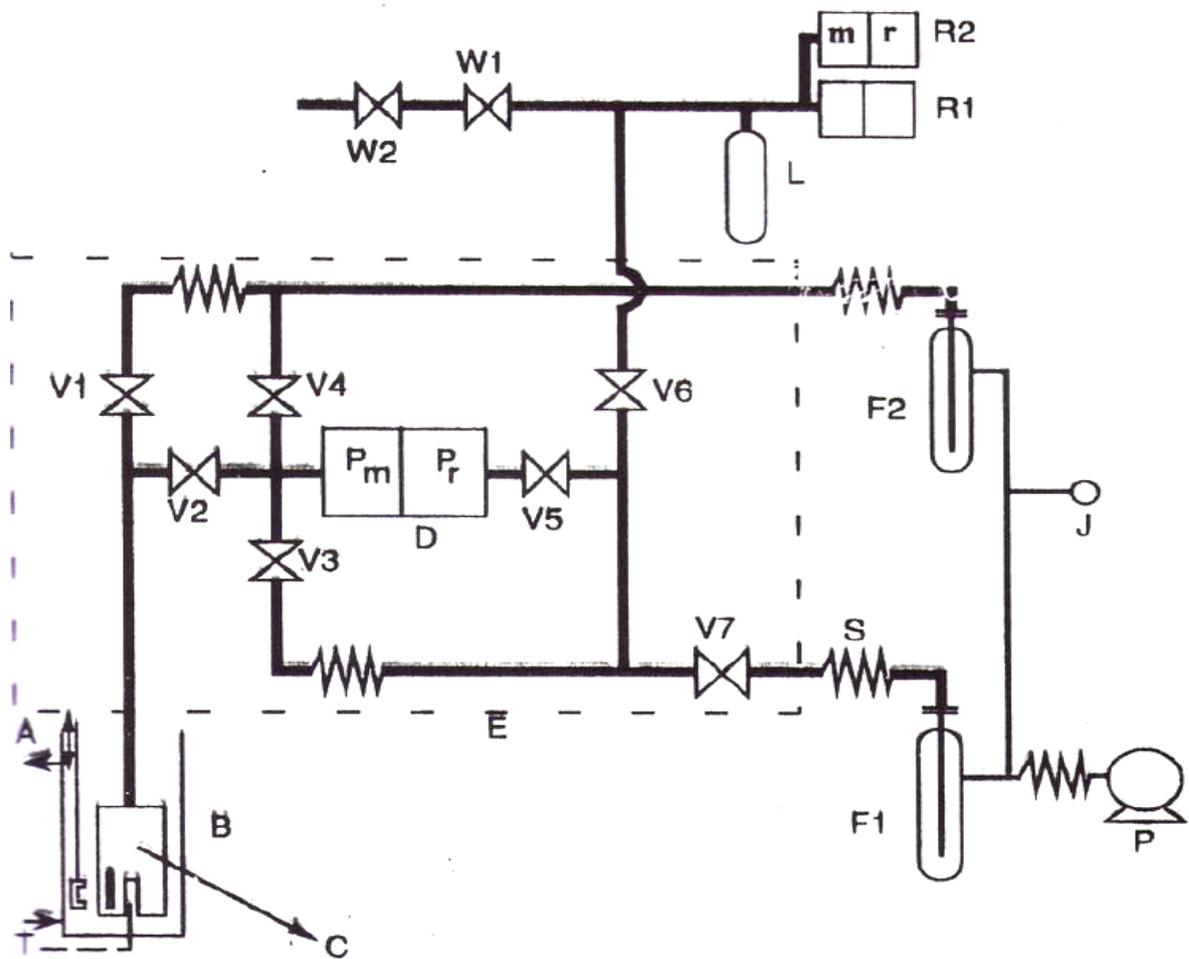


Figure II.1 : schéma du dispositif expérimental N°1

A	Agitateur
B	Bain JULABO CRY 40/F, thermorégulé à $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. Température d'utilisation : $-30 < t^{\circ}\text{C} < 200$
C	Cellule de mesure
D	Capteur de différence de pression "Datametrics" type 531, électronique associé type 1173. Température d'utilisation : $20 < t^{\circ}\text{C} < 450$. Gamme de pression : $10^{-5} < P_{\text{mmHg}} < 11$. P_m : partie mesure ; P_r : Partie référence.
E	Enceinte thermorégulé à $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.
F1, 2	Pièges à azote liquide
J	Jauge de pression COMBITRON modèle CM 30.
L	Réserve de 250 cm ³ en inox.
P	Pompe primaire rotative à palettes (2 étages) EDWARDS modèle ES 35 (vide limite : 10 ⁻³ mmHg) couplée en série à une pompe à diffusion gazeuse (4 étages) EDWARDS modèle E02 (vide limite < 10 ⁻⁶ mmHg).
R ₁	Capteur absolue de pression Rosemount, type 1151 AP4S22 Gamme de pression : $10 < P \text{ mmHg} < 300$
R ₂	Capteur de différence de pression Rosemount, Type 1151 DP5 E22. Gamme de pression : $300 < P \text{ mmHg} < 1400$
S	Soufflet de dilatation en acier inoxydable - diamètre ½
T	Thermocouple cuivre - constantan
V _{1,2,3,4,5,6,7}	Vannes à diaphragme haut vide, haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre).
W ₁	Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y
W ₂	Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y

Les températures sont mesurées à $\pm 0,001\text{K}$ (dans l'échelle internationale IPTS 1968),
et les f.e.m à $\pm 1 \mu\text{V}$.

Le lissage des mesures est effectué par la méthode des moindres carrés au moyen d'un polynôme $E = f(t)$ de degré 9 (cf. Handbook of Chemistry and Physics, 1994). La température d'équilibre mesurée est estimée être précise à ± 0.02 °C.

- Etalonnage des capteurs des pressions

Les capteurs de pression "Datamétriecs" D et "Rosemount" R1 ont été étalonnés par comparaison avec les tensions de vapeur du naphthalène qui sont connues avec précision. C'est ainsi que pour des pressions comprises entre 10^{-3} et 10 mmHg, les données de Kruif (Kruif , 1981) ont été utilisées, et celles de Fowler (Fowler, 1968) pour des pressions comprises entre 10 et 300 mmHg. Les résultats expérimentaux ont été lissés par des polynômes $P = f(E)$, $E(V)$ étant la f.e.m délivrée par le capteur et mesurée au moyen d'un voltmètre de précision.

Dans le cas de l'étalonnage du capteur de pression différentielle "Rosemount" R2, c'est l'hexane qui a été choisi comme substance étalon entre 40 et 70°C selon les mesures de Willingham et coll (Willingham et coll ., 1945).

- Capteurs de pression, domaine de mesure

Selon le domaine de pression, différents capteurs sont utilisés :

- a. Domaine : $0,1 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$

Dans ce domaine de faibles pressions, seul le capteur Datamétriecs (type 531) est utilisé. Ce capteur D, placé dans l'enceinte thermorégulée, permet de mesurer une différence de pression entre 10^{-3} Pa et 1300 Pa. Afin d'obtenir une précision suffisante (environ 2 %), la pression minimale réellement mesurée est en fait de 0,1 Pa.

Ce capteur permet de limiter l'espace vapeur du composé (ou mélange) étudié à une zone toujours surchauffée par rapport à la température de l'équilibre liquide-vapeur, ce qui supprime tout risque de condensation.

On applique la pression de vapeur du composé étudié du côté mesure P_m du capteur. Lorsque les pressions mesurées sont inférieures à 1300 Pa, le côté référence P_r de la membrane est soumis à un pompage permanent, la pression résiduelle étant de 10^{-4} Pa.

La pression de vapeur P est donnée par la relation

$$P = P_m - P_r \quad (\text{II.1})$$

P_r , de l'ordre de 10^{-4} Pa, est donc négligeable par rapport à P_m .

b. Domaine : $1,3 \leq P / \text{kPa} \leq 40$

La mesure se fait comme précédemment en appliquant la tension de vapeur sur la partie "mesure" du Datamétries. Mais cette fois-ci la partie référence du Datamétries n'est plus soumise au pompage mais à une contre-pression d'air P_R . En ouvrant $W1$ et $W2$, on introduit de l'air avec précaution du côté de la branche de référence du Datamétries de telle manière que la différence de pression ($P_m - P_r$) reste inférieure à 1300 Pa. La pression de l'air introduit P_{abs} est par ailleurs mesurée par un capteur absolu "Rosemount 1" $R1$. La tension de vapeur d'équilibre est obtenue par la relation:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{Datamétries}} - P_{\text{abs (Rosemount 1)}} \quad (\text{II.2})$$

c. Domaine : $37,3 \leq P / \text{kPa} \leq 100$

Le principe est le même que précédemment mais la contre-pression d'air est mesurée par le capteur différentiel "Rosemount 2" $R2$, dont la partie référence est soumise à un vide primaire P_{R2} . La tension de vapeur est calculée selon :

$$P = (P_m - P_r)_{\text{Datamétries}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount 2}} \quad (\text{II.3})$$

$$(P_{R2} \cong 0,1 \text{ Pa})$$

d. Domaine : $100 \leq P / \text{kPa} \leq 187$

Pour des mesures de pression de vapeur supérieures à la pression atmosphérique, l'air introduit pour équilibrer les deux branches du capteur "Datamétries" D ne suffit plus. Il est nécessaire alors de mettre en liaison la partie référence "Datamétries" avec de l'azote sous pression. Simultanément, la partie référence du capteur Rosemount2 est mise en liaison avec l'atmosphère.

En fin d'étude, la pression atmosphérique P_{atm} est mesurée par le capteur Rosemount 2. La pression de vapeur est alors donnée par:

$$P = (P_m - P_r)_{\text{data}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount 2}} + P_{\text{atm}} \quad (\text{II.4})$$

- Incertitude des mesures

Les incertitudes relatives estimées pour les mesures sont indiquées ci-après :

Grandeur	Incertitude	Domaine
Température	0,02 °C	$-70 \leq t \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 190$
	2 %	$0,1 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$ $10^{-3} \leq P / \text{mmHg} \leq 10$
Pression	1 %	$1,3 \leq P / \text{kPa} \leq 13$ $10 \leq P / \text{mmHg} \leq 100$
	0,3 %	$13 \leq P / \text{kPa} \leq 187$ $100 \leq P / \text{mmHg} \leq 1400$

- Cellule de mesure

Il s'agit d'une cellule adaptée aussi bien à l'étude des corps purs très peu volatils qu'à celle des mélanges. Faite en acier inoxydable, elle a une forme cylindrique avec une hauteur de 60 mm. Elle comporte deux parties :

- la partie supérieure qui reste en permanence connectée à l'appareil par l'intermédiaire de brides à couteaux et comporte un petit serpentin. Ce dernier est parcouru par une circulation d'eau glacée (ou d'azote liquide) au moment du dégazage (dans le cas des corps purs).

- la partie inférieure, qui constitue la réserve du liquide étudié, est facilement démontable grâce à un système de vis - écrou. L'étanchéité étant obtenue par écrasement d'une rondelle en laiton. Les opérations de montage et démontage de cette partie sont réalisables rapidement.

- Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant mesure

a- Dispositif de dégazage

Le dispositif (Figure II.2), que nous décrivons ci-dessous à été conçu pour permettre l'étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires. Il permet d'effectuer le dégazage

et de limiter le plus possible le changement de composition du liquide (dans le cas des mélanges binaires). Il comprend plusieurs parties en verre:

- une ampoule A de préparation du mélange
- un réfrigérant B
- une ampoule C où a lieu le dégazage

Une soudure verre-métal D assure la liaison avec une vanne V9 en "inox" type ultra-vide. Cette dernière permet l'injection directe du mélange dégazé dans la cellule de mesure F. La canalisation en "inox" reliant V9 à F comporte un serpentin E.

b- Préparation du dégazage

La veille nous préparons dans l'ampoule A environ 60 ml de mélange liquide. La vanne V8 étant fermée, l'appareil dans sa totalité (système de dégazage compris) est soumis à un vide poussé pendant toute la nuit afin d'éliminer l'air.

Pour favoriser la désorption, le dispositif de dégazage et la cellule de mesure sont entourés de cordons chauffants.

c- Dégazage du mélange liquide

Après avoir fermé la vanne V9, pour effectuer le dégazage nous introduisons le liquide de l'ampoule A vers l'ampoule C. L'ampoule A est ensuite enlevée pour être remplacée par une électrovanne "normalement fermée" reliée elle-même à une pompe assurant un vide d'environ 10^{-3} mm Hg. L'ouverture de l'électrovanne est commandée manuellement par un poussoir.

Le liquide est ensuite porté à ébullition grâce aux cordons chauffants bobinés sur la partie inférieure de C et sur V9. Le dégazage s'effectue en déclenchant l'ouverture de l'électrovanne pendant environ 0,5 seconde. Cette opération est répétée entre 5 et 10 fois à intervalles de quelques minutes. La circulation d'eau froide du réfrigérant assure la condensation des vapeurs et limite l'évolution de la composition du mélange.

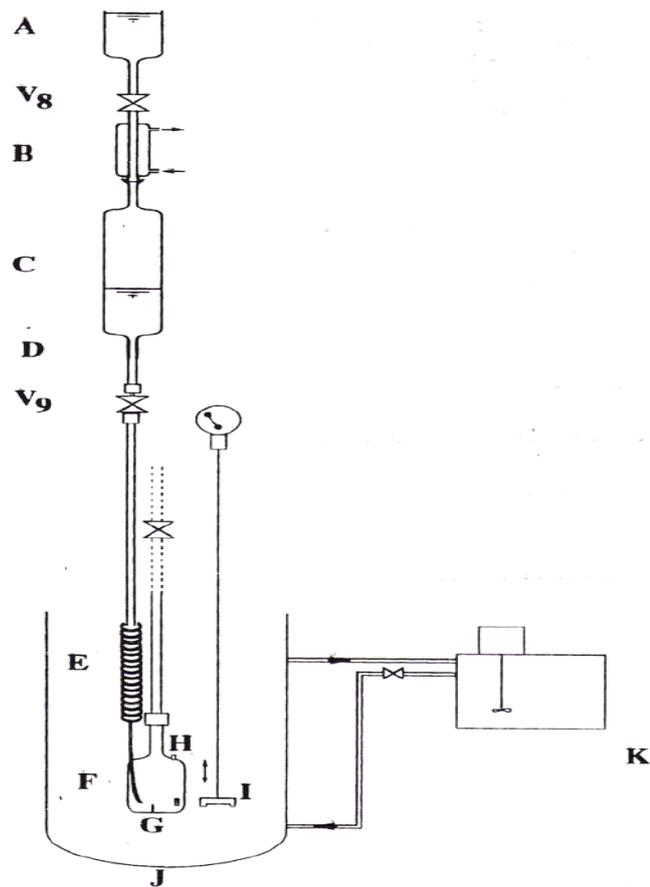


Figure II.2 : système de dégazage du dispositif expérimental N°1

- A : Ampoule de préparation du mélange (80 ml)
- B : Réfrigérant
- C : Ampoule de dégazage (180ml)
- D : Soudure verre - métal
- E : Serpentin en inox (diamètre 3,2 mm, longueur 1m)
- F : Cellule de mesure (70 ml)
- G : Doigt de gant pour thermocouple
- H : Tubulure pour aspiration du liquide
- I : Agitateur magnétique
- J, K : Bain thermostaté
- V₈ : Vanne Sagana type M10 S 4L KSS
- V₉ : Vane Hoke type ultra - vide 4618 N4M

d- Transfert du mélange de l'ampoule C vers la cellule F

L'ensemble cellule vide-serpentin est entièrement plongé dans le bain thermorégulé. Lorsque la température est stable nous transférons lentement le liquide vers la cellule de mesure en ouvrant V9. Le serpentin augmente le trajet du mélange lui permettant ainsi d'atteindre la cellule à la température du bain. Cette précaution permet d'éviter tout risque de condensation sur le haut de la cellule.

e- Mesure de la tension de vapeur d'un système binaire

La mesure de la tension de vapeur se fait de la même manière pour un mélange binaire que pour un corps pur mais en proscrivant toute purge. Le brassage du mélange est assuré par le système d'agitation à entraînement magnétique I.

Lorsque les mesures sont terminées, nous condensons la vapeur en plongeant le fond de la cellule dans de la glace fondante. Nous soutirons le liquide de la cellule de mesure grâce à la tubulure H, en vue de déterminer sa composition.

II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAL N° 2

Le second appareil statique que nous avons utilisé a été décrit en détail par Blondel-Tellouk (Blondel-Tellouk, 1994). Il a été conçu au départ comme tonomètre pour la détermination des masses molaires des coupes pétrolières. Il a subi des modifications pour permettre la détermination des équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires sur une large plage de pressions. Les gammes de mesure en température et en pression sont les suivantes :

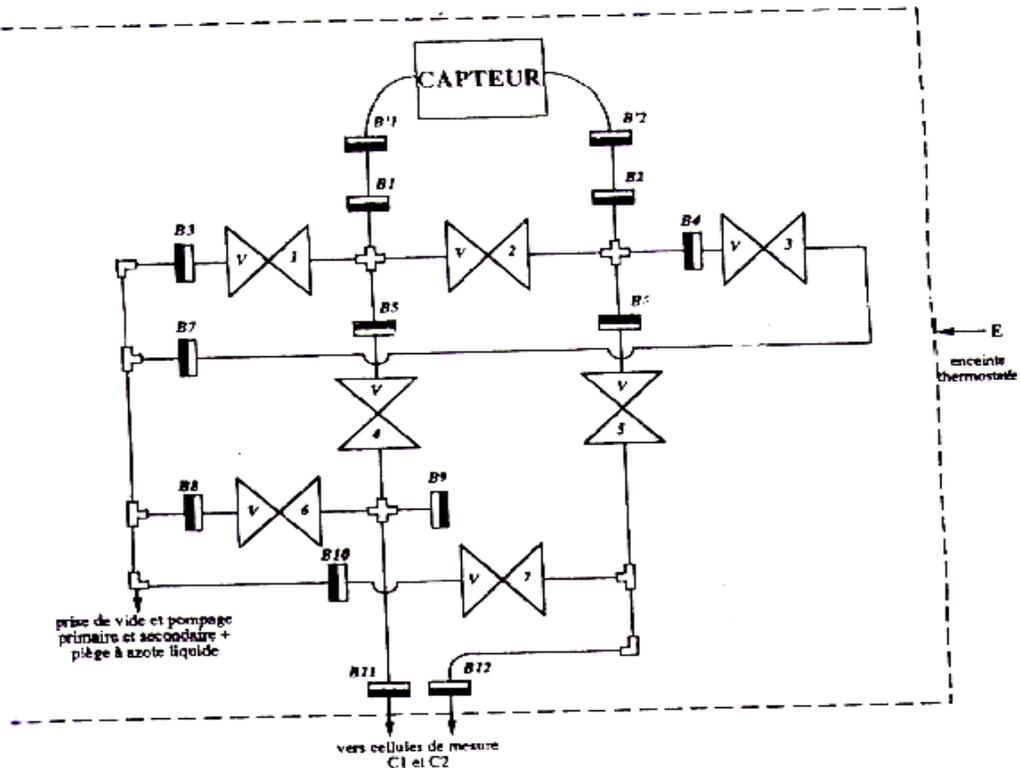
$$-15 \leq t / ^\circ\text{C} \leq 195$$

$$27 \times 10^{-3} \leq P / \text{kPa} \leq 200$$

- Principe de fonctionnement et description de l'appareil

L'ensemble vannes, canalisations, capteur MKS (modèle 615D, MKS Instruments, USA) est placé dans une enceinte thermostatée E. Elle est composée de deux parties : un socle S et un couvercle C. La température est maintenue constante à ± 1 °C par un

régulateur MICROCOR III, dont l'action est du type PID. Il commande des résistances chauffantes, placées sous la plaque P supportant les vannes (voir figure II.3).



B1 à 12 : Bride à couteau, type ultra-vide

V1 à V7 : Vanne à diaphragme type ultra-vide,
haute température



Figure II.3 : schéma du dispositif expérimental N°2

Les vannes V1 à V7 sont des vannes hautes vides de type Hoke 4618N4M. Elles sont fixées à environ 5 cm au-dessus de la plaque P grâce à des entretoises afin de permettre un meilleur brassage de l'air au moyen d'une turbine. Elles assurent trois types de fonctions:

- V1, V3, V6 et V7 sont des vannes de purge car elles sont reliées à une prise de vide. V1 permet de purger la vapeur dans la partie haute pression du capteur, V3 dans la partie basse pression, V6 dans la cellule C1 et V7 dans la cellule C2 (tonométrie).

- V2 est une vanne de "by-pass" permettant de mettre en liaison les deux côtés du capteur pour que règne la même pression.

- V4 et V5 sont dites vannes de mesure. Elles permettent de transférer au capteur les pressions régnant dans les cellules de mesure.

La prise de vide est connectée à un système de pompage et à un piège à azote liquide. Le vide primaire est assuré par une pompe à palettes à deux étages (vide limite : 10^{-3} mm Hg), le vide secondaire par une pompe à diffusion d'huile (vide limite : 10^{-6} mm Hg)

En plus du capteur de pression MKS utilisé pour les mesures de tonométrie, un capteur de pression différentiel de marque Rosemount de type industriel (Ref : 1151DP E22S2) a été installé à l'extérieur du dispositif.

- thermocouple utilisé :

Un polynôme $t = f(E)$ a été utilisé pour représenter la f.e.m du thermocouple utilisé. La précision de mesure est estimée être $\pm 0,01$ °C.

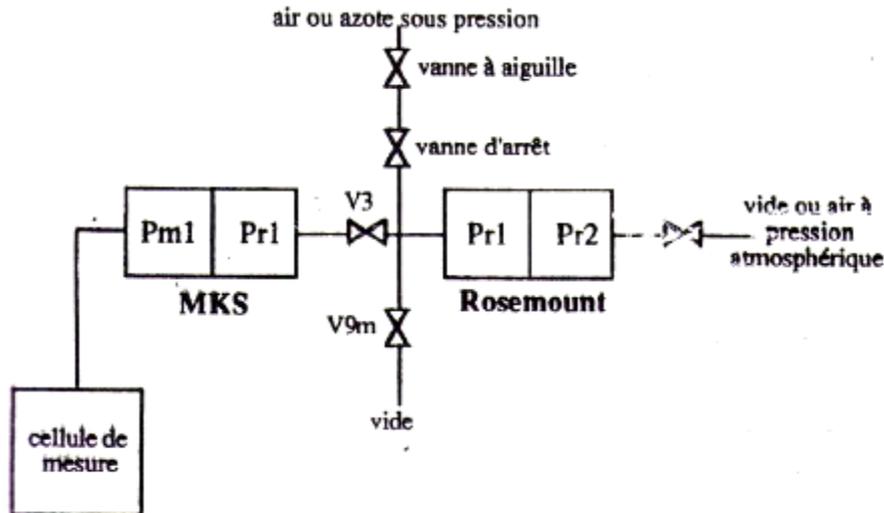
- Etalonnage des capteurs de pression

L'étalonnage des capteurs de pression MKS et Rosemount a été effectué en utilisant un nanomètre en U à mercure ou à huile apiezon. Les visées de dénivellation étant faites grâce à un cathétomètre gradué au μm (Référence : 70298, BOUTY, Paris).

La validité des étalonnages a été vérifiée par des mesures de la tension de vapeur de l'eau pure. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux rapportés dans le Handbook of Chemistry (Handbook of Chemistry, 1994). L'incertitude relative est de 0.45% dans l'intervalle de température $-2946 \leq t / ^\circ\text{C} \leq 90.01$.

- Capteurs de pression, domaine de mesure

Selon le domaine de pression exploité, deux capteurs sont utilisés. La technique de mesure est réalisée suivant le schéma suivant :



- Domaine 1-100 mmHg

a- Domaine : $27 \leq P / \text{Pa} \leq 1300$

La tension de vapeur du système binaire étudié est appliquée du côté Pm1 (mesure) du capteur MKS. Le côté Pr1 (référence) est soumis à un pompage permanent, la pression résiduelle étant de l'ordre de 10^{-6} mmHg (donc négligeable par rapport à Pm1). La tension de vapeur P^s est donnée par l'indication du capteur MKS seul

$$P^s = (P_{m1} - P_{r1}) \quad (\text{II.5})$$

b- Domaine : $1,3 \leq P / \text{kPa} \leq 100$

La tension de vapeur du système étudié est toujours appliquée du côté Pm1 (mesure) du capteur MKS. Le côté Pr1 est maintenant soumis à une contre-pression, qui permet de ramener le capteur MKS dans sa gamme de mesure (0 - 100 mmHg). Cette contre-pression est également appliquée au côté "mesure" Pr1 du Rosemount. Le côté référence Pr2 est soumis à un pompage primaire de l'ordre de 10^{-3} mmHg (donc négligeable par rapport à Pr1). La tension de vapeur saturante P^s est obtenue en additionnant l'indication des deux capteurs :

$$P^s = (P_{m1} - P_{r1}) + (P_{r1} - P_{r2}) \quad (\text{II.6})$$

c- Domaine : $100 \leq P / \text{kPa} \leq 200$

On procède comme précédemment sauf pour le côté Pr2 qui est dans ce cas relié à l'air ambiant. La contre-pression est assurée par de l'azote sous pression (P^s étant supérieure

à la pression atmosphérique). Il est donc nécessaire de mesurer exactement la pression atmosphérique P_{atm} avec le capteur Rosemount. Cette dernière mesure est en général effectuée en fin de manipulation. Dans ce but, le côté $Pr1$ est soumis à la pression atmosphérique, tandis qu'un vide primaire est établi dans sa partie référence $Pr2$ (durant cette étape, $V3$ et $V9m$ sont fermées afin de ne pas endommager le capteur MKS). La tension de vapeur saturante P^s est donnée par l'indication des deux capteurs à laquelle on ajoute la pression atmosphérique :

$$P^s = (P_{m1} - Pr1) + (Pr1 - Pr2) + P_{atm} \quad (II.7)$$

Quel que soit le domaine de pression, il est important de noter que la pression ($P_{m1} - Pr1$) mesurée par le capteur MKS doit toujours être positive, afin d'effectuer des mesures dans des conditions identiques à celle de son étalonnage.

- Incertitude des mesures

Les incertitudes relatives de nos mesures sont estimées être les suivantes :

Grandeur	Incertitude	Domaine
Température	0,01 °C	$-15 \leq t / ^\circ C \leq 190$
Pression	2 %	$27 \leq P / Pa \leq 1300$ $0,27 \leq P / mm\ Hg \leq 100$
	1 %	$13 \leq P / kPa \leq 100$ $100 \leq P / mm\ Hg \leq 750$ 100
	0,3 %	$\leq P / kPa \leq 200$ $750 \leq P / mmHg \leq 1500$

- Cellule de mesure

Il s'agit d'une cellule en acier inoxydable, munie :

- a- d'un agitateur en fer A, entraîné par un aimant placé à l'extérieur de la cellule,
- b- d'un doigt de gant permettant de glisser un thermocouple, afin de mesurer exactement la température au sein de la phase condensée,

- c- d'une canalisation de transfert CT1 de produit dégazé, débouchant au fond de la cellule évitant ainsi toute projection de produit sur les parois,
- d- d'une canalisation de transfert CT2 de la vapeur jusqu'au capteur de pression,
- e- d'un bouchon B de vidange après manipulation, dont l'étanchéité se fait par écrasement d'un joint en laiton,
- f- d'un cordon chauffant CC, afin d'éviter tout point froid entre la cellule et l'enceinte thermostatée.

- Contrôle de l'appareil et dégazage de l'échantillon avant mesure

La préparation de la manipulation et le contrôle de la tenue statique de l'appareil au vide se fait de la même manière que pour le dispositif statique n°1. La Figure (II.4) représente une coupe transversale du montage.

- Mesure de la tension de vapeur

Au départ, les cellules plongent dans un bain thermostaté à une température donnée. La cellule C1 contient le liquide à étudier, la cellule C2 étant vide.

- a- Les vannes V4, V5 et V6 sont fermées. V7 est ouverte afin de purger la cellule C2.
- b- On ferme V1, qui purge la vapeur dans la partie haute du capteur MKS. V3 reste ouverte pour purger la partie basse pression, devenue la partie référence et donc soumise à un vide poussé.
- c- On ferme également V2, afin de mettre les deux côtés du capteur en communication.
- d- On note le zéro du capteur MKS sur les différentes sensibilités qui seront utilisées ainsi que celui du Rosemount.
- e- On transfère la vapeur en ouvrant la vanne de mesure V4. V5 reste fermée afin d'éviter toute perturbation de la partie référence dans l'éventualité où il y aurait une micro-fuite dans la cellule C2.
- f- On attend que l'équilibre thermodynamique soit atteint.

- g- On note l'indication du (ou des) capteur(s) toutes les minutes jusqu'à ce qu'elle soit stable.
- h- On note la f.e.m du thermocouple, correspondant à la température au sein de la phase condensée.
- i- On augmente la température du bain de 10 °C.
- j- Le temps d'équilibre est d'environ 20 minutes. On enchaîne ensuite les étapes en reprenant à g).

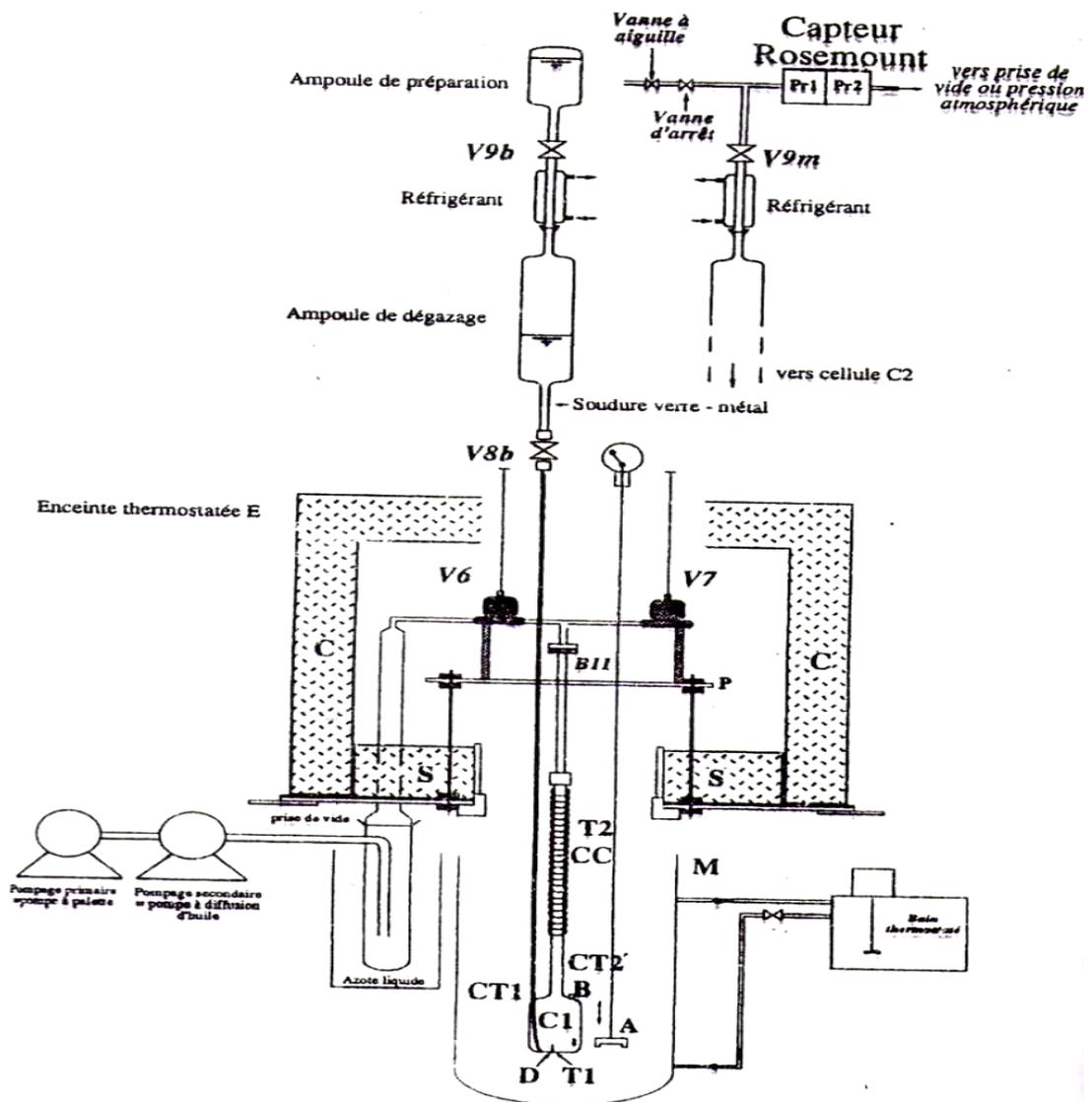


Figure II.4 : Système de dégazage du dispositif expérimental N°2

Légende de la figure II.4

A	Agitateur en fer
B	Bouchon de vidange
B11	Bride à couteau ultra - vide
C	Couvercle de l'enceinte thermostatée, acier inoxydable 1 mm d'épaisseur
C1	Cellule de mesure ($h = 4 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$, $V = 40 \text{ cm}^3$)
CC	Cordon chauffant
CT1	Canalisation de transfert du liquide dégazé de l'ampoule de dégazage vers la cellule
CT2	Canalisation de transfert des vapeurs de la cellule de mesure vers le capteur de pression
D :	Doigt de gant servant à introduire un thermocouple
M	Manchon du bain thermostaté ($L = 39 \text{ cm}$, $\varnothing = 11 \text{ cm}$)
P	Plaque du support de vannes, acier inoxydable 2 mm d'épaisseur
S	Socle de l'enceinte thermostatée, acier inoxydable 1 mm d'épaisseur
T1 et T2	Thermocouple cuivre - constantan
V6, V7, V8b et V8m	Vannes à diaphragme, type ultra - vide et haute température, "Hoke", 4618N4M
V9b et V9m	Vannes à pointeau, "SAGANA", M10S-4L-KSS

Lorsque la pression dépasse 100 mm Hg, on ferme V3 et V7, on ouvre V5 et on provoque une entrée d'air. On reprend les étapes à g). Pour éviter toute saturation du capteur MKS, on surveille son indication au cours des montées en température du bain, avant que sa limite maximale de mesure ne soit atteinte. A cet effet, on essaie de se placer dans la zone médiane de son échelle de mesure.

II.4. DISPOSITIF EXPERIMENTAL N° 3

L'appareil concerné (Figure II. 5) fonctionne sur le même principe que les deux précédents. Il est équipé d'une jauge de pression absolue Keller modèle PAA-35X HTC 81090 (Switzerland). Les incertitudes estimées de la pression sont de 0.5% dans gamme de 1.5 à 300 kPa et 2% pour un intervalle compris entre 0.3 kPa et 1.5 kPa. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan calibré à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine 25 Ω (précision de ± 0.001 K indiqué par le fabricant dans l'échelle de température IPTS 90) connectée à un pont de Muller et Leeds ($\pm 10^{-4}\Omega$). Comme l'incertitude du voltmètre par lecture du thermocouple est 0.01 μ V, la précision en température est d'environ 0.01 K. L'incertitude globale sur les températures mesurées est estimé à être ± 0.02 K.

Avant toute mesure de la pression, l'échantillon est dégazé. Pour ce faire, le mélange binaire est chargé dans une ampoule de préparation après la pesée des composants (Figure II.5). L'incertitude dans la composition de la fraction molaire est ± 0.0005 . L'ampoule de préparation est connectée à l'appareil qui est entièrement soumis à un vide poussé pendant plusieurs heures. Par la suite, le liquide est transféré vers l'ampoule de dégazage en ouvrant la vanne V1 (la vanne V2 étant fermée). Le processus de dégazage est effectué en chauffant le liquide et en le soumettant sous vide pendant 1s pour chaque 2 minutes pendant 30 minutes à l'aide d'une électrovanne pour éliminer l'air qui se trouve dans le liquide. Le condensateur est refroidi à 0°C pour limiter la perte du composé volatil. Une fois que l'échantillon est dégazé, le liquide est lentement transféré vers la cellule de mesure par l'ouverture de la vanne V2. La cellule est immergée dans un bain d'air et le mélange est agité pendant toute la mesure. La pression totale de la solution est affichée une fois que l'équilibre thermodynamique est obtenu (température et pression constantes). Dans la présente étude, les pressions d'équilibre sont mesurées entre 313 K et 393 K ; cependant, l'appareil peut être utilisé jusqu'à 573 K. A la fin des expériences, les compositions sont vérifiées par CPG.

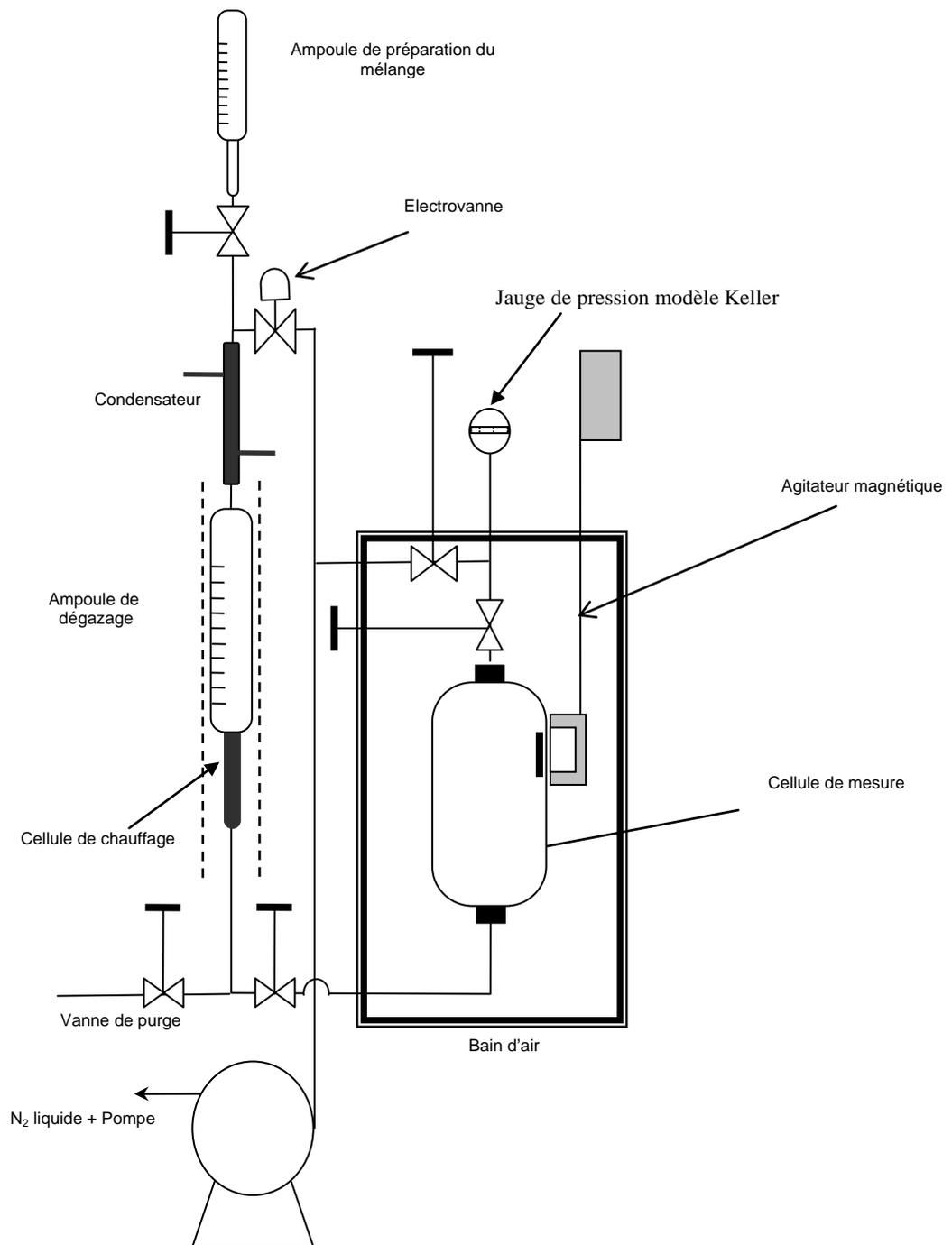


Figure II.5 : schéma du dispositif expérimental N°3

II.5. PRODUITS UTILISES

Les composés utilisés sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont indiquées dans le tableau II.1

Tableau II.1: Tableau récapitulatif des produits utilisés, leurs pureté, CAS # et provenance.

Produits	Pureté	CAS #	Provenance
Alcool furfurylique	≥ 0.98	98-00-0	Sigma Aldrich
Furfural	> 0.99	98-01-1	Sigma Aldrich
Toluène	≥ 0.997	108-88-3	Sigma Aldrich
Ethanol	> 0.999	64-17-5	Prolabo
2-butanol	≥ 99	78-92-2	Sigma aldrich

II.6. EXPLOITATION DES RESULTATS

- Représentation des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine :

A condition de se limiter à un domaine relativement étroit, les pressions expérimentales des corps purs et des mélanges binaires sont représentées par l'équation d'Antoine qui permet d'atteindre une excellente précision; les paramètres A, B, C sont spécifiques de la substance considérée. Il convient de souligner que, les unités de température, de pression et la base des logarithmes varient comme :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C + t} \quad (\text{II.8})$$

Dans ce travail P est exprimée en mm Hg et t en °C.

Les paramètres A, B et C sont obtenus par moindres carrés classiques sans pondération en minimisant la quantité. L'écart moyen de lissage obtenu est défini selon :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II.9})$$

n étant le nombre de mesures.

Le tableau II.7 donne la valeur des paramètres A, B, C ainsi que l'écart-type correspondant les composés purs étudiés.

L'équation d'Antoine permet l'interpolation des pressions nécessaires aux températures demandées. Pour chaque système et pour chaque composition, les pressions ainsi obtenues peuvent être considérées comme des pressions expérimentales "élaborées", assorties d'une excellente précision.

- Exploitation des résultats expérimentaux par la méthode de Barker

L'étude complète d'un équilibre liquide-vapeur pour un système à plusieurs constituants exige l'analyse thermodynamique rigoureuse et complète par des équations et des méthodes employées pour calculer la fraction molaire de la phase vapeur non mesurée par la méthode statique et le calcul de l'énergie molaire d'excès de Gibbs G^E . Pour cela, l'équation de Gibbs-Duhem par ajustement des données isothermes a été utilisée pour le calcul de la composition de la phase vapeur y en adoptant la méthode itérative de Barker (1953), dont nous rappelons les relations de base.

Pour un mélange donné, l'égalité des fugacités de chacun de ses composants dans la phase vapeur f_i^v et dans la phase liquide f_i^l est la condition d'équilibre thermodynamique :

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{II.10})$$

ce qui se traduit par la relation :

$$y_i \phi_i^P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp\left[\int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP\right] \quad (\text{II.11})$$

Avec: P : pression totale d'équilibre

P_i : pression de vapeur du constituant i pur.

y_i : fraction molaire dans la phase vapeur

Φ_i : coefficient de fugacité de la phase vapeur pour le constituant i

x_i : fraction molaire dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité de i dans la phase liquide

f_i^0 : fugacité du composé i pur sous sa tension de vapeur P_i

V_i : volume molaire du constituant i à l'état liquide

La pression totale d'un système binaire est donnée, à la température de l'isotherme considérée, par :

$$P = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad (\text{II.12})$$

P : pression totale d'équilibre

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase liquide

γ_i : coefficient d'activité du constituant i dans la phase liquide

p_i : "tension de vapeur " corrigée du constituant i

$$p_1 = P_1 \exp\left[\frac{(V_1^L - B_{11})(P - P_1) - P \delta_{12} y_2^2}{RT}\right] \quad (\text{II.13})$$

$$p_2 = P_2 \exp\left[\frac{(V_2^L - B_{22})(P - P_2) - P \delta_{12} y_1^2}{RT}\right] \quad (\text{II.14})$$

$$\text{avec } \delta_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} = 2 B_{12}^E \quad (\text{II.15})$$

Où:

P_i : tension de vapeur du constituant i.

B_{ii} : second coefficient du viriel du constituant i.

B_{12} : coefficient du viriel croisé

B_{12}^E : coefficient du viriel croisé d'excès

Nous avons choisi de représenter l'enthalpie libre d'excès molaire G^E par un polynôme de Redlich-Kister:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^m RT G_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (\text{II.16})$$

Avec

$$G^E = x_1 \overline{G}_1^E + x_2 \overline{G}_2^E \quad (\text{II.17})$$

Et

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta[(n_1 + n_2) G^E]}{\delta n_i} \quad (\text{II.18})$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \left\{ G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [(2j-1)x_1 - x_2] \right\} \quad (\text{II.19})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \left\{ G_j (x_1 - x_2)^{j-2} [x_1 - (2j-1)x_2] \right\} \quad (\text{II.20})$$

Les coefficients d'activité γ_i satisfont à l'équation de Gibbs-Duhem (écrite de façon isotherme et en négligeant le volume d'excès) :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (\text{II.21})$$

car c'est une propriété implicite du polynôme de Redlich - Kister.

A partir des résultats expérimentaux (x, P), les valeurs optimales des coefficients G_j pour chaque isotherme sont déterminées par moindres carrés en minimisant la quantité :

$$\sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|^2$$

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité au moyen des relations (II.19) et (II.20). A chaque itération, la fraction molaire dans la phase gazeuse de chaque constituant y_i est calculée ainsi :

$$\frac{x_i \gamma_i}{P} P_i \quad (\text{II.22})$$

Pour tous les systèmes étudiés, des polynômes avec $G_j = 4$ se sont révélés satisfaisants.

L'exploitation par la méthode de Barker des résultats expérimentaux nécessite les volumes molaires V_i et les coefficients du viriel B_{ij} . Les premiers ont été calculés en utilisant de la méthode de Rackett. Les coefficients du viriel ont été estimés par la corrélation de Tsonopoulos (Tsonopoulos, 1974 & 1975).

II.7. RESULTATS ET DISCUSSION

II.7.1. Les corps purs

Afin de mesurer les pressions de vapeur des corps purs étudiées dans ce travail, nous avons utilisé les appareils statiques 1, 2 et 3. Les tableaux II.2 à II.6 regroupent les résultats expérimentaux des tensions de vapeur pour les composés purs étudiés.

La pression de vapeur saturée pour l'alcool furfurylique a été mesurée par plusieurs auteurs (Negadi et al., 2014 ; Stull, 1947 ; Flick, 1998). Comme montré dans la Figure II.6, nos valeurs expérimentales sont en accord avec celles rapportées dans la littérature. La déviation relative moyenne est inférieure à 7%.

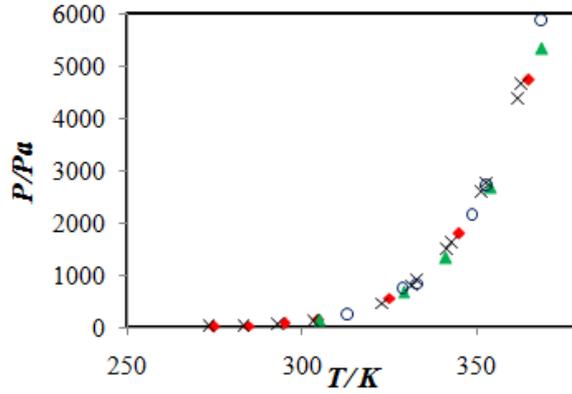


Figure II.6: Les pressions de vapeur de l'alcool furfurylique à différentes températures : (♦) Valeurs expérimentales; (×), Negadi (Negadi et al., 2014); (▲), Stull (Stull , 1947); (○), Flick (Flick, 1998).

Dans le cas du furfural, les pressions de vapeur saturées expérimentales obtenues à l'aide de nos mesures statiques sont en bon accord avec les valeurs rapportées par Hauschild (Hauschild et al., 1987), Letcher (Letcher et al., 2004), et Welty (Welty et al., 1951) ; (Cf. Figure II.7).

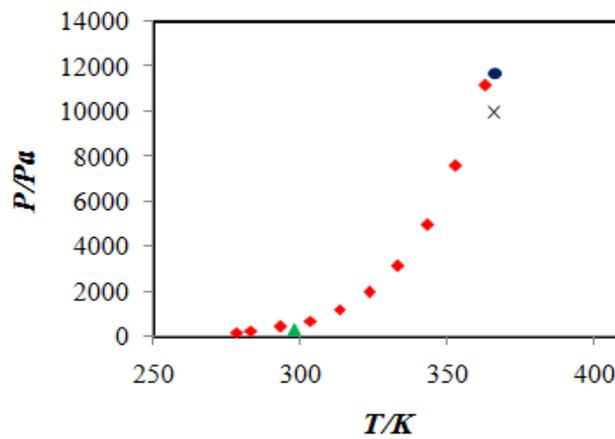


Figure II.7: Les pressions de furfural à différentes températures : (♦) Valeurs expérimentales; (×), Hauschild (Hauschild et al, 1987); (▲), Letcher (Letcher et al., 2004); (●), Welty (Welty et al., 1951).

Pour l'eau, le toluène et l'éthanol, nos valeurs sont en très bon accord avec celles rapportés par divers auteurs.

II.7.2. Les systèmes binaires

Dans ce qui suit ; nous présenterons et discuterons les résultats obtenus à l'aide de la méthode de Barker. IL s'agit de P_{exp} , P_{cal} , y_i , γ_i , G^E .

II.7.2.1. Système alcool furfurylique (1) + toluène (2)

Pour chaque composition étudiée, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mm Hg et t en °C) sont rassemblés dans le tableau II.9. L'écart moyen entre les pressions expérimentales et calculées varie entre 0.2% et 2.81%.

Les énergies molaires d'excès de Gibbs G^E ont été estimées en utilisant la méthode de Barker. Les données complètes d'équilibres liquide-vapeur du système (alcool furfurylique (1) + toluène (2)) tels que la fraction molaire de la phase liquide (x_1), la fraction molaire de la phase vapeur (y_1), la pression expérimentale (P_{exp}), l'écart entre la pression expérimentale et calculée $\delta P/P\%$, les coefficients d'activité pour chaque constituant γ_i et les G^E pour chaque isotherme sont regroupés dans le tableau II.9.

Les paramètres G_j du polynôme de Redlich-Kister optimisés et les écarts type correspondants sont indiqués dans le tableau II.20. *Il en est de même pour tous les systèmes traités dans ce chapitre.*

La figure II.8 montre que nos données de pressions expérimentales sont en bon accord avec ceux exploités à l'aide de la méthode de Barker.

Les énergies d'excès de Gibbs G^E à différentes températures sont représentées dans la figure II.9 en fonction de la fraction molaire x_1 en alcool furfurylique. Le système (alcool furfurylique(1) + toluène(2)) présente un comportement positif pour toutes les températures étudiées excepté la température 363.15 K où une forme sinusoïdale est observée. La valeur de G^E équimolaire prend une valeur maximale de 1049.8 J. mol⁻¹ à T = 283.15 K.

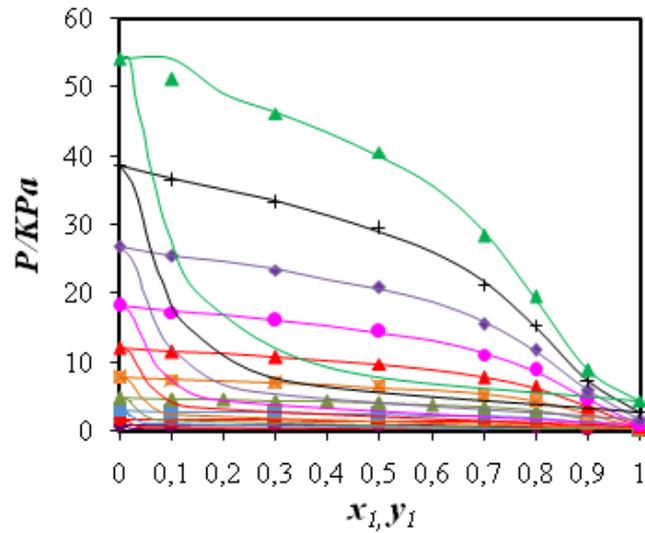


Figure II.8 : Comportement P-x (*y*) expérimentale et calculé pour le système Alcool furfurylique(1) + toluène(2) à différentes températures: ●, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K ; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

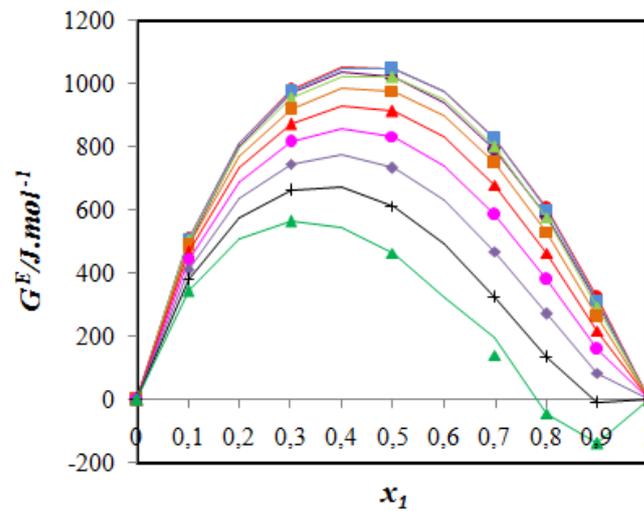


Figure II.9 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système alcool furfurylique(1) + toluène (2) à différentes températures: ; ●, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; , —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

II.7.2.2. Système alcool furfurylique (1) + éthanol (2)

Le lissage des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine donne des écarts moyens faibles compris entre 0.7% et 3.48%, les paramètres A, B, C de cette équation sont résumés dans le tableau II.10 pour chaque composition.

Le tableau II.11 rassemble les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, pour chaque isotherme.

la figure II.10 montre que nos données de pressions expérimentales sont en bon accord avec ceux exploités à l'aide de la méthode de Barker.

La figure II.11 montre que l'énergie molaire d'excès de Gibbs est négative pour toutes les températures étudiées excepté la température 273.15 K où une forme sinusoïdale apparaît. Pour les mélanges équimolaires G^E passe de $-62.9 \text{ J. mol}^{-1}$ ($T = 273.15 \text{ K}$) à $-801.8 \text{ J. mol}^{-1}$ (363.15 K), et prend sa valeur maximale de $-24.4 \text{ J. mol}^{-1}$ à $T = 283.15 \text{ K}$.

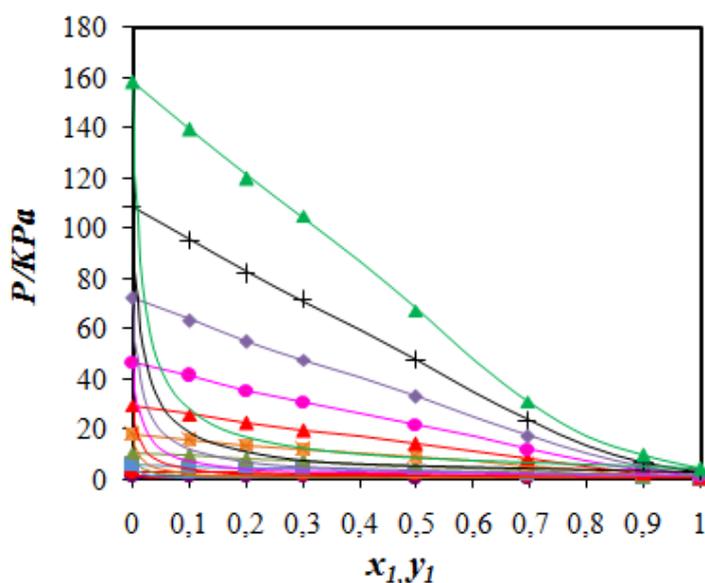


Figure II.10: Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système alcool furfurylique(1) + éthanol(2) à différentes températures: ; ●, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

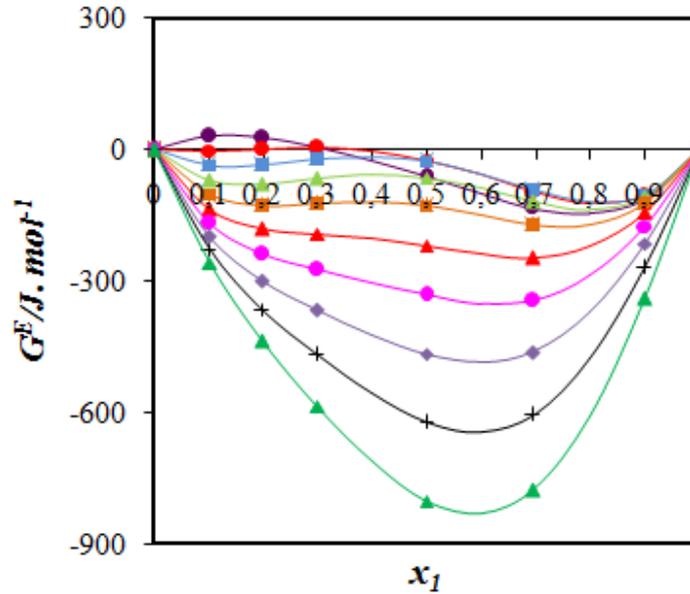


Figure II.11 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système alcool furfurylique(1) + éthanol(2) à différentes températures : ; ●, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; -, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

II.7.2.3. Système furfural (1) + toluène (2)

Les paramètres de l'équation d'Antoine sont donnés dans le tableau II.12 pour chaque composition. L'écart moyen de lissage est donné comme suit:

$$0.35 < \delta P/P\% < 1.69$$

Le tableau II.13 rassemble les données d'ELV exploités par la méthode de Barker: x_1 , y_1 , P_{exp} , $\delta P/P\%$, γ_i et G^E pour chaque isotherme.

La figure II.12 représente les diagrammes d'équilibres liquide - vapeur du système binaire (furfural(1) + toluène(2)) à différentes températures, qui nous a permis de montrer que les courbes d'ébullition et de rosé sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition.

La variation isotherme de l'énergie molaire d'excès en fonction de la fraction molaire en furfural est représentée dans la figure II.13. Pour toutes les températures étudiées la solution présente un comportement positif de G^E dans toute la gamme de composition. Pour $x_1 = 0.5$ la valeur de G^E diminue avec l'augmentation de la température à partir de 538.8 J. mol⁻¹ à T = 283.15 K jusqu'à 456.3 J. mol⁻¹ à T = 343.15 K.

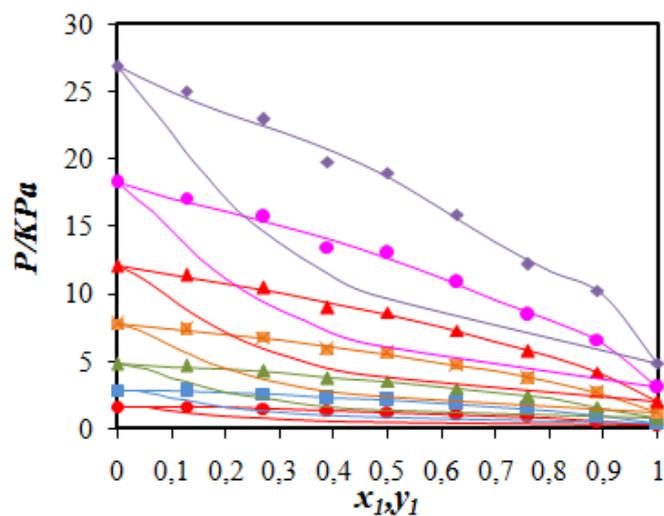


Figure II.12 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculé pour le système furfural(1) + toluène(2) à différentes températures: ; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; — les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

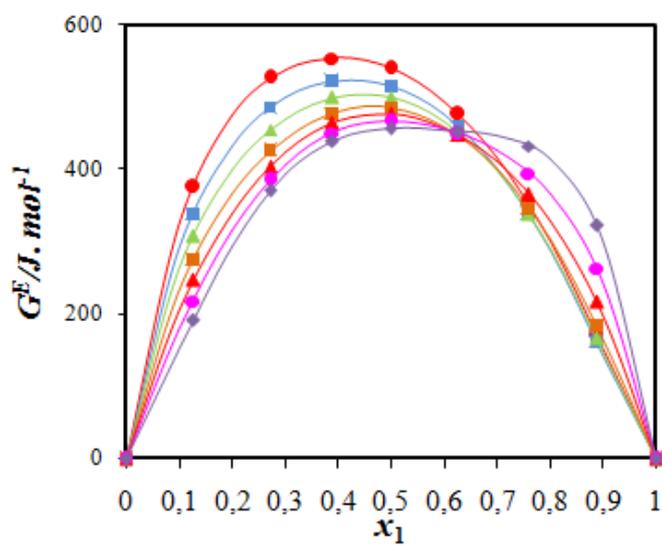


Figure II.13 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système furfural(1) + toluène(2) à différentes températures: ; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

II.7.2.4. Système furfural (1) + éthanol (2)

Le tableau II.14 regroupe les paramètres d'Antoine obtenus lors du lissage des points expérimentaux pour chaque composition. L'écart moyen entre les tensions de vapeur mesurées et calculées varie entre 0.15 et 1.50 %. Les résultats de l'exploitation par la méthode de Barker sont rassemblés dans le tableau II.15.

Les courbes d'ébullition et de rosée pour ce système sont représentées correctement sur tout l'intervalle de composition à différentes températures, comme le montre la figure II.14.

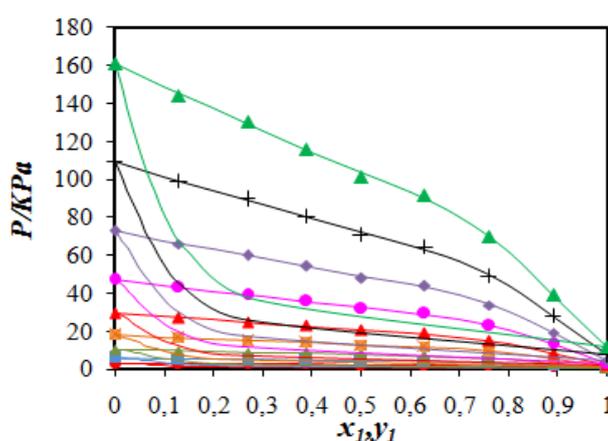


Figure II.14 : Comportement $P-x(y)$ expérimentale et calculé pour le système furfural (1) + éthanol (2) à différentes températures: ; ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Les courbes représentant la variation de l'énergie molaire d'excès de Gibbs en fonction de la composition du furfural (voir la figure II.15); montre que dans tout l'intervalle de composition, l'énergie molaire totale d'excès est positive, elle diminue avec l'augmentation de la température. La valeur équimolaire de G^E calculée à l'aide de la méthode de Barker diminue avec l'augmentation de la température de 755.3 J. mol⁻¹ à T = 283.15 K jusqu'à 528.9 J. mol⁻¹ à T = 363.15 K.

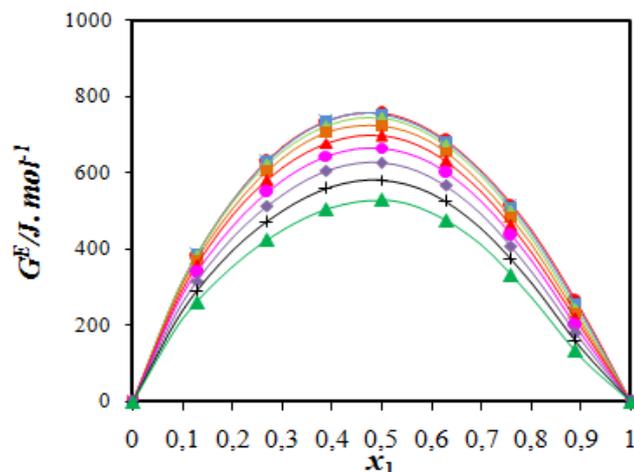


Figure II.15 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système furfural(1) + éthanol(2) à différentes températures : ; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

II.7.2.5. Système furfural (1) + 2-butanol (2)

Les pressions de vapeur expérimentales de système binaire furfural (1) + 2-butanol (2) ont été lissés en utilisant l'équation d'Antoine pour différentes compositions, les écarts moyens de lissage varient entre 0.32 et 1.50%, les paramètres A, B, C sont résumés dans le tableau II.16.

Pour compléter l'étude d'équilibre liquide - vapeur, nous avons exploité les données expérimentales P-T-x à l'aide de la méthode de Barker qui permet la détermination de y_1 , $\delta P/P\%$, γ_i et G^E . Ces données sont présentées dans le tableau II.17.

La comparaison entre les tensions de vapeur expérimentales et calculées par la méthode de Barker pour le système binaire (furfural(1) + 2-butanol(2)) est illustrée dans la figure II.16. Nos valeurs de pressions expérimentales sont en bon accord avec ceux exploités à l'aide de la méthode de Barker.

La figure II.17 montre la variation de l'énergie de Gibbs d'excès en fonction de la composition pour différentes températures. Le système présente un comportement positif en G^E pour toutes les températures étudiées. Nous remarquons que l'énergie libre d'excès diminue avec l'augmentation de la température. Elle prend sa valeur maximum pour les compositions allant de 0.4 à 0.5. Les valeurs maximales de G^E sont comprises entre 972 J. mol⁻¹ (283.15 K) et 631.5 J. mol⁻¹ (363.15 K).

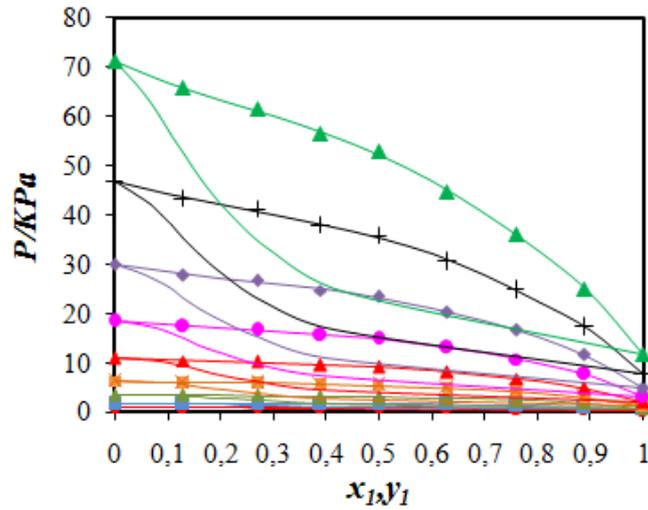


Figure II.16 : Comportement P - $x(y)$ expérimentale et calculé pour le système furfural(1) + 2-butanol(2) à différentes températures: ; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

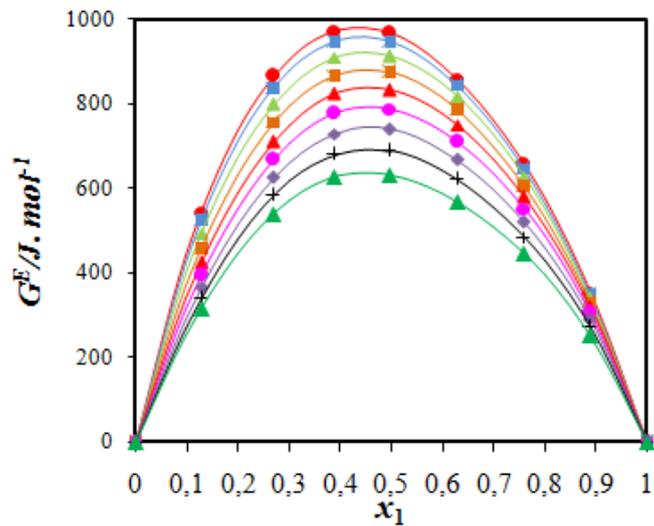


Figure II.17 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système furfural(1) + 2-butanol(2) à différentes températures: ; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

II.7.2.6. Système alcool furfurylique (1) + eau (2)

Pour chaque composition étudiée, les paramètres d'Antoine A, B, C obtenus par le lissage des points expérimentaux (P en mmHg et t °C) sont rassemblés dans le tableau II.18. Le tableau II.19 donne les résultats obtenus lors de l'exploitation par la méthode de Barker, pour chaque isotherme.

La variation isotherme de la pression de vapeur en fonction de la fraction molaire en alcool furfurylique est illustrée dans la figure II.18. Nous remarquons que pour les hautes températures, il y a une petite déviation entre les données expérimentales et celles calculés.

La figure II.19 regroupe l'évolution de l'énergie molaire d'excès avec la température en fonction de la fraction molaire x_1 en alcool furfurylique. Dans tout l'intervalle de composition, l'énergie de Gibbs d'excès est positive diminue régulièrement avec l'augmentation de la température. Les courbes représentant les variations des isothermes de G^E , présentent un maximum pour des compositions allant de 0.3 et 0.5. La valeur de G^E pour $x_1 \approx 0.5$ diminue lorsque la température augmente de 1157.1 J. mol⁻¹ à T = 393.15 K jusqu'à -1657.9 J. mol⁻¹ à T = 313.15 K.

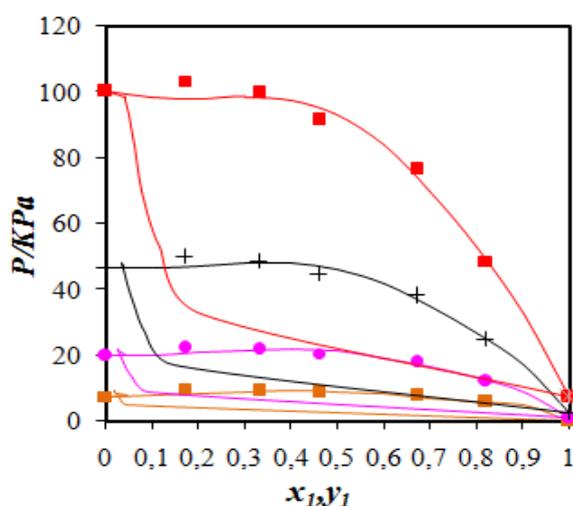


Figure II.18 : Comportement P-x (y) expérimentale et calculé pour le système alcool furfurylique(1) + eau(2) à différentes températures: ■, 313.15 K; ●, 333.15 K; +, 353.15 K; ■, 373.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

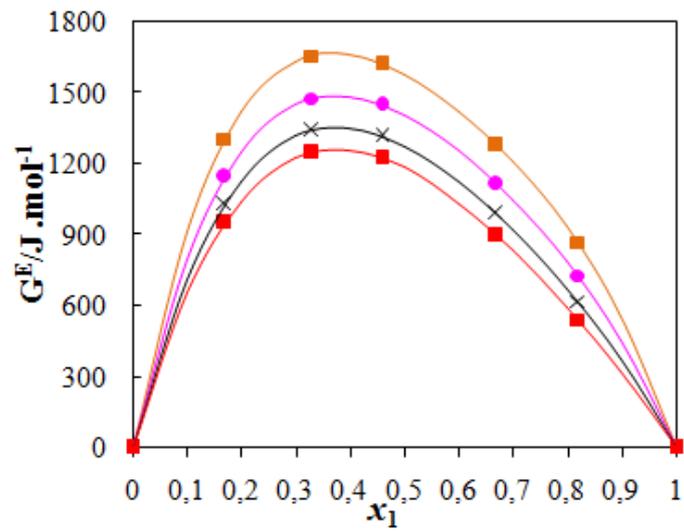


Figure II.19 : Energie molaire d'excès de Gibbs du système alcool furfurylique(1) + eau(2) à différentes températures : ■, 313.15 K; ●, 333.15 K; +, 353.15 K; ■, 373.15 K; —, les valeurs calculées en utilisant la méthode de Barker.

Tableau II.2 : Tensions de vapeur expérimentales de *l'alcool furfurylique* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mmHg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
01.71	274.86	0.096	0.013	-0.83
11.74	284.89	0.240	0.032	2.36
21.77	294.92	0.527	0.070	0.17
31.66	304.76	1.063	0.142	-2.97
51.86	325.01	4.222	0.563	0.70
71.94	345.09	13.479	1.797	1.81
91.94	365.09	35.548	4.739	-1.05
 Ecart moyen 				1.42

Tableau II.3 : Tensions de vapeur expérimentales du *furfural* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mmHg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
5.29	278.44	1.513	0.201	1.27
10.19	283.34	1.974	0.263	1.27
20.23	293.38	3.242	0.432	-2.29
30.18	303.33	5.376	0.716	-2.70
40.16	313.31	9.088	1.211	0.25
50.20	323.35	14.812	1.974	0.78
60.19	333.34	23.673	3.156	1.08
70.08	343.23	37.376	4.983	1.97
79.93	353.08	57.049	7.605	0.99
89.72	362.87	83.805	11.173	-2.36
 Ecart moyen 				1.50

Tableau II.4 : Tensions de vapeur expérimentales du *toluène* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mmHg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
-18.21	254.94	1.923	0.256	-0.09
-8.28	264.87	3.994	0.519	0.00
1.76	274.91	7.498	0.998	0.18
11.76	284.91	13.575	1.809	-0.05
21.77	294.92	23.491	3.131	-0.26
31.75	304.90	39.090	5.211	-0.16
41.78	314.93	62.344	8.311	-0.78
51.81	324.96	98.534	13.136	0.95
61.99	335.14	149.861	19.979	1.24
72.01	345.16	217.457	28.991	0.22
81.96	355.11	309.500	41.263	-0.07
91.94	365.09	430.070	57.349	-0.67
 Ecart moyen 				0.35

Tableau II.5 : Tensions de vapeur expérimentales d'*éthanol* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mmHg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P$ (%)
-10.41	262.74	5.654	0.753	0.09
-0.26	272.89	11.885	1.584	-0.09
9.79	282.94	23.446	3.125	0.07
19.84	292.99	43.886	5.850	0.13
29.82	302.97	78.379	10.449	0.58
39.77	312.92	131.877	17.582	-0.74
49.82	322.97	219.723	29.293	0.08
59.79	332.94	349.776	46.632	0.07
69.84	342.99	541.904	72.247	-0.02
74.83	347.98	667.300	88.965	0.31
 Ecart moyen 				0.16

Tableau II.6 : Tensions de vapeur expérimentales d'eau et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
40.84	313.99	58.819	7.842	0.86
50.79	323.94	95.917	12.788	-0.77
60.15	334.00	154.287	20.570	-0.88
70.73	343.88	241.384	32.182	0.14
80.59	353.74	363.547	48.469	0.19
90.38	363.53	533.443	71.120	0.37
100.16	373.31	764.642	101.944	0.48
109.98	383.13	1071.177	142.812	0.19
119.86	393.01	1473.638	196.469	-0.22
129.67	402.82	1994.181	265.869	-0.33
 Ecart moyen 				0.10

Tableau II.7: Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions par l'équation d'Antoine

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t[^\circ\text{C}]}$$

Composé (domaine de température)	A	B	C	$\delta P/P$ (%)
Alcool furfurylique (1.71 °C à 91.94 °C)	7.95435 (0.342)	2015.48 (181.5)	223.0344 (11.82)	1.42
Furfural (5.29 °C à 89.72 °C)	14.47846 (1.755)	8612.96 (2254.1)	596.8402 (83.88)	1.50
Toluène (-18.21 °C à 91.94 °C)	7.25059 (0.038)	1505.13 (19.9)	234.2715 (1.71)	0.35
Ethanol (-10.41 °C à 74.83 °C)	8.46272 (0.262)	1788.52 (14.3)	242.3637 (1.09)	0.16
Eau (40.84 °C à 129.67 °C)	10.192 (0.123)	1737.22 (78)	-38.3 (7.0)	0.44

Tableau II.8: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *alcool furfurylique(1) + toluène(2)*

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.25059 (0.038)	1505.13 (19.9)	234.2715 (1.71)	0.35
0.1000	7.24314 (0.080)	1518.63 (42.9)	235.9821 (3.73)	0.48
0.3000	6.92918 (0.028)	1388.52 (14.6)	226.3611 (1.33)	0.20
0.4998	6.64798 (0.036)	1285.91 (17.9)	218.7536 (1.73)	0.28
0.6997	5.67006 (0.092)	920.02 (39.9)	185.4020 (4.61)	0.86
0.7998	4.25828 (0.100)	441.19 (32.96)	120.9133 (5.91)	1.44
0.9002	3.38596 (0.180)	295.31 (47.5)	98.9500 (10.11)	2.81
1.0000	7.95435 (0.342)	2015.48 (181.5)	223.0344 (11.81)	1.42

Tableau II.9: les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P(\%)$, coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire alcool furfurylique(1) + toluène(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.0000	0.892	0.00	14.9137	1.0000	0.0
0.1000	0.0076	0.856	0.95	5.8227	1.0477	495.3
0.3000	0.0087	0.831	0.04	2.1753	1.3188	969.4
0.4998	0.0099	0.784	-0.63	1.4069	1.7503	1023.5
0.6997	0.0129	0.680	1.24	1.1149	2.4741	790.7
0.7998	0.0168	0.542	-1.05	1.0432	3.0167	578.9
0.9002	0.0299	0.336	0.28	1.0081	3.6522	310.0
1.0000	1.0000	0.011	0.00	1.0000	4.1805	0.0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.636	0.00	15.2224	1.0000	0.0
0.1000	0.0097	1.564	0.17	5.5637	1.0504	508.2
0.3000	0.0115	1.511	-0.29	2.1424	1.3088	981.6
0.4998	0.0138	1.417	0.42	1.4336	1.7016	1049.8
0.6997	0.0174	1.220	-0.59	1.1224	2.4572	825.9

0.7998	0.0220	1.030	0.47	1.0422	3.0652	605.8
0.9002	0.0387	0.631	-0.12	1.0058	3.7276	321.5
1.0000	1.0000	0.026	0.00	1.0000	4.0309	0.0

T = 293.15 K

0.0000	0.0000	2.858	0.00	14.4307	1.0000	0.0
0.1000	0.0117	2.725	-0.35	5.1851	1.0509	510.0
0.3000	0.0146	2.617	-0.47	2.0744	1.2956	975.4
0.4998	0.0183	2.437	1.08	1.4261	1.6565	1074.7
0.6997	0.0229	2.069	-1.69	1.1158	2.3976	827.0
0.7998	0.0290	1.787	1.45	1.0357	2.9929	603.3
0.9002	0.0518	1.067	-0.36	1.0027	3.5679	315.3
1.0000	1.0000	0.061	0.00	1.0000	3.5960	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.787	0.00	12.9827	1.0000	0.0
0.1000	0.0137	4.555	-0.65	4.7484	1.0498	502.8
0.3000	0.0180	4.343	-0.56	1.9842	1.2803	954.0
0.4998	0.0233	4.013	1.45	1.3943	1.6144	1022.6
0.6997	0.0296	3.340	-2.30	1.0993	2.3097	800.7
0.7998	0.0382	2.882	2.01	1.0254	2.8397	577.2
0.9002	0.0704	1.662	-0.50	0.9990	3.2616	295.0
1.0000	1.0000	0.130	0.00	1.0000	3.0365	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.722	0.00	11.2631	1.0000	0.0
0.1000	0.1552	7.335	-0.79	4.2936	1.0476	488.3
0.3000	0.0215	6.936	-0.58	1.8798	1.2637	919.6
0.4998	0.0286	6.357	1.61	1.3455	1.5748	977.6
0.6997	0.0376	5.167	-2.56	1.0756	1.2043	750.8
0.7998	0.0500	4.379	2.27	1.0121	2.6377	530.7
0.9002	0.0963	2.429	-0.58	0.9947	2.8794	262.3
1.0000	1.0000	0.261	0.00	1.0000	2.4542	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.045	0.00	9.5389	1.0000	0.0
0.1000	0.0171	11.424	-0.81	3.8447	1.0447	467.7
0.3000	0.0251	10.709	-0.58	1.7665	1.2467	873.4
0.4998	0.0342	9.731	1.63	1.2847	1.5374	914.5
0.6997	0.0470	7.702	-2.60	1.0460	2.0896	679.2
0.7998	0.0651	6.335	2.32	0.9962	2.4105	465.0
0.9002	0.1317	3.374	-0.60	0.9897	2.4696	217.4
1.0000	1.0000	0.498	0.00	1.0000	1.9027	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	18.227	0.00	7.9665	1.0000	0.0
0.1000	0.0184	17.267	-0.75	3.4150	1.0416	441.9
0.3000	0.0286	16.040	-0.56	1.6468	1.2299	815.7
0.4998	0.0398	14.448	1.56	1.2154	1.5018	833.6
0.6997	0.0575	11.115	-2.50	1.0110	1.9715	585.9
0.7998	0.0838	8.800	2.24	0.9771	2.1744	379.4
0.9002	0.1790	4.497	-0.60	0.9838	2.0620	159.3
1.0000	1.0000	0.908	0.00	1.0000	1.4067	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	26.843	0.00	6.6224	1.0000	0.0
0.1000	0.0194	25.404	-0.64	3.0100	1.0387	411.9
0.3000	0.0319	23.379	-0.54	1.5218	1.2137	476.1
0.4998	0.0453	20.873	1.45	1.1393	1.4680	733.9
0.6997	0.0691	15.584	-2.33	0.9702	1.8548	468.8
0.7998	0.1066	11.809	2.11	0.9539	1.9402	270.9
0.9002	0.2413	5.793	-0.60	0.9763	1.6728	84.8
1.0000	1.0000	1.589	0.00	1.0000	0.9766	0.0

T=353.15K

0.0000	0.0000	38.568	0.00	5.5347	1.0000	0.0
0.1000	0.0200	36.474	-0.53	2.6301	1.0364	378.4

0.3000	0.0347	33.248	-0.53	1.3911	1.1986	663.1
0.4998	0.0504	29.420	1.37	1.0571	1.4357	612.6
0.6997	0.0813	21.302	-2.19	0.9219	1.7437	323.2
0.7998	0.1336	15.390	2.00	0.9249	1.7146	133.5
0.9002	0.3213	7.254	-0.62	0.9662	1.3102	-11.6
1.0000	1.0000	2.680	0.00	1.0000	0.6187	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	54.191	0.00	4.7123	1.0000	0.0
0.1000	0.0202	51.217	-0.48	2.2722	1.0354	342.0
0.3000	0.0368	46.241	-0.55	1.2527	1.1853	563.4
0.4998	0.0549	40.556	1.37	0.9684	1.4044	464.5
0.6997	0.0930	28.464	-2.19	0.8637	1.6425	140.3
0.7998	0.1644	19.559	2.05	0.8870	1.5018	-43.6
0.9002	0.4215	8.870	-0.71	0.9522	0.9781	-139.8
1.0000	1.0000	4.372	0.00	1.0000	0.3403	0.0

Tableau II.10: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *alcool furfurylique(1) + éthanol(2)*

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ\text{C}]}$$

Ecart moyen de lissage =

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.11220 (a)	1592.86 (a)	226.1840(a)	/
0.1013	8.35073 (0.239)	1764.61 (133.7)	240.9749 (10.52)	0.73
0.2000	8.26218 (0.112)	1759.32 (61.3)	241.3946 (4.71)	0.66
0.3000	8.68951 (0.255)	2067.33 (160.2)	266.8640 (12.06)	0.89
0.4993	6.83848 (0.186)	1178.73 (88.5)	194.9901 (8.80)	1.07
0.6954	4.83299 (0.315)	527.54 (100.8)	123.7087 (14.98)	3.48
0.8998	4.43846 (0.225)	558.13 (75.3)	124.8993 (11.00)	3.01
1.0000	7.95435 (0.342)	2015.48 (181.5)	223.0344 (11.81)	1.42

(a) : (Boublik, 1973)

Tableau II.11 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire alcool furfurylique(1) + éthanol(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$ (%)	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 273.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.565	0.00	1.2649	1.0000	0.0
0.1013	0.0008	1.421	0.10	1.0562	1.0087	30.3
0.2000	0.0016	1.255	-2.29	0.9652	1.0244	27.7
0.3000	0.0027	1.168	2.29	0.9215	1.0400	6.6
0.4993	0.0059	0.828	-0.80	0.8917	1.0607	-62.9
0.6954	0.0142	0.493	0.25	0.9109	1.0204	-133.4
0.8998	0.0782	0.124	-0.04	0.9794	0.3735	-113.2
1.0000	1.0000	0.011	0.00	1.0000	0.4757	0.0
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	3.111	0.00	0.9666	1.0000	0.0
0.1013	0.0010	2.783	-0.30	1.0064	0.9981	-2.5
0.4993	0.0022	2.448	-1.47	1.0150	0.9969	1.2
0.3000	0.0037	2.226	1.63	0.9969	1.0033	3.2
0.4993	0.0077	1.633	-0.61	0.9330	1.0496	-24.4

0.6954	0.0168	1.029	0.19	0.9163	1.0694	-95.1
0.8998	0.0890	0.266	-0.03	0.9780	0.7834	-104.7
1.0000	1.0000	0.026	0.00	1.0000	0.4920	0.0

T = 293.15 K

0.0000	0.0000	5.846	0.00	0.7647	1.0000	0.0
0.1013	0.0011	5.176	-0.53	0.9427	0.9901	-36.3
0.2000	0.0027	4.534	-0.88	1.0215	0.9771	-34.8
0.3000	0.0047	4.053	1.13	1.0249	0.9768	-22.0
0.4993	0.0096	3.024	-0.45	0.9478	1.0317	-27.2
0.6954	0.0204	1.936	0.15	0.9197	1.0690	-92.3
0.8998	0.1048	0.514	-0.02	0.9789	0.7922	-103.7
1.0000	1.0000	0.061	0.00	1.0000	0.5083	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	10.458	0.00	0.6270	1.0000	0.0
0.1013	0.0012	9.195	-0.63	0.8731	0.9845	-70.1
0.2000	0.0032	8.027	-0.50	0.9943	0.9635	-78.0
0.3000	0.0057	7.088	0.80	1.0137	0.9583	-64.8
0.4993	0.0116	5.300	-0.34	0.9420	1.0091	-63.8
0.6954	0.0250	3.355	0.11	0.9210	1.0332	-119.1
0.8998	0.1260	0.912	-0.02	0.9811	0.7684	-109.8

1.0000	1.0000	0.130	0.00	1.0000	0.5196	0.0
--------	--------	-------	------	--------	--------	-----

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	17.907	0.00	0.5318	1.0000	0.0
0.1013	0.0013	15.679	-0.64	0.8026	0.9808	-103.4
0.2000	0.0037	13.643	-0.30	0.9430	0.9549	-126.8
0.3000	0.0065	11.954	0.60	0.9731	0.9461	-122.3
0.4993	0.0137	8.856	-0.27	0.9205	0.9838	-129.0
0.6954	0.0311	5.438	0.09	0.9200	0.9745	-171.4
0.8998	0.1536	1.509	-0.01	0.9840	0.7211	-123.2
1.0000	1.0000	0.261	0.00	1.0000	0.5219	0.0

T=323.15K

0.0000	0.0000	29.941	0.00	0.4655	1.0000	0.0
0.1013	0.0014	25.772	-0.58	0.7342	0.9788	-135.8
0.2000	0.0040	22.360	-0.24	0.8763	0.9504	-180.2
0.3000	0.0072	19.504	0.52	0.9124	0.9389	-192.5
0.4993	0.0159	14.191	-0.24	0.8875	0.9571	-219.1
0.6954	0.0386	8.335	0.08	0.9163	0.9032	-246.6
0.8998	0.1884	2.356	-0.01	0.9870	0.6583	-144.3
1.0000	1.0000	0.498	0.00	1.0000	0.5118	0.0

T=333.15K

0.0000	0.0000	46.906	0.00	0.4191	1.0000	0.0
0.1013	0.0015	40.987	-0.48	0.6692	0.9784	-167.2
0.2000	0.0042	35.465	-0.31	0.8010	0.9495	-237.8
0.3000	0.0077	30.884	0.54	0.8394	0.9358	-274.1
0.4993	0.0179	21.913	-0.24	0.8460	0.9301	-331.8
0.6954	0.0478	12.197	0.08	0.9094	0.8265	-343.7
0.8998	0.2316	3.506	-0.01	0.9897	0.5861	-174.2
1.0000	1.0000	0.908	0.00	1.0000	0.4866	0.0

T=343.15K

0.0000	0.0000	72.301	0.00	0.3865	1.0000	0.0
0.1013	0.0016	63.268	-0.35	0.6081	0.9791	-197.8
0.2000	0.0044	54.608	-0.49	0.7221	0.9515	-299.3
0.3000	0.0080	47.587	0.65	0.7602	0.9362	-366.4
0.4993	0.0199	32.746	-0.27	0.7981	0.9036	-466.1
0.6954	0.0589	17.159	0.09	0.8984	0.7496	-463.0
0.8998	0.2843	5.008	-0.02	0.9916	0.5090	-214.7
1.0000	1.0000	1.589	0.00	1.0000	0.4444	0.0

T=353.15K

0.0000	0.0000	108.341	0.00	0.3639	1.0000	0.0
--------	--------	---------	------	--------	--------	-----

0.1013	0.0017	95.054	-0.19	0.5507	0.9810	-228.0
0.2000	0.0044	81.856	-0.74	0.6430	0.9560	-365.1
0.3000	0.0081	71.518	0.83	0.6788	0.9395	-469.7
0.4993	0.0217	47.525	-0.32	0.7452	0.8782	-622.2
0.6954	0.0718	23.345	0.11	0.8823	0.6756	-606.4
0.8998	0.3478	6.909	-0.02	0.9923	0.4303	-268.5
1.0000	1.0000	2.680	0.00	1.0000	0.3849	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	158.244	0.00	0.3485	1.0000	0.0
0.1013	0.0017	139.340	-0.03	0.4963	0.9839	-258.4
0.2000	0.0044	119.739	-1.07	0.5656	0.9626	-436.2
0.3000	0.0081	105.057	1.09	0.5979	0.9452	-585.0
0.4993	0.0232	67.193	-0.40	0.6880	0.8543	-801.8
0.6954	0.0864	30.858	0.13	0.8594	0.6065	-778.0
0.8998	0.4231	9.251	-0.03	0.9911	0.3520	-340.1
1.0000	1.0000	4.372	0.00	1.0000	0.3097	0.0

Tableau II.12: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *furfural(1) + toluène(2)*.

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.25059 (0.038)	1505.12 (19.9)	234.2715 (1.71)	0.35
0.1275	7.54426 (0.126)	1728.16 (75.4)	257.8850 (6.48)	0.49
0.2719	7.28437 (0.132)	1593.96 (76.2)	245.7046 (6.84)	0.64
0.3899	8.28282 (0.687)	2297.42 (491.3)	305.9001 (37.98)	1.69
0.4997	7.42024 (0.294)	1728.64 (181.2)	258.2401 (16.03)	0.85
0.6280	7.37994 (0.325)	1767.71 (202.3)	263.2840 (17.71)	0.88
0.7599	6.49311 (0.353)	1344.98 (192.5)	226.7795 (19.31)	1.44
0.8882	13.48204 (1.518)	7188.70 (1813.1)	549.8775 (75.19)	1.12
1.0000	14.47846 (1.755)	8612.96 (2254.09)	596.8402 (83.88)	1.50

Tableau II.13 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire furfural(1) + toluène(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	1.636	0.00	6.4373	1.0000	0.0
0.1275	0.0487	1.652	3.38	2.8628	1.0638	375.3
0.2719	0.0695	1.498	-0.91	0.8187	1.1816	526.4
0.3899	0.0944	1.365	-1.78	0.7993	1.2611	553.7
0.4997	0.1250	1.261	0.96	0.8138	1.3363	538.8
0.6280	0.1682	1.087	0.91	0.8502	1.4746	476.7
0.7599	0.2336	0.866	-0.97	0.9125	1.7097	351.9
0.8882	0.3952	0.585	0.28	0.9413	1.9342	172.0
1.0000	1.0000	0.257	0.00	1.0000	1.8254	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	2.858	0.00	4.9686	1.0000	0.0
0.1275	0.0443	2.819	2.55	2.0875	1.0530	338.5
0.2719	0.0690	2.572	0.15	1.4334	1.1494	485.6
0.3899	0.0955	2.281	-2.83	1.2714	1.2180	521.4
0.4997	0.1264	2.149	1.76	1.1817	1.2916	515.4

0.6280	0.1684	1.839	0.58	1.0914	1.4330	460.1
0.7599	0.2335	1.471	-0.86	1.0221	1.6622	337.9
0.8882	0.3996	0.982	0.27	0.9972	1.8485	161.3
1.0000	1.0000	0.436	0.00	1.0000	1.6788	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	4.787	0.00	3.9178	1.0000	0.0
0.1275	0.0417	4.636	2.02	1.9551	1.0425	307.0
0.2719	0.0697	4.244	0.95	1.4237	1.1230	455.0
0.3899	0.0972	3.699	-3.58	1.2720	1.1862	499.0
0.4997	0.1290	3.531	2.22	1.1824	1.2579	500.3
0.6280	0.1724	3.003	0.52	1.0939	1.3922	452.3
0.7599	0.2401	2.399	-0.89	1.0268	1.6067	337.7
0.8882	0.4059	1.621	0.28	0.9999	1.8061	166.4
1.0000	1.0000	0.729	0.00	1.0000	1.7383	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	7.722	0.00	3.0651	1.0000	0.0
0.1275	0.0416	7.374	1.71	1.8497	1.0314	274.4
0.2719	0.0736	6.764	1.52	1.4181	1.0987	425.6
0.3899	0.1025	5.832	-4.12	1.2704	1.1592	477.6
0.4997	0.1360	5.610	2.41	1.1828	1.2274	485.3

0.6280	0.1833	4.745	0.66	1.1025	1.3449	446.6
0.7599	0.2563	3.771	-1.02	1.0402	1.5354	346.1
0.8882	0.4163	2.631	0.32	1.0069	1.7856	184.7
1.0000	1.0000	1.199	0.00	1.0000	1.9799	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	12.045	0.00	2.4409	1.0000	0.0
0.1275	0.0423	11.380	1.63	1.7816	1.0207	245.9
0.2719	0.0782	10.444	1.88	1.4191	1.0787	404.9
0.3899	0.1080	8.963	-4.47	1.2676	1.1399	463.1
0.4997	0.1438	8.650	2.38	1.1836	1.2039	475.7
0.6280	0.1977	7.283	1.00	1.1171	1.2974	447.1
0.7599	0.2787	5.736	-1.26	1.0619	1.4585	366.1
0.8882	0.4284	4.200	0.39	1.0177	1.7927	217.1
1.0000	1.0000	1.940	0.00	1.0000	2.4651	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	18.227	0.00	1.9465	1.0000	0.0
0.1275	0.0442	17.089	1.74	1.7329	1.0099	218.0
0.2719	0.0842	15.675	2.06	1.4216	1.0614	385.1
0.3899	0.1147	13.456	-4.69	1.2610	1.1253	450.1
0.4997	0.1536	12.979	2.17	1.1831	1.1834	466.1

0.6280	0.2171	10.886	1.51	1.1369	1.2454	449.3
0.7599	0.3093	8.473	-1.63	1.0917	1.3709	394.6
0.8882	0.4431	6.604	0.49	1.0322	1.8159	262.8
1.0000	1.0000	3.094	0.00	1.0000	3.3261	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	26.843	0.00	1.5558	1.0000	0.0
0.1275	0.0472	25.034	2.02	1.7031	0.9991	191.3
0.2719	0.0914	22.928	2.06	1.4251	1.0468	369.7
0.3899	0.1223	19.767	-4.80	1.2499	1.1158	439.0
0.4997	0.1651	19.000	1.84	1.1806	1.1664	456.3
0.6280	0.2421	15.883	2.20	1.1619	1.1893	452.9
0.7599	0.3490	12.192	-2.15	1.1306	1.2739	432.0
0.8882	0.4607	10.232	0.63	1.0508	1.8549	322.8
1.0000	1.0000	4.867	0.00	1.0000	4.8734	0.0

Tableau II.14: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *furfural(1) + éthanol(2)*

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.46273	1788.52	242.3639	/
0.1300	8.13715 (0.025)	1638.86 (13.4)	231.1220 (1.07)	0.22
0.2695	8.04727 (0.035)	1616.97 (18.7)	229.7980 (1.51)	0.30
0.3899	8.17037 (0.110)	1763.88 (63.9)	247.1966 (5.13)	0.59
0.4998	7.49473 (0.023)	1411.25 (11.8)	215.8524 (1.06)	0.15
0.6301	7.37688 (0.021)	1382.70 (10.7)	214.4747 (0.98)	0.16
0.7601	7.15457 (0.027)	1350.34 (13.6)	214.3250 (1.27)	0.16
0.8901	6.977027 (0.022)	1417.41 (11.8)	224.4163 (1.10)	0.16
1.0000	14.478461 (1.755)	8612.96 (2254.1)	596.8402 (83.88)	1.50

Tableau II.15 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire furfural(1) + éthanol(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
<i>T = 283.15 K</i>						
0.0000	0.0000	31.663	0.00	4.6928	1.0000	0.0
0.1300	0.0316	29.192	-0.84	2.7786	1.0349	383.1
0.2695	0.0487	2.6861	-2.35	1.9379	1.1305	630.8
0.3899	0.0603	2.7362	5.45	1.5568	1.2585	736.5
0.4998	0.0706	2.3502	-3.30	1.3332	1.4247	755.3
0.6301	0.0857	2.1982	0.37	1.1584	1.7096	685.2
0.7601	0.1138	1.8194	0.42	1.0550	2.1136	518.6
0.8901	0.2029	1.1361	-0.14	1.0082	2.6062	264.9
1.0000	1.0000	0.2572	0.00	1.0000	2.9480	0.0
<i>T = 293.15 K</i>						
0.0000	0.0000	5.8976	0.00	4.6050	1.0000	0.0
0.1300	0.0278	5.4440	-0.41	2.6748	1.0357	386.2
0.2695	0.0436	5.0011	-1.63	1.8848	1.1282	631.2
0.3899	0.0548	4.9411	3.76	1.5309	1.2492	735.6
0.4998	0.0648	4.3256	-2.70	1.3181	1.4083	753.9

0.6301	0.0790	4.0251	0.75	1.1472	1.6866	682.1
0.7601	0.1057	3.2870	0.03	1.0464	2.0769	511.4
0.8901	0.1945	2.0081	-0.05	1.0048	2.4969	255.5
1.0000	1.0000	0.4368	0.00	1.0000	2.6403	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	10.4945	0.00	4.3776	1.0000	0.0
0.1300	0.0249	9.6792	-15	2.4551	1.0353	382.1
0.2695	0.0400	8.8762	-1.00	1.8252	1.1226	621.8
0.3899	0.0513	8.5501	2.51	1.5020	1.2351	724.5
0.4998	0.0613	7.5757	-2.26	1.3016	1.3854	743.1
0.6301	0.0753	7.0143	1.07	1.1361	1.6531	671.3
0.7601	0.1015	5.6580	-0.27	1.0387	2.0246	499.2
0.8901	0.1918	3.3941	0.03	1.0019	2.3778	244.2
1.0000	1.0000	0.7296	0.00	1.0000	2.3745	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	17.9276	0.00	4.0712	1.0000	0.0
0.1300	0.0227	16.4942	-0.05	2.4019	1.0340	372.3
0.2695	0.0375	15.0979	-0.48	1.7618	1.1149	604.3
0.3899	0.0491	14.2410	1.62	1.4709	1.2181	705.1
0.4998	0.0594	12.6993	-1.98	1.2841	1.3584	724.3
0.6301	0.0736	11.7015	1.38	1.1252	1.6129	653.9

0.7601	0.1003	9.3321	-0.50	1.0316	1.9620	482.6
0.8901	0.1936	5.5085	0.09	0.9994	2.2545	231.2
1.0000	1.0000	1.1991	0.00	1.0000	2.1428	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	29.5239	0.00	3.7285	1.0000	0.0
0.1300	0.0210	27.0616	-0.07	2.2535	1.0321	357.7
0.2695	0.0359	24.7238	-0.05	1.6963	1.1058	580.0
0.3899	0.0480	22.9189	1.02	1.4382	1.1991	678.3
0.4998	0.0589	20.4766	-1.82	1.2657	1.3287	698.4
0.6301	0.0737	18.7797	1.55	1.1143	1.5682	630.4
0.7601	0.1014	14.8200	-0.67	1.0251	1.8929	461.8
0.8901	0.1995	8.6450	0.13	0.9971	2.1300	216.4
1.0000	1.0000	1.9405	0.00	1.0000	1.9375	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	47.0430	0.00	3.3774	1.0000	0.0
0.1300	0.0197	42.9144	-0.19	2.1048	1.0299	338.9
0.2695	0.0348	39.1320	0.30	1.6296	1.0957	549.5
0.3899	0.0477	35.7599	0.65	1.4043	1.1789	644.7
0.4998	0.0594	31.8929	-1.78	1.2465	1.2975	665.9
0.6301	0.0752	29.1182	1.72	1.1033	1.5209	601.2

0.7601	0.1045	22.7548	-0.78	1.0187	1.8197	436.9
0.8901	0.2091	13.1333	0.16	0.9950	2.0060	199.7
1.0000	1.0000	3.0949	0.00	1.0000	1.7525	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	27.7548	0.00	3.0350	1.0000	0.0
0.1300	0.0187	66.0012	-0.40	1.9588	1.0274	316.4
0.2695	0.0343	60.0683	0.58	1.5624	1.0851	513.3
0.3899	0.0481	54.2519	0.47	1.3691	1.1579	604.7
0.4998	0.0608	48.1576	-1.82	1.2263	1.2654	626.8
0.6301	0.0779	43.7774	1.85	1.0918	1.4721	566.0
0.7601	0.1095	33.9000	-0.85	1.0124	1.7442	407.5
0.8901	0.2222	19.3928	0.18	0.9930	1.8830	180.7
1.0000	1.0000	4.8672	0.00	1.0000	1.5824	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	109.5166	0.00	2.7111	1.0000	0.0
0.1300	0.0180	98.7378	-0.69	1.8173	1.0247	290.3
0.2695	0.0342	89.6900	0.81	1.4951	1.0740	471.4
0.3899	0.0491	80.2361	0.45	1.3328	1.1366	558.4
0.4998	0.0631	70.7193	-1.94	1.2050	1.2330	581.3
0.6301	0.0819	64.0188	1.95	1.0798	1.4226	524.9

0.7601	0.1165	49.1542	0.88	1.0059	1.6676	373.3
0.8901	0.2391	27.9119	0.19	0.9910	1.7612	159.0
1.0000	1.0000	7.5529	0.00	1.0000	1.4232	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	160.8458	0.00	2.4107	1.0000	0.0
0.1300	0.0174	144.0521	-1.02	1.6811	1.0219	260.8
0.2695	0.0344	130.6033	0.98	1.4277	1.0628	424.0
0.3899	0.0507	115.9428	0.57	1.2953	1.1152	505.4
0.4998	0.0661	10.12741	-2.12	1.1825	1.2005	528.9
0.6301	0.0869	91.3110	2.02	1.0668	1.3730	477.1
0.7601	0.1252	69.5533	-0.88	0.9988	1.5907	333.6
0.8901	0.2599	39.2535	0.18	0.9888	1.6404	134.0
1.0000	1.0000	11.7514	0.00	1.0000	1.2714	0.0

Tableau II.16: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *furfural(1) + 2-butanol(2)*.

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	7.46661 (b, c)	1293.45 (b, c)	182.8880 (b, c)	/
0.1300	7.89430 (0.081)	1556.65 (40.6)	209.2232 (3.24)	0.44
0.2700	7.76297 (0.061)	1534.53 (31.2)	210.9281 (2.55)	0.44
0.3901	7.52682 (0.049)	1434.65 (23.9)	202.7752 (2.00)	0.49
0.4987	7.46105 (0.041)	1435.90 (20.4)	205.3254 (1.73)	0.32
0.6298	7.09394 (0.107)	1306.93 (219.2)	196.0768 (4.76)	0.73
0.7599	6.95535 (0.055)	1307.29 (26.4)	198.9607 (2.42)	0.40
0.8899	7.14640(0.085)	1514.46 (25.1)	220.8273 (3.90)	0.81
1.0000	14.47846 (1.755)	8612.96 (2254.1)	596.8402 (83.88)	1.50

(b) : (Laavi, 2012)

(c) : (Sundberg, 2012)

Tableau II.17 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire furfural(1) + 2-butanol(2)

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 283.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	0.7688	0.00	9.3670	1.0000	0.0
0.1300	0.1623	0.8288	-1.79	4.0963	1.0566	544.3
0.2700	0.1878	0.8751	3.69	2.2796	1.2196	864.9
0.3901	0.1996	0.8113	-2.79	1.6592	1.4235	972.0
0.4987	0.2174	0.8269	1.73	1.3774	1.6500	967.0
0.6298	0.2547	0.7531	-0.69	1.1926	1.9857	859.0
0.7599	0.3189	0.6670	0.18	1.0864	2.4569	656.3
0.8899	0.4553	0.5132	-0.05	1.0214	3.3041	354.1
1.0000	1.0000	0.2572	0.00	1.0000	4.8511	0.0
$T = 293.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	1.6457	0.00	7.9588	1.0000	0.0
0.1300	0.1236	1.6914	-1.57	3.7381	1.0516	524.5
0.2700	0.1516	1.7491	2.89	2.1833	1.1996	837.7
0.3901	0.1661	1.6287	-2.36	1.6253	1.3851	946.1
0.4987	0.1843	1.6345	1.43	1.3627	1.5931	945.2

0.6298	0.2193	1.4804	-0.47	1.1854	1.9061	843.1
0.7599	0.2792	1.2879	0.11	1.0821	2.3469	645.4
0.8899	0.4125	0.9610	-0.02	1.0199	3.1166	347.8
1.0000	1.0000	0.4368	0.00	1.0000	4.4471	0.0

T = 303.15 K

0.0000	0.0000	3.2794	0.00	6.3568	1.0000	0.0
0.1300	0.0973	3.2518	-1.43	3.3847	1.0435	492.8
0.2700	0.1280	3.3009	2.34	2.0943	1.1742	798.6
0.3901	0.1441	3.0796	-1.94	1.5893	1.3434	909.4
0.4987	0.1622	3.0492	1.19	1.3433	1.5354	912.8
0.6298	0.1963	2.7410	-0.42	1.1759	1.8222	817.1
0.7599	0.2551	2.3476	0.12	1.0787	1.2184	627.3
0.8899	0.3866	1.7118	-0.02	1.0195	1.9085	339.6
1.0000	1.0000	0.7296	0.00	1.0000	4.1311	0.0

T = 313.15 K

0.0000	0.0000	6.1431	0.00	5.0744	1.0000	0.0
0.1300	0.0796	5.9322	-1.34	3.0679	1.0354	458.2
0.2700	0.1119	5.9219	1.94	2.0068	1.1500	775.3
0.3901	0.1292	5.5254	-1.58	1.5506	1.3044	867.5
0.4987	0.1477	5.4065	1.02	1.3214	1.4811	874.6

0.6298	0.1820	4.8171	-0.45	1.1654	1.7406	785.3
0.7599	0.2412	4.0698	0.17	1.0576	2.0901	605.0
0.8899	0.3728	2.9170	-0.03	1.0195	2.7058	330.0
1.0000	1.0000	1.1991	0.00	1.0000	3.8551	0.0

T = 323.15 K

0.0000	0.0000	10.9037	0.00	4.1445	1.0000	0.0
0.1300	0.0674	10.3315	-1.25	2.7934	1.0285	424.4
0.2700	0.1006	10.1585	1.63	1.9191	1.1292	711.2
0.3901	0.1192	9.4654	-1.30	1.5092	1.2700	823.1
0.4987	0.1383	9.1654	0.92	1.2979	1.4316	832.7
0.6298	0.1736	8.0865	-0.50	1.1546	1.6637	749.5
0.7599	0.2348	6.7501	0.22	1.0725	1.9685	579.5
0.8899	0.3682	4.7789	-0.05	1.0194	2.5162	319.0
1.0000	1.0000	1.9405	0.00	1.0000	3.5975	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	18460.1	0.00	3.4896	1.0000	0.0
0.1300	0.0589	17.2669	-1.12	2.5572	1.0231	393.2
0.2700	0.0926	16.7456	1.35	1.8311	1.1123	667.6
0.3901	0.1124	15.5642	-1.10	1.4652	1.2405	776.9
0.4987	0.1327	14.9317	0.88	1.2730	1.3871	787.8

0.6298	0.1700	13.0365	-0.56	1.1432	1.5922	710.4
0.7599	0.2342	10766.6	0.27	1.0691	1.8553	551.7
0.8899	0.3712	7.5588	-0.06	1.0193	2.3400	306.3
1.0000	1.0000	3.0949	0.00	1.0000	3.3458	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	29.9787	0.00	3.0310	1.0000	0.0
0.1300	0.0530	27.8157	-0.93	2.3530	1.0194	365.0
0.2700	0.0869	26.6389	1.10	1.7426	1.0992	624.8
0.3901	0.1081	24.6761	-0.99	1.4187	1.2156	729.1
0.4987	0.1300	23.4786	0.89	1.2466	1.3470	739.7
0.6298	0.1700	20.2755	-0.61	1.1312	1.5257	667.7
0.7599	0.2382	16.5871	0.30	1.0652	1.7501	520.4
0.8899	0.3807	11.5846	-0.07	1.0188	2.1752	291.4
1.0000	1.0000	4.8672	0.00	1.0000	3.0924	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	46.9214	0.00	2.7095	1.0000	0.0
0.1300	0.0490	43.3555	-0.69	2.1743	1.0171	339.8
0.2700	0.0829	41.0462	0.86	1.6536	1.0895	582.6
0.3901	0.1056	37.8678	-0.94	1.3699	1.1947	679.1
0.4987	0.1296	35.7648	0.95	1.2186	1.3109	688.0

0.6298	0.1730	30.5414	-0.66	1.0605	1.4637	620.5
0.7599	0.2465	24.7746	0.31	1.0180	1.6519	484.9
0.8899	0.3962	17.2578	-0.07	1.0000	2.0185	273.6
1.0000	1.0000	7.5529	0.00	1.0000	2.8316	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	71.0673	0.00	2.4844	1.0000	0.0
0.1300	0.0460	65.6017	-0.39	2.0152	1.0161	317.1
0.2700	0.0800	61.4541	0.63	1.5640	1.0829	540.1
0.3901	0.1045	56.4363	-0.96	1.3185	1.1772	626.1
0.4987	0.1309	52.9494	1.05	1.1886	1.2781	631.5
0.6298	0.1786	44.7062	-0.70	1.1035	1.4055	567.7
0.7599	0.2585	35.9900	0.31	1.0545	1.5592	443.9
0.8899	0.4175	25.0582	-0.07	1.0167	1.8667	251.9
1.0000	1.0000	11.5714	0.00	1.0000	2.5594	0.0

Tableau II.18: Paramètres A, B, C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *alcool furfurylique(1) + eau(2)*.

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ\text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0000	8.61466	2109.87	267.6337	/
0.1705	9.22049	2672.46	322.1112	/
0.3298	9.22233	2710.65	326.9424	/
0.4592	9.85364	3320.10	373.1106	/
0.6701	9.18083	2873.10	347.3595	/
0.8196	11.76435	6016.35	553.8581	/
1.0000	8.14061	2035.49	218.2254	/

Tableau II.19 : les valeurs de compositions de la phase liquide et vapeur x_1 , y_1 , pressions de vapeur expérimentales P , déviations standard $\delta P/P$ (%), coefficients d'activité γ_1 et γ_2 et les énergies d'excès molaires de Gibbs G^E pour le système binaire alcool furfurylique(1) + eau(2).

x_1	y_1	P/kPa	$\delta P/P$	γ_1	γ_2	$G^E/\text{J.mol}^{-1}$
$T = 313.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	7.6062	0.00	90.8102	1.0000	0.0
0.1705	0.0331	2.9295	11.78	6.4604	1.2473	1305.4
0.3298	0.0191	9.1224	-0.35	2.1827	1.7606	1657.3
0.4592	0.0184	8.7443	-5.77	1.5275	2.2064	1620.8
0.6701	0.0271	7.7375	3.94	1.2352	2.8819	1277.7
0.8196	0.0377	5.7319	-1.30	1.1030	4.0746	869.1
1.0000	1.0000	0.2415	0.00	1.0000	13.0588	0.0
$T = 323.15 \text{ K}$						
0.0000	0.0000	12.5053	0.00	57.1846	1.0000	0.0
0.1705	0.0348	14.5717	10.23	5.5411	1.2166	1221.3
0.3298	0.0228	14.3246	0.17	2.0630	1.6666	1561.5
0.4592	0.0225	13.5416	-5.66	1.4680	2.0677	1529.2
0.6701	0.0334	11.8922	3.74	1.1923	2.6826	1191.3
0.8196	0.0496	8.4347	-1.24	1.0821	3.6014	794.8
1.0000	1.0000	0.4751	0.00	1.0000	9.1502	0.0

T = 333.15 K

0.0000	0.0000	19.9450	0.00	38.5597	1.0000	0.0
0.1705	0.0366	22.4627	8.89	4.8520	1.1912	1147.9
0.3298	0.0266	21.9750	0.56	1.9628	1.5905	1477.6
0.4592	0.0268	20.5516	-5.48	1.4176	1.9596	1448.6
0.6701	0.0404	17.8961	3.52	1.1567	2.5195	1114.7
0.8196	0.0629	12.2567	-1.16	1.0647	3.2348	728.9
1.0000	1.0000	0.8903	0.00	1.0000	6.7518	0.0

T = 343.15 K

0.0000	0.0000	30.9432	0.00	27.6157	1.0000	0.0
0.1705	0.0384	33.8710	7.73	4.3266	1.1703	1084.7
0.3298	0.0306	32.9922	0.83	1.8782	1.5289	1404.8
0.4592	0.0315	30.6085	-5.24	1.3747	1.8645	1378.2
0.6701	0.0478	26.4088	3.28	1.1274	2.3848	1047.3
0.8196	0.0778	17.5985	-1.09	1.0503	2.9470	671.0
1.0000	1.0000	1.5972	0.00	1.0000	5.2172	0.0

T = 353.15 K

0.0000	0.0000	46.8083	0.00	20.8587	1.0000	0.0
0.1705	0.0403	50.0407	6.72	3.9203	1.1531	1031.0

0.3298	0.0347	48.5533	0.99	1.8064	1.4789	1342.6
0.4592	0.0363	44.7924	-4.94	1.3384	1.7901	1317.6
0.6701	0.0557	38.2675	3.03	1.1034	2.2727	988.9
0.8196	0.0937	24.9815	-1.01	1.0385	2.7190	620.8
1.0000	1.0000	2.7552	0.00	1.0000	4.2021	0.0

T = 363.15 K

0.0000	0.0000	69.1876	0.00	16.5149	1.0000	0.0
0.1705	0.0423	72.5424	5.85	3.6030	1.1392	986.4
0.3298	0.0388	70.1419	1.07	1.7455	1.4385	1290.5
0.4592	0.0413	64.4799	-4.59	1.3077	1.7294	1266.3
0.6701	0.0639	54.5188	2.77	1.0841	2.1789	939.1
0.8196	0.1103	35.0782	-0.93	1.0841	2.5373	578.1
1.0000	1.0000	4.5877	0.00	1.0291	3.5141	0.0

T = 373.15 K

0.0000	0.0000	100.1156	0.00	13.6334	1.0000	0.0
0.1705	0.0444	103.3284	5.09	3.3536	1.1281	950.4
0.3298	0.0429	99.5983	1.05	1.6939	1.4060	1247.8
0.4592	0.0464	91.4020	-4.20	1.2819	1.6797	1224.0
0.6701	0.0725	76.4521	2.50	1.0688	2.1002	897.0
0.8196	0.1275	48.7468	-0.85	1.0217	2.3924	542.9

1.0000	1.0000	7.3981	0.00	1.0000	3.0414	0.0
--------	--------	--------	------	--------	--------	-----

T = 383.15 K

0.0000	0.0000	142.0617	0.00	11.6795	1.0000	0.0
0.1705	0.0466	144.7895	4.42	3.1568	1.1195	922.6
0.3298	0.0470	139.1735	0.97	1.6503	1.3802	1214.2
0.4592	0.0516	127.7068	-3.78	1.2607	1.6392	1190.3
0.6701	0.0814	105.6359	2.23	1.0572	2.0339	864.9
0.8196	0.1448	67.0733	-0.77	1.0163	2.2772	515.1
1.0000	1.0000	11.5878	0.00	1.0000	2.7167	0.0

T = 393.15 K

0.0000	0.0000	197.9745	0.00	10.3398	1.0000	0.0
0.1705	0.0489	199.8142	3.83	3.0017	1.1128	902.5
0.3298	0.0512	191.5840	0.83	1.6137	1.3599	1189.4
0.4592	0.0568	176.0277	-3.31	1.2436	1.6062	1165.0
0.6701	0.0905	143.9543	1.94	1.0490	1.9780	840.3
0.8196	0.1620	91.4196	-0.68	1.0126	1.1865	494.9
1.0000	1.0000	17.6748	0.00	1.0000	2.1865	0.0

Tableau II.20: Coefficients G_j du polynôme de Redlich – Kester et écarts-type (σ) pour les systèmes binaires étudiés.

T/K	G_1	Σ	G_2	σ	G_3	σ	G_4	σ
<i>Alcool furfurylique(1) + toluène(2)</i>								
273.15	1.80242	(0.019)	-0.43801	(0.037)	0.26394	(0.065)	-0.19791	(0.113)
283.15	-1.78345	(0.009)	0.34403	(0.018)	0.27493	(0.030)	-0.32036	(0.053)
293.15	1.17192	(0.025)	-0.30076	(0.049)	0.25534	(0.084)	-0.39401	(0.148)
303.15	1.62266	(0.034)	-0.29435	(0.068)	0.21451	(0.116)	-0.43210	(0.205)
313.15	1.50175	(0.038)	-0.31591	(0.077)	0.15792	(0.131)	-0.44596	(0.233)
323.15	1.36129	(0.040)	-0.36006	(0.080)	0.08804	(0.135)	-0.44598	(0.240)
333.15	1.20357	(0.039)	-0.42417	(0.076)	0.00469	(0.131)	-0.44281	(0.238)
343.15	1.02866	(0.037)	0.50788	(0.074)	-0.09526	(0.124)	-0.44917	(0.222)
353.15	0.83496	(0.035)	-0.61305	(0.071)	-0.21880	(0.119)	-0.48249	(0.213)
363.15	0.61505	(0.037)	-0.74418	(0.073)	-0.37889	(0.123)	-0.56984	(0.220)
<i>Alcool furfurylique(1) + éthanol(2)</i>								
273.15	-0.11132	(0.031)	-0.34715	(0.074)	-0.14266	(0.091)	-0.14183	(0.021)
283.15	-0.04182	(0.002)	-0.23645	(0.051)	-0.32977	(0.063)	-0.10117	(0.142)
293.15	-0.04488	(0.015)	-0.17061	(0.036)	-0.42759	(0.044)	-0.03364	(0.099)
303.15	-0.10149	(0.011)	-0.13867	(0.027)	-0.45931	(0.032)	0.04477	(0.074)
313.15	-0.19838	(0.009)	-0.13363	(0.022)	-0.44245	(0.027)	0.12422	(0.060)

323.15	-0.32640	(0.008)	-0.15121	(0.019)	-0.39077	(0.024)	0.19860	(0.053)
333.15	-0.47944	(0.008)	-0.18922	(0.019)	-0.31558	(0.023)	0.26390	(0.052)
343.15	-0.65382	(0.009)	-0.24721	(0.022)	-0.22695	(0.026)	0.31696	(0.058)
353.15	-0.84803	(0.012)	-0.32643	(0.028)	-0.13480	(0.034)	0.35437	(0.075)
363.15	-1.06276	(0.017)	-0.43008	(0.038)	-0.05040	(0.046)	0.37104	(0.100)

Furfural(1) + toluène(2)

283.15	0.91524	(0.035)	-0.24504	(0.069)	0.31672	(0.118)	-0.38512	(0.243)
293.15	0.84573	(0.036)	-0.17853	(0.071)	0.21489	(0.120)	-0.36398	(0.247)
303.15	0.79387	(0.041)	-0.12452	(0.080)	0.16535	(0.136)	-0.28180	(0.280)
313.15	0.74552	(0.046)	-0.74762	(0.091)	0.15603	(0.154)	-0.14376	(0.317)
323.15	0.70814	(0.050)	-0.03458	(0.100)	0.18917	(0.170)	0.39519	(0.352)
333.15	0.67302	(0.054)	-0.00107	(0.110)	0.26091	(0.187)	0.26895	(0.388)
343.15	0.63977	(0.059)	0.02386	(0.122)	0.37311	(0.208)	0.54705	(0.435)

Furfural(1)+ éthanol(2)

283.15	1.28328	(0.051)	-0.13374	(0.097)	0.03041	(0.167)	-0.09871	(0.335)
293.15	1.23715	(0.036)	-0.13331	(0.070)	0.01187	(0.120)	-0.14483	(0.240)
303.15	1.11792	(0.027)	-0.12566	(0.051)	-0.00857	(0.088)	-0.18019	(0.177)
313.15	1.11271	(0.022)	-0.11329	(0.041)	-0.02970	(0.071)	-0.20763	(0.142)
323.15	0.10397	(0.020)	-0.09799	(0.037)	-0.05101	(0.064)	-0.22931	(0.128)
333.15	0.96150	(0.020)	-0.08110	(0.038)	-0.07244	(0.065)	-0.24694	(0.129)

343.15	0.87878	(0.021)	-0.06368	(0.040)	-0.09420	(0.069)	-0.26194	(0.137)
353.15	0.79183	(0.023)	-0.04666	(0.044)	-0.11671	(0.075)	-0.27556	(0.150)
363.15	0.70064	(0.026)	-0.03091	(0.048)	-0.14060	(0.082)	-0.28899	(0.165)

Furfural(1)+ 2-butanol(2)

283.15	1.64199	(0.050)	-0.36830	(0.105)	0.26621	(0.193)	0.39303	(0.416)
293.15	1.55032	(0.038)	-0.31918	(0.079)	0.23295	(0.141)	0.02817	(0.299)
303.15	1.44786	(0.031)	-0.27380	(0.063)	0.18616	(0.110)	0.05831	(0.230)
313.15	1.34300	(0.026)	-0.23437	(0.056)	0.14381	(0.090)	0.09696	(0.187)
323.15	1.23911	(0.022)	-0.20201	(0.044)	0.11189	(0.076)	0.13125	(0.157)
333.15	1.13711	(0.019)	-0.17714	(0.039)	0.09164	(0.066)	0.15611	(0.136)
343.15	1.03669	(0.071)	-0.1599	(0.034)	0.08223	(0.058)	0.16991	(0.120)
353.15	0.93686	(0.016)	-0.15040	(0.031)	0.08195	(0.053)	0.17244	(0.109)
363.15	0.83622	(0.015)	-0.14908	(0.030)	0.08869	(0.050)	0.16394	(0.103)

Alcool furfurylique(1) + eau(2)

313.15	2.42012	(0.128)	-0.97166	(0.267)	1.12079	(0.571)
323.15	2.21052	(0.116)	-0.91872	(0.242)	0.92099	(0.516)
333.15	2.02865	(0.105)	-0.87420	(0.220)	0.75331	(0.468)
343.15	1.87117	(0.096)	-0.83683	(0.201)	0.61423	(0.425)
353.15	1.73524	(0.087)	-0.80543	(0.184)	0.50070	(0.387)
363.15	1.61851	(0.079)	-0.77894	(0.167)	0.41011	(0.351)

373.15	1.51898	(0.072)	-0.75633	(0.151)	0.34019	(0.317)
383.15	1.43496	(0.064)	-0.73666	(0.137)	0.28897	(0.284)
393.15	1.36498	(0.057)	-0.71908	(0.121)	0.25476	(0.251)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Barker J. A., Determination of Activity Coefficients from total pressure measurements. Aust. J. Chem. 6(3) (1953) 207-210.

Belabbaci A., Razzouk A., Mokbel I., Jose J., Negadi L., Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of (Monoethanolamine + Water) and (4-Methylmorpholine + Water) Binary Systems at Several Temperatures. J. Chem. Eng. Data, 54 (8) (2009) 2312-2316.

Belabbaci A., Chiali-Baba Ahmed N., Mokbel I., Negadi L., Investigation of the Isothermal Vapour-Liquid Equilibria of Aqueous 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), N-Benzylethanolamine or 3-Dimethylamino-1-Propanol Solutions at Several Temperatures. J. Chem. thermodynamics, 42, (2010) 1158-1162.

Blondel-Telouk A., Conception et mise au point d'un dispositif statique pour la détermination de la masse molaire moyenne des coupes pétrolières par tonométrie. Etude d'équilibres liquide-vapeur de quatre systèmes binaires. Thèse de Doctorat (Université Lyon I, France), (1994) 1-272.

Boublik T., Fried V., Hala E., The vapor pressures of pure substances. New York: Elsevier; (1973) 96-7.

Cai Z., Xie R., Wu Z., Binary isobaric vapor-liquid equilibria of ethanolamines + water. J. Chem. Eng. Data, 41(5) (1996) 1101-1103.

Chiali-Baba Ahmed N., Negadi L., Mokbel I., Jose J., Phase equilibrium properties of binary aqueous solutions containing ethanediamine, 1,2-diaminopropane, 1,3-diaminopropane, or 1,4-diaminobutane at several temperatures. Journal Of Chemical Thermodynamics, 43 (2011) 719-724.

Flick EW. Industrial solvents handbook. 5th ed. Westwood, New Jersey, U.S.A.: Noyes Data Corporation, (1998) p. 341.

Fowler L., Trump N. W., Vogler C. E., Vapor pressure of naphtalene, new measurements between 40°C and 180°C. J Chem. Eng. Data. 13(1968) 209-210.

Hauschild T., Wu H. S., Sandler SI., Vapor-liquid equilibrium of the mixtures 2-furaldehyde/1-butanol and 2-furaldehyde/4-methyl-2-pentanone. J Chem Eng. 32(1987) 226-9.

- Kasehgari H., Mokbel I., Viton C., Jose J., *J. Fluid Phase Equilibria.*, 87(1993) 133–152.
- Kim I., Svendsen H. F., Borrensen E., Ebulliometric Determination of vapor-liquid equilibria for pure water, monoethanolamine, nmethyldiethanoalmine, 3-(methylamino)-propylamine, and their binary and ternary solutions. *J. Chem. Eng. Data.* 53(2008) 2421–2531.
- Kruif C. G., Kuipers T., Van Miltenburg J. C., Schaake R. C. F., and Stevens G., The vapour pressure of solid and liquid naphthalene. *J. Chem. Thermodynamics.* 13(1981) 1081-1086.
- Laavi H., Zaitseva A., Pokki j. P., Uusi-Kyyny P., Kim Y., and Alopaeus V., Vapor–Liquid Equilibrium, Excess Molar Enthalpies, and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures Containing Methyl Isobutyl Ketone (MIBK) and 2-Butanol, tert-Pentanol, or 2-Ethyl-1-hexanol, *J. Chem. Eng. Data.*, 57 (2012) 3092–3101.
- Letcher TM., Kozłowska MK., Domanska-Zelazna U., The determination of activity coefficients at infinite dilution using g.l.c. for hydrocarbons in furfural at T = 278.15 K and T = 298.15 K.. *J Chem Therm.* 36(2004) 37–40.
- Mokbel I., Rauzy E., Loiseleur H., Berro C., JoseJ., *Fluid Phase Equilibria.* 108(1995) 103–120.
- Nath A., Eberhard A., Isothermal vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing alcohol, alkanolamine, and water with a new static device. *J. Chem. Eng. Data.* 28(4) (1983) 370–375.
- Negadi L., Mokbel I., Chiali-Baba-Ahmed N., Kara-Zaitri L., Phase equilibrium properties of binary mixtures containing 2,5-dimethylfuran and furfuryl alcohol or methyl isobutyl ketone at several temperatures. *J Chem Therm.* 70(2014) 233–8.
- N’Guimbi J., Kasehgari H., Mokbel I., Jose J., *Thermochim. Acta.* 196 (1992) 367–377.
- Sasse K., Jose J., Merlin J. C., A static apparatus for measurements of low vapor pressures. Experimental results on high molecular-weight hydrocarbons. *Fluid Phase Equilib.* 42(1988) 287-304.
- Stull DR. Vapor pressure of pure substances. *Org Inorg Comp Ind Eng Chem.* 39 (1947) 517–40.
- Sundberg A. T., Laavi H., Kim Y., Uusi-Kyyny P., Pokki J. P., and Alopaeus V., Vapor–Liquid Equilibria, Excess Enthalpy, and Excess Volume of Binary Mixtures

Containing an Alcohol (1-Butanol, 2-Butanol, or 2-Methyl-2-butanol) and 2-Ethoxy-2-methylbutane, *J. Chem. Eng. Data.*, 57 (2012) 3502–3509.

Tochigi K., Akimoto K., Ochi K., Liu F., Kawase Y., Isothermal vapor-liquid equilibria for water + 2-aminoethanol + dimethyl sulfoxide and its constituent three binary systems., *J. Chem. Eng. Data.*, 44(3) (1999) 588–590.

Touhara H., Okazaki S., Okino F., Tanaka H., Ikari K., Nakanishi K., Thermodynamic Properties of Aqueous Mixtures of Hydrophilic Compounds 2. Aminoethanol and Its Methyl Derivatives., *J. Chem. Thermodyn.*, 14(2) (1982) 145–156.

Tsonopoulos C., An empirical correlation of second virial coefficients. *AIChE J.* 20 (1974) 263–272.

Tsonopoulos C., Second virial coefficients of polar haloalkanes. *AIChE J.* 21 (1975) 827–829.

Welty F., Gerster JA., Colburn AP., Vapor-liquid relation-system n-butane-cis-2-butene-furfural water. *Ind Eng Chem.* 43(1951) 162–72.

Willingham C. B., Taylor W. J., Pignocco J. M., Rossini F. J., *Res. Nat. Bur. Stand. (US)*, 35 (1945) 219.

Chapitre III

Modélisation des diagrammes d'équilibres Liquide-Vapeur

Dans ce chapitre, nous exposons en détails les modèles thermodynamiques NRTL, UNIQUAC, UNIFAC et UNIFAC modifiée (Dortmund). Par la suite, nous présentons les résultats obtenus après le traitement des systèmes binaires étudiés en liquide-vapeur à l'aide de ces modèles.

III.1. MODELE NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random, Two-Liquids), proposé par Renon et Prausnitz (Renon et al., 1968), est une extension de l'équation de Wilson. Elle s'applique à la corrélation des équilibres liquide-liquide, liquide-vapeur et liquide-liquide-vapeur pour les systèmes binaires ou à plusieurs constituants.

Il est basé sur l'introduction de la notion de fraction molaire locale.

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-a_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-a_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{III.1})$$

Où $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$, g_{ji} est l'énergie d'interaction entre une paire de molécules i-j (a_{ij} est similaire à celle de l'équation de Wilson).

L'expression de l'énergie d'excès de Gibbs d'un mélange liquide est :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{III.2})$$

Avec $G_{ji} = \exp(-a_{ji} \tau_{ji})$.

Ce modèle introduit le paramètre $a_{ij} = a_{ji}$ non aléatoire, qui attribue une valeur en suivant des règles a priori en fonction des espèces i et j, en fonction de la polarité et le degré d'association des composantes de mélange.

L'expression générale pour G^E , dans le cas d'un système binaire, est :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (\text{III.3})$$

La différenciation donne les expressions du coefficient d'activité suivantes :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right]$$

(III.4)

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad \text{(III.5)}$$

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges de nonelectrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. Elle possède l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour une bonne représentation de fortes déviations par rapport à l'idéalité, incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes nonélectrolytes. Son extension aux mélanges à plusieurs constituants ne nécessite pas de paramètres additionnels, mais uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui ont besoin d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de nonélectrolytes (Renon et al., 1968).

III.2. LE MODELE UNIQUAC

Proposé par Abrams et Prausnitz (Abrams et al., 1975), le modèle UNIQUAC basé sur les théories réticulaires est plus complexe, d'application très générale (Smith et al., 1996 ; Prausnitz et al., 1986 ; Raal et al., 1997). C'est un modèle pour G^E et donc pour les coefficients d'activité. Il est très utilisé pour traiter les équilibres entre phases.

Le modèle UNIQUAC comprend fondamentalement une partie combinatoire, essentiellement due aux différences de tailles et de formes des molécules (effets entropiques) dans le mélange, et une partie résiduelle qui dépend des propriétés des composés purs et aussi des paramètres d'interactions binaires (terme enthalpique).

Par conséquent, ce modèle comprend deux paramètres caractérisant chaque espèce d'un mélange, plus deux paramètres binaires pour chaque paire d'espèces distinctes : Dans le cas d'un mélange binaire, cela signifie 6 paramètres. Les tailles des groupements

fonctionnels et les aires de surface d'interaction sont introduites à partir des données de structure moléculaire indépendamment de celles obtenues des composés purs.

Abrams et Prausnitz (Abrams et al., 1975) ont montré que le modèle UNIQUAC donne une bonne représentation des deux équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour les mélanges binaire et multiple contenant une variété de non-électrolytes tels que les hydrocarbures, cétones, esters, eau, amines, alcools, nitriles, etc.

L'expression générale de l'énergie d'excès de Gibbs est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{g_i}{\varphi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j g_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{III.6})$$

Avec

$$g_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \text{ Représente la fraction superficielle d'un composé } i.$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \text{ La fraction volumique d'un composé}$$

Et $z = 10$ numéro de coordination.

Le paramètre ajustable τ_{ij} est exprimé comme:

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] \quad (\text{III.7})$$

Le paramètre u_{ji} est un paramètre d'interaction entre les molécules i-j, ($u_{ji} = u_{ij}$). Les paramètres des constituants purs, r_i et q_i sont, respectivement, les mesures de volumes moléculaires de van der Waals et les aires de surface moléculaire. Ces paramètres sont calculés comme la somme des contributions des groupes fonctionnels formant la molécule.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad ; \quad q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k$$

Où $v_k^{(i)}$ est le numéro du groupe de type k dans la molécule i .

Les coefficients d'activité pour les systèmes à plusieurs constituants sont exprimés comme la somme de deux parties combinatoire et résiduelle :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{III.8})$$

La partie combinatoire est donnée par :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\mathcal{G}_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{III.9})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.10})$$

La partie résiduelle est exprimée comme suit :

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \mathcal{G}_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\mathcal{G}_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \mathcal{G}_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{III.11})$$

Dans le cas particulier des systèmes binaires, l'expression de G^E/RT s'écrit comme suit :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \left[\ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{q_1 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_1}{\varphi_1} - q_1 \ln(\mathcal{G}_1 + \mathcal{G}_2 \tau_{21}) \right] + x_2 \left[\ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{q_2 z}{2} \ln \frac{\mathcal{G}_2}{\varphi_2} - q_2 \ln(\mathcal{G}_1 \tau_{12} + \mathcal{G}_2) \right] \quad (\text{III.12})$$

Le modèle UNIQUAC constitue une base pour l'élaboration de la méthode UNIFAC (Fredenslund et al., 1975), dans laquelle les coefficients d'activité sont calculés grâce aux contributions des divers groupes qui composent les molécules en solution.

L'inconvénient principal de ce modèle est la complexité de son expression et la limitation qui se produit dans la représentation des données, puisque les résultats obtenus avec ces expressions sont moins bonnes que ceux provenant d'équations simples.

III.3. MODELE UNIFAC (UNIVERSAL FUNCTIONAL ACTIVITY COEFFICIENT)

La plupart des méthodes de contribution de groupes permettant la prédiction des équilibres de phases sont : ASOG (Derr et al., 1969 ; Kojima et al., 1979 ; Tochigi et al., 1990),

UNIFAC (Fredunslund et al.,(1975 ,1977)), et Modified UNIFAC (Dortmund) (Weidlich et al., 1987 ; Gmehling et al., 1993).

Le modèle de contribution de groupes UNIFAC est utilisé pour prédire des coefficients d'activité et permet ainsi la détermination des propriétés des mélanges et donc l'estimation des propriétés thermodynamiques des solutions liquides.

Ce modèle a été proposé par Fredenslund (Fredenslund et *al.*, (1975, 1977)) sur la base du modèle UNIQUAC dérivé de la théorie de Guggenheim (Guggenheim , 1952), et utilise le concept de contribution de groupes.

Les méthodes de contribution de groupes considèrent une molécule comme un ensemble de groupements fonctionnels tel que : CH₃, CH₂, CHNH₂.... Ces différents groupements (n, m) auront des paramètres structuraux, de volume r et de surface q , et entre ces groupements, il existe des interactions auxquelles on attribue des paramètres d'interactions a_{mn} et a_{nm} .

L'intérêt avec la méthode de contribution de groupes c'est que le nombre de groupements fonctionnels est inférieur aux nombres de composés qu'ils peuvent former. Ainsi à partir d'un nombre restreint de groupements fonctionnels, dont on connaît les paramètres structuraux et les paramètres d'interaction, il sera possible de reconstituer n'importe quel système et d'en déterminer les propriétés thermodynamiques et les équilibres entre phases.

Les propriétés des mélanges seront alors calculées à partir des propriétés des différents groupements plutôt qu'à partir des propriétés des molécules (Thèse, Negadi, 2001).

Cette méthode permet effectivement de représenter convenablement un grand nombre de systèmes. Elle autorise même la "prédiction" du comportement de systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales, avec en général un assez bon degré de fiabilité. C'est donc une équation souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement d'un procédé. Mais à partir du moment où l'on dispose de données expérimentales, il est préférable d'ajuster les paramètres d'un modèle sur ces données (on aura de toute façon une meilleure précision).

Parmi les modifications développées à partir d'UNIFAC (original), nous pouvons citer UNIFAC (Modifiée Dortmund) par Weidlich (Weidlich et al., 1987), et Gmehling (Gmehling et al., 1993) et UNIFAC modifiée (Lyn) par Larsen (Larsen et al., 1987).

III.3.1. Modèle UNIFAC (Originale)

III.3.1.1. Contribution Combinatoire

La somme de deux contributions permet de calculer le coefficient d'activité : une contribution combinatoire (Equation (III.14)) qui prend en compte les différences de taille et de forme de la molécule et une contribution résiduelle (Equation (III.22)) laquelle est due essentiellement à l'énergie d'interaction entre les molécules.

On considère un mélange de c constituants i :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Comb} + \ln \gamma_i^{Rés} \quad (III.13)$$

La partie combinatoire est calculée par la même expression que dans la partie combinatoire du modèle UNIQUAC (1975).

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^{NOC} x_j l_j \quad (III.14)$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (III.15)$$

Z représente le nombre de coordination, il est égal à 10, x_i est la fraction molaire du constituant i , θ_i est la fraction de surface, et ϕ_i la fraction de volume du constituant i dans le mélange.

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} x_j r_j} \quad (III.16)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j q_j} \quad (\text{III.17})$$

r_i et q_i sont respectivement le volume relatif et la surface relative de la molécule « i » et la sommation des volumes et des surfaces des groupes permet de les calculer.

$$r_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i R_k \quad (\text{III.18})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i Q_k \quad (\text{III.19})$$

v_k^i est le nombre de groupements du type k dans la molécule i.

NOG : nombre de constituants.

NOG : nombre de groupes

A la différence des autres méthodes, dans le cas d'UNIFAC, deux catégories de groupes sont définies. Tout d'abord les groupes dit « *principaux* », et qui correspondent à un type d'interactions, donc à un couple de paramètres d'interaction donné, exemple : Pour CH₂ groupe principal, des sous-groupes sont définis tels que, CH₃, CH₂, CH et C. Ces derniers diffèrent les uns des autres par les valeurs des paramètres de Bondi. Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupements fonctionnels principaux à elles seules (Negadi, 2001).

Les paramètres de Bondi (R_k et Q_k) représentent respectivement le volume relatif et la surface relative du groupement k; Les données des structures atomique et moléculaire permettent de les calculer, sachant que v_k et A_k sont respectivement volume et surface des groupes de van der Waals calculés par (Bondi, 1968) à partir des rayons et distances interatomiques.

$$R_k = \frac{v_k}{15,17} \quad (\text{III.20})$$

$$Q_k = \frac{A_k}{2,5 \cdot 10^9} \quad (\text{III.21})$$

Les valeurs $15,17 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ et $2,5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2.\text{mol}^{-1}$ sont des facteurs de normalisation dérivés par Abrams et *al.* (1975) par rapport au polyméthylène.

III.3.1.2. Contribution résiduelle

La contribution résiduelle est calculée en considérant le mélange, ainsi que ses constituants, comme un ensemble de groupe ; à chaque groupe (k) correspond un coefficient d'activité et elle repose sur l'équation de (Wilson, 1964) en terme de surfaces locales.

$$\ln \gamma_i^{\text{Rés}} = \sum_k^{\text{NOG}} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{III.22})$$

Γ_k étant le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange. Son expression est donnée par l'équation (III.23).

Γ_k^i est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i.

v_k^i est le nombre de groupe k dans le constituant i.

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{\text{NOG}} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{\text{NOG}} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{\text{NOG}} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (\text{III.23})$$

La même relation est obtenue pour Γ_k^i .

Avec, $i, j = 1, 2, \dots, c$ constituants.

$n, m, k = 1, 2, 3, \dots, N$ groupes.

θ_m représente la fraction de surface du groupe m, son expression est la suivante :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{\text{NOG}} Q_n X_n} \quad (\text{III.24})$$

Avec X_m la fraction molaire du groupe m dans la solution liquide ; Son expression est la suivante :

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NOC} v_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j \left(\sum_{n=1}^{NOG} v_n \right)} \quad (\text{III.25})$$

Avec : NOC : nombre de constituants.

NOG : nombre de groupes

Les expressions des paramètres d'interaction $\tau_{n,m}$ et $\tau_{m,n}$ sont les suivantes :

$$\tau_{n,m} = \exp\left[-\frac{u_{n,m} - u_{m,m}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{a_{n,m}}{T}\right] \quad (\text{III.26})$$

$$\tau_{m,n} = \exp\left[-\frac{u_{m,n} - u_{n,n}}{T}\right] = \exp\left[-\frac{a_{m,n}}{T}\right] \quad (\text{III.27})$$

$u_{n,m}$ et $u_{m,n}$ représentent, respectivement ; les énergies d'interaction entre les groupes (n,m) et (m,n).

Les paramètres d'interactions $a_{n,m}$ et $a_{m,n}$ sont indépendants de la température.

III.3.2. Domaine d'application du modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC original permet en général la prédiction des coefficients d'activité de la phase liquide dans le cas des mélanges dans l'intervalle de températures (275K à 425K) à basse pression, à l'exception des polymères et des électrolytes, ainsi que les gaz non condensables, tel que CO₂, N₂. Le modèle UNIFAC donne une représentation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (Larsen et al, 1987). Par contre, il présente quelques points faibles :

- Il représente mal les coefficients d'activité à dilution infinie (γ^∞), les équilibres liquide-liquide et les enthalpies de mélange.
- Les effets de proximités sont ignorés.
- Le modèle ne prend pas en compte les isomères.

III.3.3. Le modèle Modified UNIFAC (Dortmund)

L'une des différences entre UNIFAC (Original) et Modified UNIFAC (Dortmund) est l'introduction de la dépendance de la température des paramètres d'interaction; Ceci, afin de permettre une description fiable du comportement de phases en fonction de la température.

Les modifications ont été développées, UNIFAC (Modifiée Dortmund) par Weidlich (Weidlich et al., 1987), Larsen (Larsen et al., 1987) ; et Gmehling (Gmehling et al., 1993).

Dans la première modification, le terme combinatoire a été évalué différemment comme suit :

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi'_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi'_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{III.28})$$

$$\text{Avec : } \phi'_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{\text{NOC}} r_j^{3/4} x_j} \quad (\text{III.29})$$

ϕ'_i étant la fraction de volume modifiée.

Dans la seconde modification, la dépendance des coefficients d'interaction binaire avec la température est prise en compte. On a alors :

$$\tau_{n,m} = \exp - \left[\frac{a_{n,m} + b_{n,m}T + c_{n,m}T^2}{T} \right] \quad (\text{III.30})$$

$a_{n,m}$, $b_{n,m}$ et $c_{n,m}$ représentent les coefficients d'interaction entre les groupes.

III.4. RESULTATS ET DISCUSSIONS

La comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles obtenues par les modèles NRTL, UNIQUAC et Modified UNIFAC(Dortmund) est donnée graphiquement dans les Figures de (III.1) à (III.6).

Les diagrammes de phases pour tous les systèmes binaires étudiés dans cette étude sont, *dans l'ensemble*, correctement représentés dans toutes la gamme de composition est

compris $x_1 = 0$ et $x_1 = 1$ par les modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC modifiée (Dortmund).

Pour les systèmes alcool furfurylique (1) + toluène (2), alcool furfurylique (1) + éthanol (2), et furfural (1) + toluène (2), nous constatons que les isothermes $P-x(y)$ expérimentales et celles corrélées à l'aide des modèles NRTL et UNIQUAC sont presque superposables dans toute la gamme de composition. Concernant la modélisation des diagrammes expérimentaux de ces systèmes par le modèle Modified UNIFAC(Do), une légère déviation à toutes les températures est observée, à l'exception du système furfural (1) + toluène (2) où les résultats sont en bon accord avec nos données expérimentales.

Pour le système furfural (1) + éthanol (2), les résultats expérimentaux et ceux corrélés par les différents modèles sont superposables, excepté pour le modèle Modified UNIFAC(Do) où on observe une faible déviation par rapport aux valeurs mesurées.

En ce qui concerne le système furfural (1) + 2-butanol (2), les résultats expérimentaux et ceux obtenus à l'aide des modèles sont en bon accord, à l'exception du modèle UNIQUAC où une faible déviation est observée par rapport à nos données expérimentales.

Enfin, pour le dernier système alcool furfurylique (1) + eau (2), les résultats expérimentaux et ceux modélisés sont en très bon accord avec les modèles UNIQUAC et Modified UNIFAC(Do). La méthode NRTL présentant une légère déviation par rapport à nos données expérimentales..

Tableau III.1 : Paramètres d'ajustement selon les deux modèles NRTL et UNIQUAC pour les systèmes binaires étudiés.

Système	modèle	a_{12} (J.mol ⁻¹)	a_{21} (J.mol ⁻¹)	b_{12} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	b_{21} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	α	SSQ
Alcoolfurfurylique +toluène	NRTL	2315.28	1993.96	-81.99	118.92	0.2	0.21
	UNIQUAC	3257.68	852.49	-13.54	7.93		0.47
Alcool furfurylique +éthanol	NRTL	-282.70	-260.02	78.90	-60.97	0.35	0.18
	UNIQUAC	3251.44	851.35	-19.46	14.30		0.64
Furfural+toluène	NRTL	337.81	3398.59	20.55	-39.47	0.35	1.24
	UNIQUAC	1992.83	118.74	-7.35	4.35		1.26
Furfural+éthanol	NRTL	1144.90	3171.13	-9.15	-8.42	0.3	1.27
	UNIQUAC	1045.83	2649.02	-0.85	-6.42		1.27
Furfural+2-butanol	NRTL	1785.91	5043.51	-14.53	-27.34	0.3	1.32
	UNIQUAC	418.02	418.22	-2.89	5.72		2.00
Alcool furfurylique +eau	NRTL	17.10	10.95	8.51	59.12	0.45	0.89
	UNIQUAC	1139.35	898.48	-3.30	-1.53		0.11

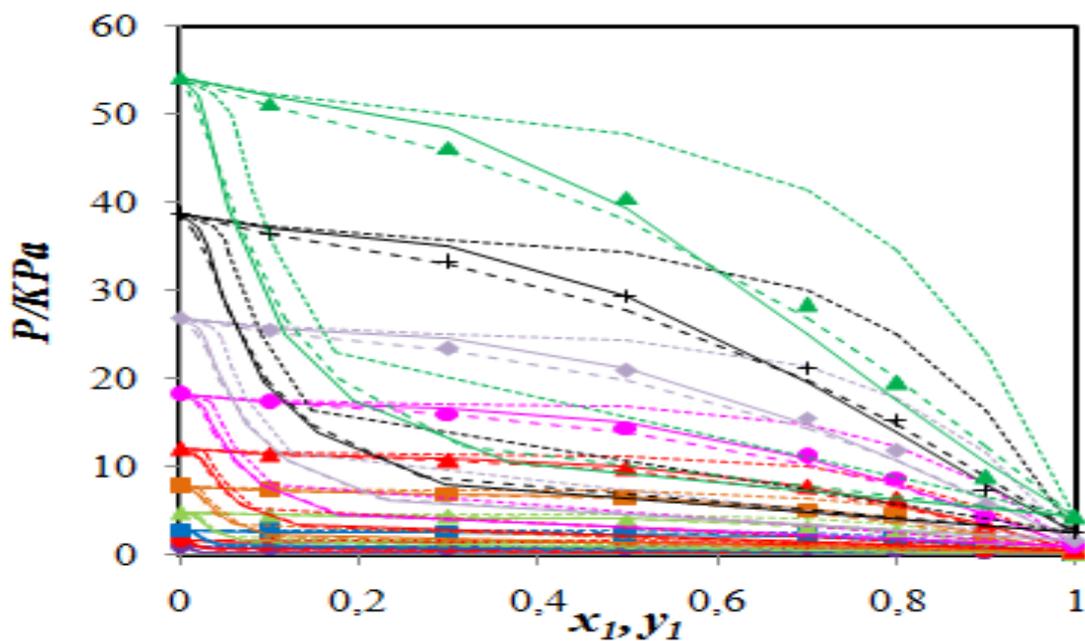


Figure III.1: Modélisation des isothermes du système : Alcool furfurylique (1) + Toluène (2) : (—), NRTL ; (- - -), UNIQUAC ; (.....) , Mod UNIFAC(Do) ; (●, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K) points expérimentaux.

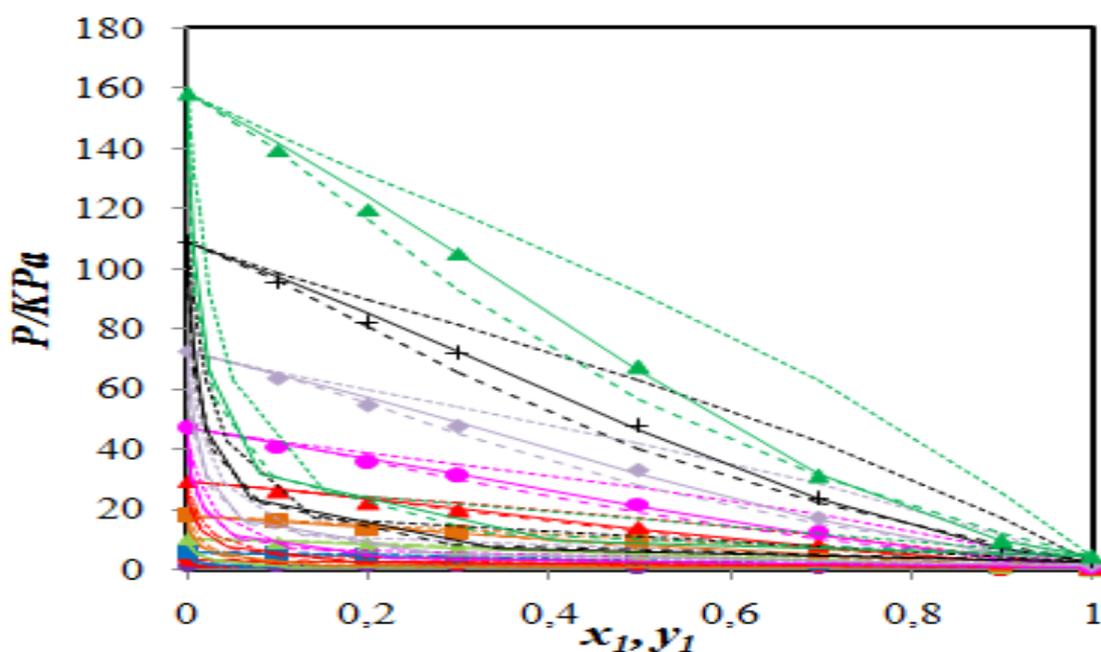


Figure III.2: Modélisation des isothermes du système : Alcool furfurylique (1) + Ethanol (2) : (—), NRTL ; (- - -), UNIQUAC ; (.....) , Mod UNIFAC(Do) ; (●, 273.15 K; ●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K) points expérimentaux.

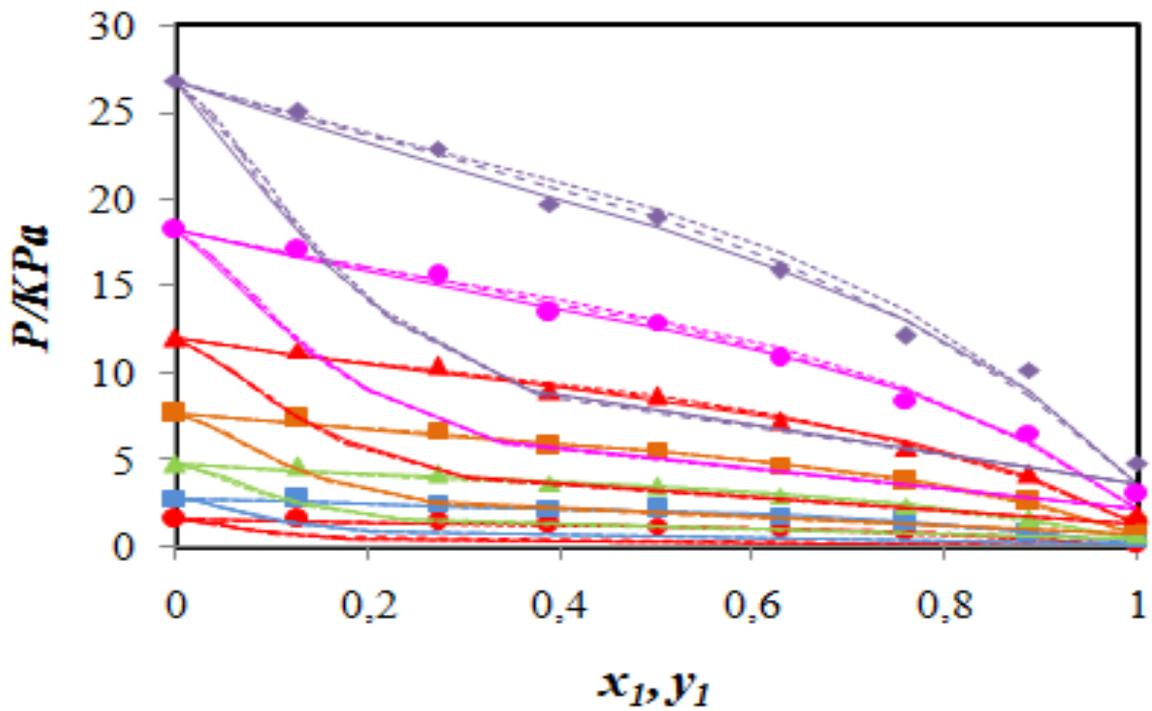


Figure III.3: Modélisation des isothermes du système : Furfural (1) + Toluène (2) : (—), NRTL ; (- - -), UNIQUAC ; (.....) , Mod UNIFAC(Do) ; (●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K) points expérimentaux.

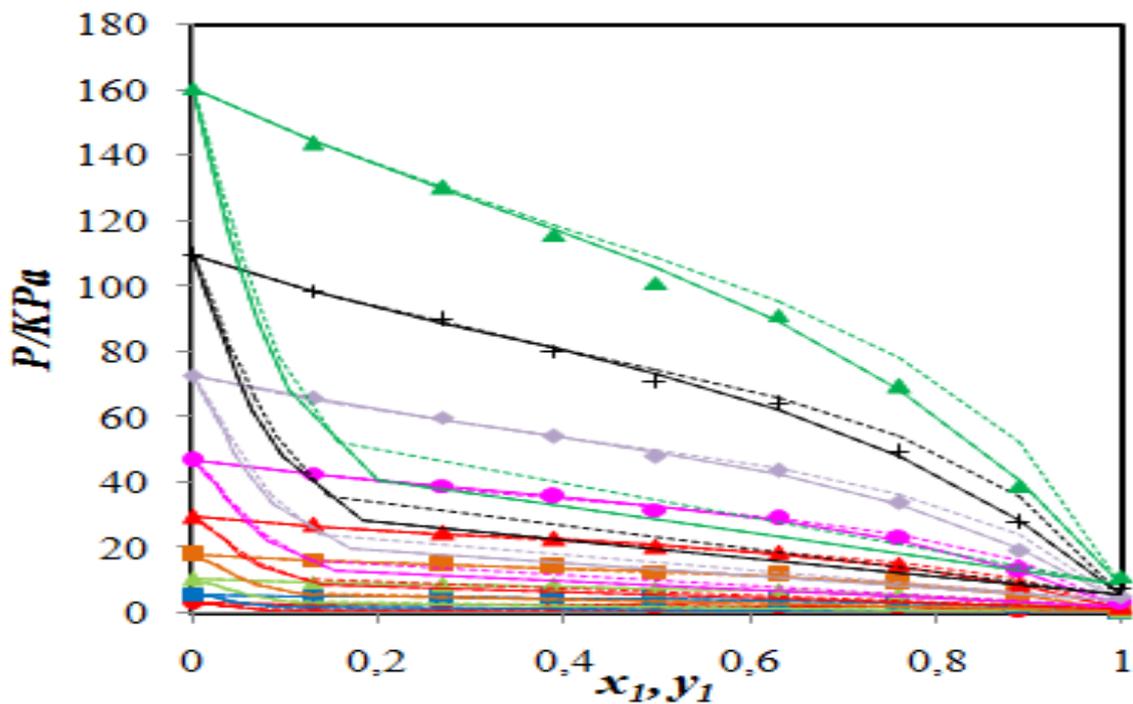


Figure III.4: Modélisation des isothermes du système : Furfural (1) + Ethanol (2) : (—), NRTL ; (- - -), UNIQUAC ; (.....) , Mod UNIFAC(Do) ; (●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K) points expérimentaux.

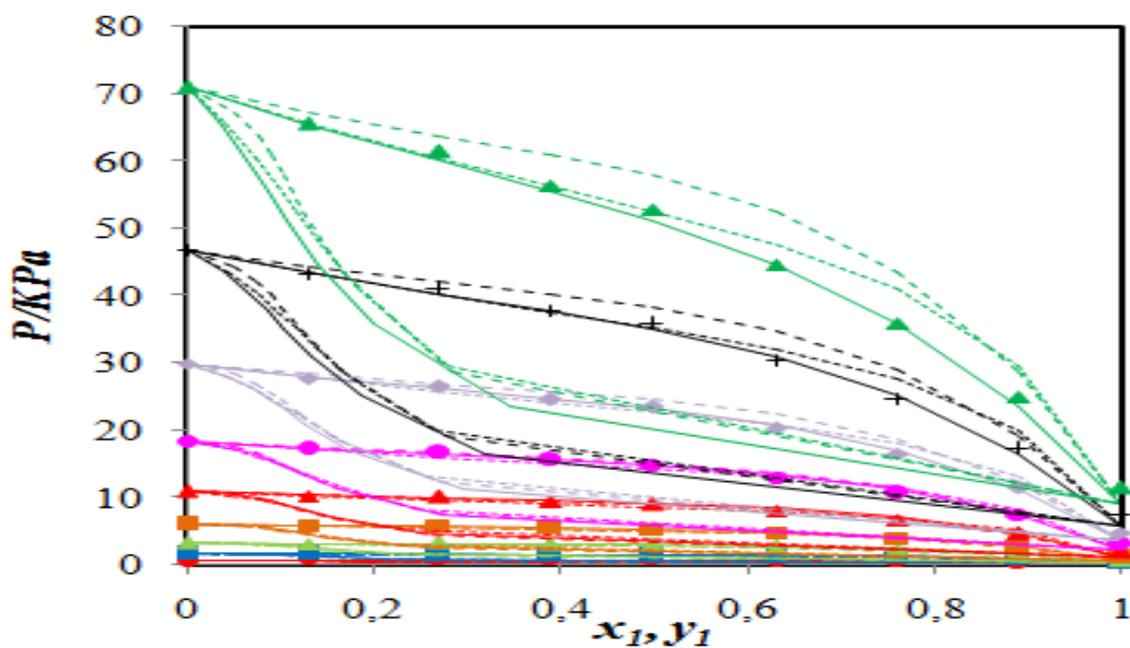


Figure III.5: Modélisation des isothermes du système : Furfural (1) + 2-Butanol (2) : (—), NRTL ; (---), UNIQUAC ; (.....) , Mod UNIFAC(Do) ; (●, 283.15 K; ■, 293.15; ▲, 303.15 K; ■, 313.15 K; ▲, 323.15 K; ●, 333.15 K; ◆, 343.15 K; +, 353.15 K; ▲, 363.15 K) points expérimentaux.

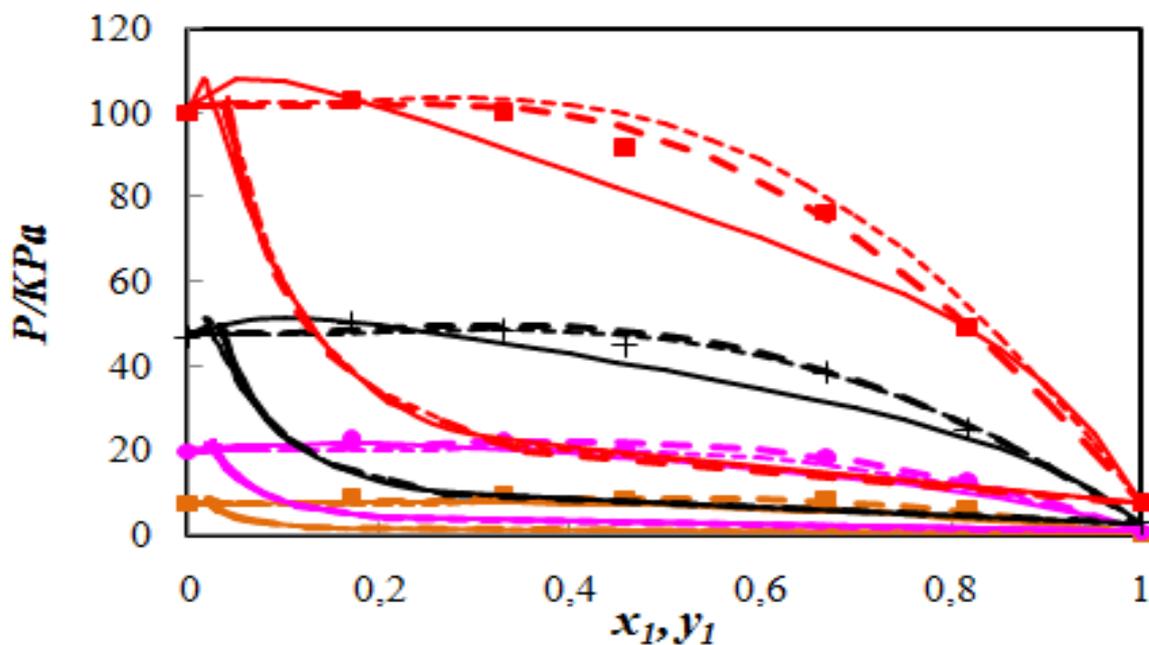


Figure III.6: Modélisation des isothermes du système : Alcool furfurylique (1) + Eau (2) : (—), NRTL ; (---), UNIQUAC ; (.....) , Mod UNIFAC(Do) ; (■, 313.15 K; ●, 333.15 K; +, 353.15 K; ■, 373.15 K) points expérimentaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abrams D. S., Prausnitz J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.* 21(1975) 116-128.
- Derr E. L., Deal C. H., Analytical Solutions of Groups. Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters. *Znst, Chem. Eng, Symp. Ser. (London)*. 32(1969) 340-61.
- Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Elsevier: Amsterdam. (1977).
- Fredenslund A., Jones R. L., Prausnitz J. M., "Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in NonIdeal Liquid Mixtures". *AIChE Journal*. 21(1975) 1086-1098.
- Gmehling J., Jiding L., Schiller M., "A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties", *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 178-193.
- Kojima K., Tochigi K., Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method; Kodanaha-Elsevier: Tokyo. (1979).
- Larsen B. L., Rasmussen P., Fredunslund A., "A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing", *Ind. Eng. Chem. Res.* 26(1987) 2274-2286.
- Negadi L., Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, Thèse de Doctorat. (2001).
- Prausnitz J. M., Lichtenthaler R.N., de Azevedo E. G., Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, 2 ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey,(1986).
- Raal J. D., Muhlbaue, A. L. Phase equilibria : measurement and computation, Taylor and Francis, Washington, (1997).
- Renon H., Prausnitz J. M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* 14(1968) 135-144.

Smith J. M., van Ness H.C., Abbot M. M., Introduction to chemical engineering thermodynamics, 5 ed., McGraw-Hill, New York, (1996).

Weidlich V., Gmehling J., "A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, h^E , and γ^∞ "
Ind. Eng. Chem. Res. 26(1987) 1372-1381.

Wilson G. M., Vapor-liquid equilibrium. XI: A new expression for the excess free energy of mixing. J. Am. Chem. Soc. 86(1964) 127-130.

Chapitre IV

Propriétés volumétriques et acoustiques des systèmes binaires

IV.1. INTRODUCTION

Les propriétés volumétriques font partie des propriétés physiques. Sont rassemblées sous ce nom les propriétés qui sont directement liées au volume : masse molaire, masse volumique, densité, facteur de compressibilité,

Les propriétés volumétriques interviennent comme données «techniques» dans les étapes de définition d'un procédé, par exemple : la densité permet de connaître l'ordre de ségrégation de deux fluides non miscibles, la masse volumique donne une information sur l'état du fluide (gaz ou liquide),

L'utilisation des données volumétriques permet l'estimation d'autres propriétés physiques. D'un point de vue thermodynamique, la connaissance du volume en fonction de la température et de la pression (équation d'état) permet de calcul des données énergétiques (enthalpie, entropie, capacité calorifique et la compréhension des équilibres entre phases..

La connaissance des propriétés volumétriques d'un fluide est très importante fondamentalement car elle apporte des informations sur les interactions entre les molécules. De telles informations peuvent conduire à une meilleure compréhension de l'ensemble des phénomènes physiques qui sont régis par ces interactions (Rivollet, 2005).

Il existe plusieurs technologies basées sur différentes méthodes (directe et indirecte) permettant la détermination des propriétés volumétriques.

Dans ce chapitre, nous présentons les densités et vitesses du son pour six systèmes binaires sur toute la gamme de composition et à $T = (283.15, 293.15, 303.15$ et $313.15)$ K et à $P = 0,1$ MPa. Ces résultats ont été utilisés pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique, et la déviation de la compressibilité isentropique, respectivement, sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée. L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corrélérer le volume molaire d'excès et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse de son ont été appliquées aux données

expérimentales. La littérature ouverte montre qu'il n'y a pas de données disponibles pour les six systèmes binaires étudiés.

IV.2. PARTIE EXPERIMENTALE

IV.2.1. Produits chimiques

Les substances chimiques ont été fournies par Sigma Aldrich. Les puretés de tous les produits ont été testées par GC (chromatographie en phase gazeuse), et ont montré une pureté de plus de 98% (fraction en masse). La méthode de purification et la pureté de tous les produits chimiques utilisés dans cette étude sont données dans le tableau IV.1. Les puretés des produits chimiques ont été également vérifiées par la comparaison des valeurs expérimentales de la densité et de la vitesse du son des substances pures, à différentes températures avec celles rapportées dans la littérature (Stephenson et al., 1962 ; deAlmeida et al., 2012; Schroeder et al., 1982 ; Zberg-Mikkelsen et al., 2005; Torres et al., 2007 ; Rodriguez et al., 2001 ; Deenadayalu et al., 2010 ; Mariano et al., 2000 ;Bahadur et al., 2012 ; Baccaredda et al., 1951 ; Resa et al., 2007 ; Wilson et al., 1964). Ces résultats sont donnés dans le tableau IV.2.

IV.2.2. Appareillage et procédure

Les mélanges binaires ont été préparés, par pesée, en utilisant une balance analytique OHAUS avec une précision de ± 0.0001 g. L'erreur estimée dans la fraction molaire est de 0.0005.

Un système binaire test (diethyl carbonate (1) + éthanol (2)) (Rodriguez et al., 2001) a été étudié à 298.15 K pour valider la technique expérimentale. Les valeurs calculées du volume molaire d'excès, de la compressibilité isentropique, et de la déviation de la compressibilité isentropique ont été comparées aux données de la littérature. La différence entre les valeurs expérimentales et celles de la littérature du volume molaire d'excès, de la compressibilité isentropique, et de la déviation de la compressibilité isentropique sont dans les limites de l'erreur expérimentale.

Les densités et les vitesses du son pour les composés purs et les mélanges binaires ont été mesurées en utilisant un densimètre à tube-vibrant et un analyseur numérique de la vitesse du son (Anton Paar DSA 5000M), avec une incertitude de ± 0.02 K de la température. Les erreurs estimées dans la densité et la vitesse du son étaient inférieures à $\pm 1.10^{-5}$ g.cm⁻³ et ± 0.5 m.s⁻¹, respectivement. L'instrument peut mesurer simultanément la densité dans la gamme de (0 à 3) g.cm⁻³ et la vitesse du son dans une gamme de (1000 à 2000) m.s⁻¹ à dans un intervalle de température de (273.15 K à 343.15 K) avec une variation de pression de (0 à 0.3) MPa. La vitesse du son est mesurée en utilisant une technique de propagation du son (Fortin et al., 2013). L'échantillon est serré entre les deux transducteurs piézoélectriques. Un des deux transducteurs émet des ondes du son à travers la cavité d'échantillon (fréquence d'environ 3 Mhz) et le second transducteur reçoit ces ondes. Ainsi, la vitesse du son est obtenue en divisant la distance connue entre l'émetteur et le récepteur par le temps de propagation mesurant les ondes du son (Fortin et al., 2013). L'erreur estimée du volume molaire d'excès, de la compression isentropique et l'excès de la déviation dans la compressibilité isentropique étaient de 0.003 cm⁻³.mol⁻¹, $\pm 1.10^9$ Pa⁻¹ et $\pm 0.6 \times 10^9$ Pa⁻¹ respectivement.

IV.3. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.3.1. Propriétés thermophysiques

IV.3.1.1. Densité

La densité, ρ , a été mesurée à 283.15, 293.15, 303.15 et 313.15 K, et $p = 0,1$ MPa pour les systèmes binaires (furfural (1) + éthanol (2), + 1-butanol (2), + 2-butanol (2), ou + toluène (2)), et (alcool furfurylique (1) + éthanol (2), ou + toluène (2)), sont données dans les tableaux IV.3 à IV.8. Le tracé de la densité en fonction de la concentration à des températures étudiées est présenté dans les figures VI.1 à VI.6.

D'après les figures IV.1 à IV.6, on peut voir que les valeurs de ρ diminuent de façon linéaire avec l'augmentation de la température et augmentent avec l'augmentation de la

concentration du furfural (ou de l'alcool furfurylique) pour tous les systèmes binaires étudiés.

IV.3.1.2. La vitesse du son

La vitesse du son, u , est, également, une propriété importante qui décrit les interactions solvant-solvant, soluté-solvant et soluté-soluté dans les mélanges (Roy et al., 2011). C'est ainsi que la vitesse du son, u , a été également mesurée à (283.15, 293.15, 303.15 et 313.15 K), et $p = 0.1$ MPa pour les systèmes binaires (furfural (1) + éthanol (2), + 1-butanol (2), + 2-butanol (2) ou + toluène (2)), et (alcool furfurylique (1) + éthanol (2), ou + toluène (2)), sont données dans les tableaux IV.3 à IV.8. Le tracé de la vitesse du son par rapport à la concentration aux températures étudiées est présenté dans les figures IV.7 à IV.12. D'après les figures IV.7 à IV.10, on peut voir que les valeurs de u diminuent également de façon linéaire avec l'augmentation de la température et augmentent avec l'augmentation de la concentration de furfural pour les quatre systèmes binaires étudiés avec le furfural.

Pour les systèmes (alcool furfurylique(1) + éthanol (2) ou toluène (2)), le même comportement est observé dans les figures IV.11 et IV.12, où les valeurs de la vitesse du son diminuent linéairement avec l'augmentation de la température et augmentent avec l'augmentation de la concentration de l'alcool furfurylique.

outre, les données de vitesse du son ont été testées en utilisant les règles de mélange pour calculer la vitesse du son des mélanges binaires à partir des données des composants purs. Les règles de mélange utilisées sont celles de Rao (Rao, 1941), Eq.(IV.1); Wada (Wada, 1949), Eq. (IV.2); Nomoto (Nomoto, 1958), Eq. (IV.3); et Berryman (Berryman, 1993), Eq.(IV. 4).

$$u^{1/3}V_m = \sum_{i=1}^2 u_i^{1/3} x_i V_i \therefore u = \left(\sum_{i=1}^2 u_i^{1/3} x_i V_i / V_m \right)^3 \quad (\text{IV.1})$$

$$k_s^{-1/7}V_m = \sum_{i=1}^2 k_{s,i}^{-1/7} x_i V_i \therefore u = \left(\sum_{i=1}^2 u_i^{2/7} \rho_i^{1/7} x_i V_i / (\rho^{1/7} V_m) \right)^{7/2} \quad (\text{IV.2})$$

$$u = \left(\sum_{i=1}^2 \phi_i u_i^{1/3} \right)^3 \quad (\text{IV.3})$$

$$k_s = \sum_{i=1}^2 \phi_i k_{s,i} \therefore u = \left(\rho \sum_{i=1}^2 \phi_i k_{s,i} \right)^{-1/2} \quad (\text{IV.4})$$

où V_i , u_i , x_i , et ρ_i sont le volume molaire, la vitesse du son, la fraction molaire et la densité du composé pur i , respectivement. Les valeurs de la déviation relative moyenne absolue (ARD), pour les différentes règles de mélange, sont données dans le tableau IV.9.

résultats montrent que la vitesse du son calculée à partir des différentes règles de mélange était relativement bonne, à l'exception de la règle de mélange de Berryman. Le maximum de la déviation relative moyenne obtenu pour les systèmes (furfural (1) + éthanol (2)) et (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)) est de $3.9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement à $T = 313.15 \text{ K}$ (en utilisant la règle de mélange de Berryman).

IV.3.2. Propriétés dérivées

IV.3.2.1 Volume molaire d'excès

Les volumes molaires d'excès V_m^E , pour les systèmes étudiés ont été calculés en utilisant l'équation (IV.5) à partir des données des densités des mélanges et des corps purs:

$$V_m^E = \sum_{i=0}^n x_i M_i (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (\text{IV.5})$$

où x_i est la fraction molaire du constituant i pur ; M_i représente la masse molaire du constituant i ; ρ_i est la densité du constituant i pur et ρ est la densité du mélange. Les tableaux IV.3 à IV.8, reportent les valeurs des volumes molaires d'excès, pour les systèmes (furfural (1) + éthanol (2), + 1-butanol (2), + 2-butanol (2), ou + toluène (2)) et (alcool furfurylique (1) + éthanol (2), + ou toluène (2)), qui sont également tracées sur les figures. IV.13 à IV.18.

Les valeurs de V_m^E sont négatives pour les systèmes (furfural (1) + éthanol (2), + 1-butanol (2), ou + toluène (2)), et (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)). Par contre les valeurs de V_m^E sont à la fois positive et négative pour les deux systèmes (furfural (1) + 2-butanol (2)), et (alcool furfurylique (1) + toluène (2)).

Aucune comparaison n'a été faite avec d'autres auteurs puisqu'il n'existe aucune donnée disponible dans la littérature pour l'un des mélanges étudiés dans le cadre de ce travail.

Les molécules de furfural sont connues pour exister sous forme associée à l'état pur (Kulnevich, 1972). L'addition de solvants polaires, tels que des alcools, au furfural conduit à la rupture de ces associations dipolaires. Les valeurs négatives du V_m^E pour le système binaire suggèrent que les interactions dipolaires différentes (unlike) sont plus fortes et ont un effet sur la rupture de la structure dans les mélanges (Radojkovic et al., 1977 ; Homer et al., 1973 ; Grolier et al., 1975). Les valeurs négatives de (furfural (1) + éthanol (2)) supérieures à celles du (furfural(1) + 1-butanol(2)) ou (furfural(1) + 2-butanol(2)) sont une indication de la présence de fortes interaction différentes dans les mélanges et donc suivent l'évolution prévue. Les valeurs positives de (furfural (1) + 2-butanol(2)) sont dues à la dissociation de la liaison hydrogène dans le 2-butanol qui sont supérieure à la formation de liaisons intermoléculaires entre le furfural et le 2-butanol (Gomez et al., 2006). Ces résultats indiquent que l'interaction du furfural avec l'éthanol est plus forte que l'interaction du furfural avec le 1-butanol ou avec le 2-butanol en raison de l'addition d'un groupe alkyle sur l'alcool et la position du groupe alkyle dans le butanol. Les valeurs $V_{m,min}^E$ sont égaux à -0.617 (à $x_1 = 0.4501$), -0.339 ($x_1 = 0.5417$), et -0.186 (à $x_1 = 0.6001$), respectivement pour les systèmes (furfural (1) + éthanol (2)), (+ 1-butanol (2)), ou (+ toluène (2)) à toutes les températures. Les deux valeurs minimales et maximales de V_m^E , sont -0.030 et 0.147 à $x_1 = 0.8999$ et 0.3001, respectivement pour le système (furfural (1) + 2-butanol (2)) à toutes les températures. En général, les valeurs V_m^E minimales et maximales augmentent avec l'augmentation de la température pour tous les systèmes étudiés avec le furfural.

Pour le système (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)), les valeurs du volume molaire d'excès sont négatives, alors que pour le système (alcool furfurylique (1) + toluène (2)), elles sont positives et négative. Les valeurs négatives du V_m^E pour le système (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)) indiquent la présence d'une forte interaction dans le mélange. Les valeurs négatives du V_m^E pour le système (alcool furfurylique (1) + toluène (2)) mettent en évidence la présence des forces appréciables entre les différentes molécules. Ces forces sont dues à l'effet de la liaison hydrogène et des interactions dipôle-dipôle. Les valeurs

minimales du V_m^E pour ces deux systèmes, sont -0.186 (à $x_1 = 0.6500$), et -0.544 (à $x_1 = 0.5001$) respectivement. Les valeurs V_m^E sinusoïdales augmentent avec l'augmentation de la température pour le système (alcool furfurylique (1) + toluène (2)), et diminuent avec l'augmentation de la température pour le système (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)).

IV.3.2.2 Compressibilité isentropique et la déviation de la compressibilité isentropique

La compressibilité isentropique, κ_s , a été calculée en utilisant l'équation de Newton-Laplace :

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho u^2} \quad (\text{IV.6})$$

où ρ est la masse volumique et u est la vitesse du son dans les mélanges binaires.

Les écarts de compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s(x)$, ont été calculés en utilisant l'équation (IV.7):

$$\Delta\kappa_s(x) = \kappa_s - \sum_i^2 x_i \kappa_{s,i} \quad (\text{IV.7})$$

Où $\kappa_{s,i}$ et x_i sont la compressibilité isentropique et la fraction molaire du composé pur i , respectivement.

Les valeurs de la compressibilité isentropique, κ_s , et de la déviation de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour tous les systèmes binaires à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K sont présentées dans les tableaux IV.3 à IV.8. Les valeurs de la compressibilité isentropique, κ_s , augmentent avec l'augmentation de la température à une composition donnée pour tous les systèmes binaires étudiés avec le furfural (ou l'alcool furfurylique) en raison d'une augmentation de l'agitation thermique, ce qui rend la solution plus compressible (Zafarani et al., 2005). La valeur κ_s augmente avec une augmentation de la température et diminue avec la concentration du furfural (ou de l'alcool furfurylique) à une température fixée pour tous les systèmes binaires étudiés.

Il est bien connu que la présence d'une interaction entre les deux composants dans les mélanges liquides conduit à la diminution dans l'espace libre ; Ce qui contribue ainsi à la

déviations négatives de la compressibilité isentropique (Choudary et al., 1982 ; Dharmaraju et al., 1982 ; Benson et al., 1981). La déviation de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, sur toute la gamme de composition du furfural (ou de l'alcool furfurylique) de tous les systèmes étudiés est représentée dans les Figures IV.19 à IV.24.

D'après les figures IV.19 à IV.24, on peut voir que les valeurs de $\Delta\kappa_s$ sont négatives pour tous les systèmes étudiés avec le furfural ainsi que pour le système (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)). Par contre ces valeurs sont positives pour le système (alcool furfurylique (1) + toluène (2)). Les valeurs négatives de $\Delta\kappa_s$ indiquent qu'il existe une forte interaction dipôle-dipôle différentes (unlike) dans les mélanges qui compensent les fortes contributions positives de $\Delta\kappa_s$; IL en résulte, ainsi, une rupture mutuelle des agrégats dipolaires entre les composés 1 et 2 (Naorem et al., 1991). D'après les Figures. IV.19 à IV.24 on peut voir que les valeurs $\Delta\kappa_s$ augmentent quand le groupe alkyle de l'alcool augmente, Ce qui est l'indication de la différence des interactions relativement plus faible dans les mélanges contenant des alcools (Naorem et al., 1991). Ces remarques sont en bon accord avec celles obtenues à partir des études volumétriques. En général, les valeurs $\Delta\kappa_s$ diminuent avec une augmentation de la température pour tous les systèmes à une composition fixe du composé pur 1 (furfural ou alcool furfurylique) comme indiqué dans les tableaux IV.3 à IV.8. Les valeurs $\Delta\kappa_s$ montrent que le système (furfural (1) + 1-butanol (2)) est plus compressible que la solution (furfural (1) + 2-butanol (2)) qui est plus compressible que le mélange (furfural (1) + éthanol (2)), en raison de la position de la chaîne alkyle sur le butanol et d'une plus courte chaîne d'alkyle sur l'éthanol que le butanol. Les valeurs $\Delta\kappa_{s,\min}$ sont égales à -157.4 ($x_1 = 0.4501$), 39.3 ($x_1 = 0.5000$), -46.8 ($x_1 = 0.5000$), et -11.4 ($x_1 = 0.5000$), respectivement pour chaque système à toutes les températures.

La valeur $\Delta\kappa_{s,\min}$ pour le système (alcool furfurylique (1) + éthanol (2)) est de -161.9 à $x_1 = 0.4000$; Par contre, le système (alcool furfurylique (1) + toluène (2)) a une valeur maximale $\Delta\kappa_{s,\max} = 18.6$ se produisant à $x_1 = 0.3001$ pour toutes les températures.

IV.3. 3. Corrélation des propriétés dérivées

Les propriétés expérimentales excès/déviations pour tous les systèmes étudiés sont données dans les tableaux IV.3 à IV.8.

Ces propriétés telles que V^E et $\Delta\kappa_s$, ont été corrélés par l'équation de lissage de Redlich-Kister (Redlich et al., 1948) suivantes:

$$X = x_1 x_2 \sum_{i=1}^k A_i (1 - 2x_i)^{i-1} \quad (\text{IV.8})$$

où X est le volume molaire d'excès, V_m^E ; $\Delta\kappa_s$, est la déviation de la compressibilité isentropique. Les valeurs des paramètres d'ajustement A_i ont été déterminées en utilisant la méthode des moindres carrés. Ces résultats sont résumés dans le tableau IV.10. Les déviations standard, σ , de la corrélation a été déterminée en utilisant l'équation (IV.9):

$$\sigma(X) = \sum_{i=1}^N \left[\frac{(X_{\text{expt}} - X_{\text{calc}})^2}{(N-k)} \right]^{1/2} \quad (\text{IV.9})$$

où N est le nombre de points expérimentaux et k est le nombre de coefficients utilisés dans l'équation de Redlich-Kister. Les valeurs de V_m^E et de $\Delta\kappa_s$, ainsi que le tracé du modèle de Redlich-Kister sont présentés dans les Figures. IV.13 à IV.24, respectivement en fonction de la fraction molaire. Les déviations standard entre les données expérimentales et les données calculées à partir de l'équation de Redlich-Kister sont également présentées dans le tableau IV.10 et indiquent des déviations standard très faibles à la fois pour le volume molaire d'excès et pour la déviation de la compressibilité isentropique, à des températures étudiées.

Tableau IV.1 : Caractéristiques des produits utilisés : Provenance, CAS # et la pureté.

Produits	Provenance	CAS #	Pureté	
			Initial	Analyse GC
Furfural	Aldrich	98-01-1	≥0.99	>0.99
Ethanol	Aldrich	64-17-5	≥0.99	>0.99
Alcool furfurylique	Aldrich	98-00-0	≥0.98	>0.99
Toluène	Aldrich	108-88-3	≥0.99	>0.99
1-butanol	Aldrich	71-36-3	≥0.99	>0.99
2-butanol	Aldrich	78-92-2	≥0.99	>0.99

Tableau IV.2 : Comparaison des valeurs de la densité, ρ , et de la vitesse, u , du son mesurées avec le DSA 5000 M à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K avec celles de la littérature.

Component	T (K)	ρ (g cm ⁻³)		u (ms ⁻¹)	
		Exp.	Lit.	Exp.	Lit.
Furfural	283.15	1.16993	-	1495.4	-
	293.15	1.15933	1.160 [a]	1458.8	1460[c]
	303.15	1.14869	1.151[a] 1.1497[b]	1422.5	-
	313.15	1.13801	-	1386.5	-
Alcool furfurylique	283.15	1.14146		1497.0	
	293.15	1.13226	1.1285[d]	1464.4	
	303.15	1.12299		1431.9	
	313.15	1.11363		1399.9	
Ethanol	283.15	0.79851	0.79789[e]	1197.3	
	293.15	0.78999	0.7895 [f]	1162.5	1160[h]
			0.78940[g]		1160.3[l]
			0.7893[h]		
	303.15	0.78138	0.7807[h]	1128.3	1126[h]
0.7818[i]			1126.2[l]		
313.15	0.77264	0.7721[h]	1094.6	1093[h]	

			0.7734[j]		1092.7[l]
1-Butanol	283.15	0.81721	0.81712[k]	1291.4	1292.45[n]
	293.15	0.80965	0.8095[h]	1257.5	1257[h]
					1257.66[n]
	303.15	0.80200	0.8018[h]	1223.6	1224[h]
			0.8037[m]		1223.55[n]
	313.15	0.79421	0.7941[h]	1190.2	1190[h]
			0.7967[m]		1190.28[n]
2-Butanol	283.15	0.81539	0.81452[k]	1268.4	-
	293.15	0.80734	0.8067[h]	1232.4	1230[h]
	303.15	0.79899	0.7984[h]	1196.1	1195[h]
			0.7988[m]		
	313.15	0.79028	0.7895[h]	1159.5	1157[h]
			0.7911[m]		
Toluène	283.15	0.87619	0.8761[f]	1371.4	
	293.15	0.86691	0.8668[f]	1327.4	
	303.15	0.85758	0.8575[f]	1284.0	
	313.15	0.84820	0.8481[f]	1241.4	1240.7[o]

[a] : (Stephenson et al ,1962) (date)

[b] : (deAlmeida et al, 2012)

[c] : (Baccaredda et al, 1951)

[d] : (Flick, 1998)

[e] : (Schroeder et al, 1982)

[f] : (Zeberg-Mikkelsen et al, 2005)

[g] : (Torres et al, 2007)

[h] : (Rodríguez et al, 2001)

[i] : (Deenadayalu et al, 2010)

[j] : (Negadi et al, 2014)

[k] : (Mariano et al, 2000)

[l] : (Resa et al, 2007)

[m] : (Bahadur et al, 2012)

[n] : (Wilson et al, 1964)

[o] : (Calvar et al, 2009)

Tableau IV.3: Densité, ρ , vitesse du son, u , volume molaire d'excès, V_m^E , compressibilité isentropique, κ_s , et écart de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour le système binaire (furfural (1)+éthanol (2)) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (gcm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	u (ms ⁻¹)	κ_s (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K					
0.0000	0.79851	0.000	1197.3	874	0.0
0.0486	0.82534	-0.118	1221.8	812	-38.1
0.0995	0.85229	-0.233	1245.2	757	-68.0
0.1500	0.87744	-0.305	1265.6	712	-88.4
0.2000	0.90129	-0.368	1284.6	672	-103.0
0.2500	0.92450	-0.446	1302.7	637	-113.4
0.3001	0.94691	-0.524	1320.2	606	-120.3
0.4501	1.00743	-0.617	1367.1	531	-121.3
0.6501	1.07656	-0.583	1421.3	460	-94.3
0.7007	1.09179	-0.520	1433.5	446	-83.6
0.7498	1.10577	-0.438	1444.7	433	-71.9
0.8003	1.11965	-0.353	1455.7	421	-58.9
0.8503	1.13281	-0.260	1466.4	411	-45.3
0.9004	1.14537	-0.155	1476.6	400	-30.8
0.9498	1.15785	-0.085	1486.3	391	-15.9
1.0000	1.16993	0.000	1495.4	382	0.0
$T = 293.15$ K					
0.0000	0.78999	0.000	1162.5	937	0.0
0.0486	0.81658	-0.116	1187.2	869	-41.9
0.0995	0.84329	-0.229	1210.4	809	-74.4
0.1500	0.86821	-0.297	1230.5	761	-96.2
0.2000	0.89188	-0.359	1249.7	718	-112.5
0.2500	0.91491	-0.437	1267.7	680	-123.7

0.3001	0.93718	-0.515	1285.2	646	-131.2
0.4501	0.99735	-0.609	1331.9	565	-132.3
0.6501	1.06608	-0.572	1385.7	488	-102.7
0.7007	1.08125	-0.509	1398.0	473	-91.1
0.7498	1.09526	-0.432	1409.1	460	-78.4
0.8003	1.10904	-0.343	1419.9	447	-64.2
0.8503	1.12212	-0.247	1430.6	435	-49.4
0.9004	1.13468	-0.144	1440.3	425	-33.4
0.9498	1.14723	-0.082	1450.1	415	-17.5
1.0000	1.15933	0.000	1458.8	405	0.0

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.78138	0.000	1128.3	1005	0.0
0.0486	0.80770	-0.112	1152.6	932	-45.3
0.0995	0.83416	-0.221	1175.6	867	-80.6
0.1500	0.85883	-0.285	1195.7	814	-104.6
0.2000	0.88229	-0.344	1214.8	768	-122.2
0.2500	0.90524	-0.427	1232.8	727	-134.6
0.3001	0.92730	-0.500	1250.3	690	-142.8
0.4501	0.98726	-0.605	1296.9	602	-144.2
0.6501	1.05565	-0.568	1350.4	519	-111.9
0.7007	1.07076	-0.504	1362.5	503	-99.2
0.7498	1.08463	-0.420	1373.4	489	-85.3
0.8003	1.09847	-0.338	1384.2	475	-69.9
0.8503	1.11150	-0.242	1394.6	463	-53.7
0.9004	1.12408	-0.141	1404.2	451	-36.3
0.9498	1.13649	-0.072	1413.8	440	-18.8
1.0000	1.14869	0.000	1422.5	430	0.0

$T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.77264	0.000	1094.6	1080	0.0
0.0486	0.79867	-0.105	1118.5	1001	-49.0
0.0995	0.82483	-0.208	1141.2	931	-87.3
0.1500	0.84937	-0.275	1161.2	873	-113.6
0.2000	0.87264	-0.332	1180.2	823	-132.9
0.2500	0.89534	-0.408	1198.2	778	-146.5
0.3001	0.91742	-0.494	1215.7	738	-155.7
0.4501	0.97703	-0.598	1262.3	642	-157.4
0.6501	1.04507	-0.558	1315.4	553	-122.1
0.7007	1.06022	-0.500	1327.2	535	-108.1
0.7498	1.07413	-0.423	1338.0	520	-93.0
0.8003	1.08781	-0.332	1348.8	505	-76.3
0.8503	1.10088	-0.240	1358.8	492	-58.4
0.9004	1.11348	-0.143	1368.5	480	-39.6
0.9498	1.12572	-0.063	1377.8	468	-20.4
1.0000	1.13801	0.000	1386.5	457	0.0

Tableau IV.4: Densité, ρ , vitesse du son, u , volume molaire d'excès, V_m^E , compressibilité isentropique, κ_s , et écart de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour le système binaire (furfural (1)+1-butanol (2)) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (gcm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	u (ms ⁻¹)	κ_s (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K					
0.0000	0.81721	0.000	1291.4	734	0.0
0.0501	0.83374	-0.049	1301.8	708	-8.4
0.1000	0.85014	-0.072	1310.6	685	-13.7
0.1500	0.86688	-0.111	1319.6	662	-18.5
0.1999	0.88358	-0.131	1328.7	641	-22.4
0.2499	0.90071	-0.173	1337.3	621	-25.0
0.3000	0.91789	-0.198	1346.9	601	-27.7
0.4000	0.95302	-0.278	1365.5	563	-30.4
0.4500	0.97058	-0.292	1375.2	545	-30.7
0.5000	0.98852	-0.323	1385.7	527	-31.2
0.5473	1.00550	-0.339	1395.8	511	-30.8
0.6999	1.06086	-0.342	1429.8	461	-26.6
0.8000	1.09724	-0.277	1452.2	432	-20.3
0.8497	1.11511	-0.211	1463.1	419	-16.1
0.8999	1.13350	-0.158	1474.2	406	-11.5
1.0000	1.16993	0.000	1495.4	382	0.0
$T = 293.15$ K					
0.0000	0.80965	0.000	1257.5	781	0.0
0.0501	0.82593	-0.037	1267.2	754	-8.3
0.1000	0.84212	-0.055	1275.9	729	-14.1
0.1500	0.85865	-0.087	1285.0	705	-19.4

0.1999	0.87514	-0.102	1293.9	683	-23.4
0.2499	0.89212	-0.145	1302.9	660	-26.8
0.3000	0.90910	-0.166	1312.1	639	-29.4
0.4000	0.94394	-0.250	1330.9	598	-32.7
0.4500	0.96133	-0.263	1340.7	579	-33.3
0.5000	0.97914	-0.297	1351.0	560	-33.6
0.5473	0.99594	-0.311	1361.0	542	-33.3
0.6999	1.05092	-0.324	1394.6	489	-28.8
0.8000	1.08706	-0.265	1416.4	459	-21.9
0.8497	1.10487	-0.205	1427.1	444	-17.4
0.8999	1.12312	-0.153	1438.1	431	-12.4
1.0000	1.15933	0.000	1458.8	405	0.0

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.80200	0.000	1223.6	833	0.0
0.0501	0.81800	-0.024	1233.0	804	-8.5
0.1000	0.83398	-0.033	1241.6	778	-14.7
0.1500	0.85029	-0.059	1250.5	752	-20.3
0.1999	0.86667	-0.076	1259.3	728	-24.8
0.2499	0.88346	-0.117	1268.4	704	-28.6
0.3000	0.90031	-0.141	1277.6	681	-31.5
0.4000	0.93484	-0.226	1296.4	637	-35.2
0.4500	0.95208	-0.239	1306.1	616	-35.9
0.5000	0.96978	-0.279	1316.3	595	-36.4
0.5473	0.98639	-0.289	1326.2	576	-36.1
0.6999	1.04103	-0.314	1359.3	520	-31.1
0.8000	1.07690	-0.258	1380.7	487	-23.6
0.8497	1.09466	-0.205	1391.3	472	-18.8
0.8999	1.11274	-0.152	1401.9	457	-13.3

1.0000	1.14869	0.000	1422.5	430	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$					
0.0000	0.79421	0.000	1190.2	889	0.0
0.0501	0.80997	-0.011	1199.2	858	-8.7
0.1000	0.82571	-0.010	1207.7	830	-15.2
0.1500	0.84184	-0.033	1216.4	803	-21.2
0.1999	0.85815	-0.059	1225.2	776	-26.2
0.2499	0.87476	-0.096	1234.2	751	-30.4
0.3000	0.89155	-0.130	1243.3	726	-33.7
0.4000	0.92574	-0.213	1262.1	678	-38.0
0.4500	0.94285	-0.228	1271.7	656	-38.7
0.5000	0.96042	-0.270	1281.9	634	-39.3
0.5473	0.97686	-0.277	1291.7	614	-39.0
0.6999	1.03118	-0.314	1324.3	553	-33.7
0.8000	1.06674	-0.256	1345.3	518	-25.5
0.8497	1.08443	-0.210	1355.7	502	-20.3
0.8999	1.10230	-0.150	1366.2	486	-14.3
1.0000	1.13801	0.000	1386.5	457	0.0

Tableau IV.5: Densité, ρ , vitesse du son, u , volume molaire d'excès, V_m^E , compressibilité isentropique, κ_s , et écart de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour le système binaire (furfural (1) + 2-butanol (2)) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (gcm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	u (ms ⁻¹)	κ_s (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K					
0.0000	0.81539	0.000	1268.4	762	0.0
0.0501	0.83127	0.027	1279.1	735	-7.9
0.1001	0.84735	0.045	1289.1	710	-14.0
0.1507	0.86392	0.047	1299.3	686	-19.4
0.2001	0.88027	0.049	1309.5	663	-23.7
0.3001	0.91396	0.041	1330.4	618	-30.0
0.3501	0.93113	0.031	1341.2	597	-32.1
0.4001	0.94849	0.019	1352.0	577	-33.4
0.4501	0.96601	0.010	1363.4	557	-34.3
0.5000	0.98365	0.002	1375.1	538	-34.6
0.5500	1.00141	0.002	1387.3	519	-34.4
0.6000	1.01940	-0.001	1399.4	501	-33.3
0.6501	1.03763	-0.005	1411.8	484	-31.7
0.8001	1.09343	-0.023	1448.5	436	-22.3
0.8999	1.13148	-0.030	1472.1	408	-12.4
1.0000	1.16993	0.000	1495.4	382	0.0
$T = 293.15$ K					
0.0000	0.80734	0.000	1232.4	816	0.0
0.0501	0.82297	0.041	1242.7	787	-8.1
0.1001	0.83883	0.068	1252.7	760	-14.7
0.1507	0.85521	0.078	1263.1	733	-20.8

0.2001	0.87137	0.085	1273.3	708	-25.5
0.3001	0.90472	0.083	1294.4	660	-32.8
0.3501	0.92174	0.074	1305.4	637	-35.2
0.4001	0.93898	0.060	1316.4	615	-36.8
0.4501	0.95637	0.050	1327.8	593	-37.8
0.5000	0.97390	0.040	1339.4	572	-38.1
0.5500	0.99158	0.035	1351.4	552	-37.7
0.6000	1.00948	0.028	1363.4	533	-36.5
0.6501	1.02760	0.022	1375.7	514	-34.6
0.8001	1.08314	-0.009	1412.0	463	-24.2
0.8999	1.12100	-0.022	1435.7	433	-13.6
1.0000	1.15933	0.000	1458.8	405	0.0

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.79899	0.000	1196.1	875	0.0
0.0501	0.81440	0.053	1206.1	844	-8.5
0.1001	0.83006	0.089	1216.1	815	-15.7
0.1507	0.84624	0.106	1226.6	785	-22.4
0.2001	0.86224	0.117	1236.9	758	-27.7
0.3001	0.89530	0.120	1258.3	705	-35.9
0.3501	0.91218	0.111	1269.3	680	-38.7
0.4001	0.92933	0.095	1280.4	656	-40.6
0.4501	0.94659	0.084	1291.9	633	-41.7
0.5000	0.96403	0.070	1303.5	611	-42.0
0.5500	0.98169	0.057	1315.5	589	-41.6
0.6000	0.99951	0.046	1327.4	568	-40.3
0.6501	1.01753	0.038	1339.6	548	-38.1
0.8001	1.07278	0.003	1375.6	493	-26.5
0.8999	1.11045	-0.013	1399.2	460	-14.8

1.0000	1.14869	0.000	1422.5	430	0.0
$T = 313.15 \text{ K}$					
0.0000	0.79028	0.000	1159.5	941	0.0
0.0501	0.80550	0.062	1169.4	908	-9.1
0.1001	0.82099	0.106	1179.5	875	-17.2
0.1507	0.83701	0.128	1190.0	844	-24.6
0.2001	0.85286	0.143	1200.5	814	-30.7
0.3001	0.88568	0.147	1222.1	756	-39.9
0.3501	0.90246	0.138	1233.2	729	-43.1
0.4001	0.91951	0.120	1244.1	703	-44.8
0.4501	0.93666	0.109	1256.0	677	-46.5
0.5000	0.95403	0.091	1267.6	652	-46.8
0.5500	0.97170	0.068	1279.6	629	-46.4
0.6000	0.98944	0.055	1291.5	606	-44.8
0.6501	1.00737	0.046	1303.6	584	-42.3
0.8001	1.06225	0.017	1339.5	525	-29.2
0.8999	1.09981	-0.004	1363.1	489	-16.2
1.0000	1.13801	0.000	1386.5	457	0.0

Tableau IV.6: Densité, ρ , vitesse du son, u , volume molaire d'excès, V_m^E , compressibilité isentropique, κ_s , et écart de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour le système binaire (furfural (1) + toluène (2)) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (gcm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	u (ms ⁻¹)	κ_s (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K					
0.0000	0.87619	0.000	1371.4	607	0.0
0.0500	0.88795	-0.019	1375.8	595	-0.6
0.1001	0.90003	-0.041	1380.9	583	-1.7
0.1501	0.91238	-0.065	1386.2	570	-2.7
0.2003	0.92504	-0.086	1391.5	558	-3.6
0.2500	0.93787	-0.107	1396.7	547	-4.1
0.3001	0.95107	-0.123	1402.4	535	-4.8
0.3499	0.96447	-0.136	1407.7	523	-5.0
0.4000	0.97824	-0.145	1413.8	511	-5.6
0.4500	0.99230	-0.153	1419.7	500	-5.8
0.5000	1.00670	-0.158	1426.2	488	-6.1
0.6001	1.03647	-0.157	1438.6	466	-5.9
0.6501	1.05185	-0.152	1445.1	455	-5.5
0.7000	1.06756	-0.143	1451.8	444	-5.2
0.7500	1.08370	-0.133	1458.3	434	-4.5
0.8001	1.10024	-0.118	1465.4	423	-3.9
0.8499	1.11710	-0.103	1472.7	413	-3.2
0.9001	1.13440	-0.076	1480.2	402	-2.3
0.9501	1.15205	-0.045	1487.7	392	-1.2
1.0000	1.16993	0.000	1495.4	382	0.0
$T = 293.15$ K					

0.0000	0.86691	0.000	1327.4	655	0.0
0.0500	0.87860	-0.020	1332.6	641	-1.2
0.1001	0.89062	-0.043	1338.0	627	-2.5
0.1501	0.90292	-0.070	1343.4	614	-3.5
0.2003	0.91551	-0.091	1349.0	600	-4.5
0.2500	0.92829	-0.114	1354.9	587	-5.5
0.3001	0.94141	-0.130	1360.8	574	-6.2
0.3499	0.95477	-0.145	1366.7	561	-6.7
0.4000	0.96843	-0.151	1373.1	548	-7.2
0.4500	0.98244	-0.160	1379.3	535	-7.4
0.5000	0.99677	-0.165	1386.0	522	-7.7
0.6001	1.02643	-0.167	1399.3	498	-7.5
0.6501	1.04170	-0.157	1430.6	485	-7.2
0.7000	1.05741	-0.153	1406.3	473	-6.7
0.7500	1.07340	-0.136	1413.4	462	-6.0
0.8001	1.08996	-0.128	1420.5	450	-5.2
0.8499	1.106742	-0.110	1427.9	438	-4.2
0.9001	1.12400	-0.084	1435.5	427	-3.1
0.9501	1.14157	-0.051	1451.1	416	-1.7
1.0000	1.159327	0.000	1458.8	405	0.0

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.85758	0.000	1128.0	707	0.0
0.0500	0.86920	-0.019	1289.5	692	-1.5
0.1001	0.88115	-0.044	1295.2	677	-3.0
0.1501	0.89338	-0.071	1301.0	661	-4.4
0.2003	0.90589	-0.091	1307.0	646	-5.6
0.2500	0.91862	-0.117	1313.2	631	-6.7
0.3001	0.93166	-0.132	1319.4	617	-7.5

0.3499	0.94496	-0.149	1325.7	602	-8.2
0.4000	0.95858	-0.157	1332.5	588	-8.9
0.4500	0.97254	-0.167	1339.2	573	-9.2
0.5000	0.98680	-0.173	1346.1	559	-9.4
0.6001	1.01636	-0.177	1360.3	532	-9.3
0.6501	1.03157	-0.167	1367.7	518	-8.9
0.7000	1.04722	-0.164	1375.2	505	-8.4
0.7500	1.06314	-0.146	1382.5	492	-7.4
0.8001	1.07963	-0.136	1390.3	479	-6.4
0.8499	1.096351	-0.119	1398.3	467	-5.3
0.9001	1.113501	-0.088	1406.4	454	-3.8
0.9501	1.13100	-0.053	1414.4	442	-2.1
1.0000	1.148689	0.000	1422.5	430	0.0

$T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.84820	0.000	1241.35	765	0.0
0.0500	0.85977	-0.023	1247.0	748	-1.7
0.1001	0.87165	-0.048	1253.0	731	-3.5
0.1501	0.88381	-0.076	1259.2	714	-5.3
0.2003	0.89626	-0.098	1265.5	697	-6.8
0.2500	0.90892	-0.123	1272.0	680	-8.1
0.3001	0.92190	-0.139	1278.6	664	-9.2
0.3499	0.93510	-0.153	1285.2	647	-9.9
0.4000	0.94866	-0.162	1292.4	631	-10.8
0.4500	0.96256	-0.174	1299.4	615	-11.2
0.5000	0.97676	-0.181	1306.6	600	-11.4
0.6001	1.00622	-0.186	1321.7	569	-11.4
0.6501	1.02138	-0.177	1329.4	554	-10.9
0.7000	1.03697	-0.174	1337.3	539	-10.3

0.7500	1.05282	-0.155	1345.0	525	-9.0
0.8001	1.06924	-0.145	1353.1	511	-7.9
0.8499	1.085903	-0.126	1361.4	497	-6.5
0.9001	1.103031	-0.098	1369.8	483	-4.7
0.9501	1.120484	-0.063	1378.1	470	-2.6
1.0000	1.138007	0.000	1386.5	457	0.0

Tableau IV.7: Densité, ρ , vitesse du son, u , volume molaire d'excès, V_m^E , compressibilité isentropique, κ_s , et écart de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour le système binaire (alcool furfurylique (1) +éthanol (2)) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (gcm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	u (ms ⁻¹)	κ_s (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K					
0.0000	0.79851	0.000	1197.3	874	0.0
0.0500	0.82500	-0.111	1219.9	814	-35.1
0.1001	0.85039	-0.223	1242.7	761	-63.9
0.1500	0.87421	-0.306	1264.2	716	-85.5
0.2000	0.89697	-0.381	1284.5	676	-101.4
0.2499	0.91840	-0.433	1303.6	641	-112.3
0.3000	0.93855	-0.453	1321.5	610	-118.7
0.3481	0.95710	-0.470	1337.9	584	-121.9
0.4000	0.97626	-0.486	1355.3	558	-122.9
0.4491	0.99344	-0.486	1370.6	536	-121.0
0.5001	1.01068	-0.493	1386.3	515	-117.4
0.5500	1.02640	-0.466	1400.1	497	-111.1
0.6029	1.04245	-0.440	1414.2	480	-103.0
0.6498	1.05617	-0.420	1426.5	465	-94.7
0.7001	1.07004	-0.375	1438.3	452	-83.9
0.7507	1.08334	-0.321	1449.5	439	-71.9
0.8001	1.09586	-0.269	1460.2	428	-59.4
0.8505	1.10808	-0.208	1470.6	417	-45.8
0.9000	1.11958	-0.143	1479.9	408	-31.3
0.9503	1.13090	-0.080	1489.1	399	-16.1
1.0000	1.14146	0.000	1497.0	391	0.0

$T = 293.15 \text{ K}$

0.0000	0.78999	0.000	1162.5	937	0.0
0.0500	0.81640	-0.116	1185.4	872	-38.7
0.1001	0.84171	-0.231	1204.1	814	-70.1
0.1500	0.86547	-0.317	1229.8	764	-94.0
0.2000	0.88816	-0.395	1250.1	720	-111.2
0.2499	0.90955	-0.449	1269.3	682	-123.1
0.3000	0.92965	-0.468	1287.1	649	-129.9
0.3481	0.94816	-0.486	1303.6	621	-133.3
0.4000	0.96728	-0.503	1321.4	592	-134.6
0.4491	0.98443	-0.503	1336.4	569	-132.2
0.5001	1.00163	-0.510	1352.2	546	-128.1
0.5500	1.01732	-0.480	1366.0	527	-121.2
0.6029	1.03335	-0.455	1380.3	508	-112.3
0.6498	1.04704	-0.432	1392.6	492	-103.1
0.7001	1.06090	-0.387	1404.5	478	-91.4
0.7507	1.07419	-0.331	1415.9	464	-78.3
0.8001	1.08669	-0.276	1426.6	452	-64.6
0.8505	1.09890	-0.214	1437.1	441	-49.7
0.9000	1.11040	-0.148	1446.6	430	-33.9
0.9503	1.12170	-0.082	1455.9	421	-17.3
1.0000	1.13226	0.000	1464.4	412	0.0

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.78138	0.000	1128.3	1010	0.0
0.0500	0.80771	-0.121	1151.3	934	-42.7
0.1001	0.83294	-0.240	1174.1	871	-77.1
0.1500	0.85664	-0.329	1195.9	816	-103.3
0.2000	0.87928	-0.409	1216.2	769	-122.2

0.2499	0.90061	-0.465	1235.5	727	-135.1
0.3000	0.92066	-0.484	1254.2	690	-143.5
0.3481	0.93914	-0.504	1269.9	660	-146.2
0.4000	0.95821	-0.520	1287.6	629	-147.4
0.4491	0.97534	-0.520	1302.8	604	-144.8
0.5001	0.99250	-0.526	1318.6	579	-140.2
0.5500	1.00816	-0.496	1332.5	559	-132.5
0.6029	1.02418	-0.469	1346.9	538	-122.8
0.6498	1.03785	-0.446	1359.2	522	-112.7
0.7001	1.05169	-0.399	1371.3	506	-99.9
0.7507	1.06497	-0.342	1382.9	491	-85.6
0.8001	1.07745	-0.285	1393.6	478	-70.5
0.8505	1.08965	-0.220	1404.2	465	-54.2
0.9000	1.10114	-0.152	1413.8	454	-37.0
0.9503	1.11243	-0.084	1423.3	444	-18.9
1.0000	1.12299	0.000	1431.9	434	0.0

$T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.77264	0.000	1094.6	1080	0.0
0.0500	0.79890	-0.127	1117.8	1000	-47.3
0.1001	0.82405	-0.249	1140.6	933	-85.1
0.1500	0.84768	-0.342	1162.5	873	-114.0
0.2000	0.87026	-0.424	1182.9	821	-134.6
0.2499	0.89154	-0.482	1202.3	776	-148.8
0.3000	0.91154	-0.502	1220.0	737	-156.5
0.3481	0.92999	-0.522	1236.8	703	-160.7
0.4000	0.94902	-0.538	1254.5	670	-161.9
0.4491	0.96612	-0.539	1269.8	642	-158.9
0.5001	0.98326	-0.544	1285.7	615	-153.9

0.5500	0.99889	-0.513	1299.5	593	-145.3
0.6029	1.01490	-0.486	1314.1	571	-134.6
0.6498	1.02854	-0.460	1326.4	553	-123.4
0.7001	1.04238	-0.412	1338.7	535	-109.4
0.7507	1.05565	-0.353	1350.3	520	-93.7
0.8001	1.06811	-0.294	1361.1	505	-77.2
0.8505	1.08030	-0.227	1371.9	492	-59.3
0.9000	1.09179	-0.157	1381.5	480	-40.5
0.9503	1.10307	-0.086	1391.2	468	-20.7
1.0000	1.11363	0.000	1400.0	458	0.0

Tableau IV.8: Densité, ρ , vitesse du son, u , volume molaire d'excès, V_m^E , compressibilité isentropique, κ_s , et écart de la compressibilité isentropique, $\Delta\kappa_s$, pour le système binaire (alcool furfurylique (1) + toluène (2) à 283.15 K, 293.15 K, 303.15 K et 313.15 K.

x_1	ρ (gcm ⁻³)	V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	u (ms ⁻¹)	κ_s (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)
$T = 283.15$ K					
0.0000	0.87619	0.000	1371.4	607	0.0
0.0500	0.88712	0.001	1368.2	602	6.2
0.1001	0.89825	0.005	1365.9	597	11.5
0.1501	0.90954	0.009	1366.0	589	14.8
0.2002	0.92122	0.002	1367.6	580	16.8
0.2500	0.93317	-0.021	1369.9	571	18.2
0.3001	0.94550	-0.051	1373.5	561	18.6
0.3499	0.95820	-0.101	1378.2	549	18.2
0.4000	0.97092	-0.118	1383.0	538	18.0
0.4500	0.98388	-0.137	1388.8	527	17.3
0.5500	1.01063	-0.177	1402.8	503	14.7
0.6500	1.03806	-0.175	1419.7	478	11.5
0.7000	1.05207	-0.163	1429.0	465	9.8
0.7502	1.06639	-0.147	1439.4	453	7.8
0.8000	1.08091	-0.132	1449.8	440	6.1
0.8500	1.09581	-0.118	1460.9	428	4.3
0.9000	1.11087	-0.091	1472.8	415	2.5
0.9501	1.12608	-0.050	1484.9	403	1.1
1.0000	1.14146	0.000	1497.0	391	0.0
$T = 293.15$ K					
0.0000	0.86691	0.000	1327.4	655	0.0

0.0500	0.87776	0.007	1326.2	648	5.2
0.1001	0.88888	0.011	1324.7	641	10.8
0.1500	0.90015	0.015	1325.3	632	14.3
0.2002	0.91180	0.008	1327.3	623	16.5
0.2500	0.92375	-0.017	1330.1	612	17.9
0.3001	0.93609	-0.050	1334.2	600	18.3
0.3499	0.94877	-0.100	1339.6	587	17.6
0.4000	0.96149	-0.118	1344.6	575	17.8
0.4500	0.97446	-0.138	1351.0	562	16.9
0.5500	1.00122	-0.180	1365.9	535	14.3
0.6500	1.02867	-0.179	1383.5	508	11.0
0.7000	1.04271	-0.168	1393.4	494	9.3
0.7502	1.05704	-0.150	1404.0	480	7.4
0.8000	1.07159	-0.136	1415.0	466	5.7
0.8500	1.08651	-0.122	1426.9	452	3.8
0.9000	1.10160	-0.094	1439.0	438	2.3
0.9501	1.11685	-0.051	1451.6	425	0.9
1.0000	1.13226	0.000	1464.4	412	0.0

$T = 303.15 \text{ K}$

0.0000	0.85758	0.000	1284.0	707	0.0
0.0500	0.86835	0.015	1284.7	698	4.1
0.1001	0.87944	0.019	1284.2	690	9.6
0.1500	0.89069	0.023	1285.3	680	13.3
0.2002	0.90231	0.017	1287.6	668	15.9
0.2500	0.91427	-0.011	1291.1	656	17.2
0.3001	0.92660	-0.045	1295.5	643	17.7
0.3499	0.93927	-0.097	1301.4	629	16.9
0.4000	0.95198	-0.116	1306.8	615	17.1

0.4500	0.96496	-0.139	1313.7	600	16.0
0.5500	0.99175	-0.183	1329.5	570	13.3
0.6500	1.01923	-0.184	1348.0	540	10.1
0.7000	1.03328	-0.172	1358.3	525	8.4
0.7502	1.04762	-0.154	1369.3	509	6.6
0.8000	1.06220	-0.140	1380.8	494	4.9
0.8500	1.07715	-0.125	1393.1	478	3.1
0.9000	1.09227	-0.097	1405.7	463	1.8
0.9501	1.10755	-0.053	1418.7	449	0.7
1.0000	1.12299	0.000	1431.9	434	0.0

$T = 313.15 \text{ K}$

0.0000	0.84820	0.000	1241.35	765	0.0
0.0500	0.85887	0.023	1243.6	753	3.1
0.1001	0.86992	0.029	1244.2	743	8.2
0.1500	0.88114	0.034	1245.9	731	12.0
0.2002	0.89274	0.028	1248.7	718	14.8
0.2500	0.90469	-0.002	1252.7	704	16.0
0.3001	0.91701	-0.038	1257.6	690	16.6
0.3499	0.92967	-0.091	1263.8	673	15.8
0.4000	0.94238	-0.112	1269.7	658	15.9
0.4500	0.95538	-0.137	1277.1	642	14.7
0.5500	0.98217	-0.184	1293.8	608	12.0
0.6500	1.00968	-0.186	1313.2	574	8.7
0.7000	1.02375	-0.175	1323.8	557	7.1
0.7502	1.03811	-0.157	1335.2	540	5.5
0.8000	1.05272	-0.144	1347.2	523	3.9
0.8500	1.06769	-0.128	1359.8	507	2.3
0.9000	1.08285	-0.100	1372.7	490	1.1

0.9501	1.09815	-0.054	1386.3	474	0.4
1.0000	1.11363	0.000	1400.0	458	0.0

Tableau IV.9 : Déviation relative absolue moyenne, (*ARD*), dans la vitesse du son, *u*, à différentes températures pour les règles des mélanges étudiées.

Equation	<i>ARD</i> (<i>u</i>)			
	283.15	293.15	303.15	313.15
{Furfural (1) + Éthanol (2)}				
Rao	0.6	0.7	0.7	0.7
Wada	1.1	1.2	1.2	1.2
Nomoto	0.6	0.7	0.7	0.7
Berryman	3.6	3.7	3.8	3.9
{Furfural (1) + 1-Butanol (2)}				
Rao	0.1	0.1	0.1	0.1
Wada	0.5	0.5	0.5	0.5
Nomoto	0.1	0.1	0.1	0.1
Berryman	2.2	2.2	2.2	2.3
{Furfural (1) + 2-Butanol (2)}				
Rao	0.1	0.1	0.2	0.2
Wada	0.0	0.0	0.0	0.0

Nomoto	0.1	0.1	0.1	0.0
--------	-----	-----	-----	-----

Berryman	1.9	2.0	2.0	2.1
----------	-----	-----	-----	-----

{Furfural (1) + Toluène (2)}

Rao	0.3	0.2	0.2	0.2
-----	-----	-----	-----	-----

Wada	0.1	0.0	0.0	0.0
------	-----	-----	-----	-----

Nomoto	0.0	0.1	0.1	0.2
--------	-----	-----	-----	-----

Berryman	1.2	1.3	1.3	1.3
----------	-----	-----	-----	-----

{Alcool furfurylique (1) + Ethanol (2)}

Rao	1.6	1.6	1.5	1.5
-----	-----	-----	-----	-----

Wada	1.5	1.4	1.4	1.3
------	-----	-----	-----	-----

Nomoto	1.4	1.3	1.3	1.2
--------	-----	-----	-----	-----

Berryman	0.3	0.2	0.2	0.1
----------	-----	-----	-----	-----

{Alcool furfurylique (1) + Toluène (2)}

Rao	0.6	0.7	0.7	0.7
-----	-----	-----	-----	-----

Wada	0.4	0.4	0.4	0.4
------	-----	-----	-----	-----

Nomoto	0.7	0.7	0.7	0.7
--------	-----	-----	-----	-----

Berryman	4.1	4.1	4.3	4.5
----------	-----	-----	-----	-----

Tableau IV.10 : Coefficients, A_i et déviations standard, σ , obtenus pour les six systèmes étudiés à différentes température par l'utilisation de l'équation de Rédlich-Kister.

	T (K)	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	σ
{Furfural (1) + Ethanol (2)}							
v_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	283.15	-2.57	0.227	0.883	-1.009	-0.364	0.009
	293.15	-2.37	0.235	0.966	-1.067	-0.386	0.009
	303.15	-2.521	0.282	1.142	-1.114	-0.499	0.008
	313.15	-2.487	0.316	1.123	-1.069	-0.352	0.008
$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	283.15	-469.8	-200.7	-80.7	-86.0	-66.5	0.3
	293.15	-512.4	-218.8	-84.7	-95.0	-80.3	0.3
	303.15	-558.4	-238.4	-91.0	-101.9	-81.3	0.3
	313.15	-609.4	-260.4	-95.5	-104.8	-84.8	0.3
{Furfural (1) + 1-Butanol (2)}							
v_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	283.15	-1.295	0.917	0.067	-0.594	-0.078	0.006
	293.15	-1.186	0.976	0.112	-0.526	-0.110	0.006
	303.15	-1.102	1.043	0.138	-0.391	-0.054	0.006
	313.15	-1.060	1.093	0.089	-0.225	0.221	0.006
$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	283.15	-124.7	-1.5	-20.8	-25.2	-7.9	0.2
	293.15	-134.6	-0.6	-20.2	-20.9	-0.8	0.1
	303.15	-145.6	0.5	-17.9	-18.9	2.3	0.1
	313.15	-157.3	2.2	-16.2	-16.1	7.8	0.1
{Furfural (1) + 2-Butanol (2)}							
v_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	283.15	0.022	0.212	0.351	0.462	-0.440	0.002
	293.15	0.171	0.336	0.358	0.436	-0.389	0.002

	303.15	0.284	0.506	0.377	0.285	-0.277	0.002
	313.15	0.356	0.658	0.473	0.097	-0.224	0.003
$\Delta\kappa_s$ ($10^9 \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-138.6	-0.9	-16.0	-17.4	4.0	0.1
	293.15	-152.4	-3.6	-9.4	-8.3	1.9	0.1
	303.15	-168.2	-3.6	-5.6	-6.0	5.1	0.1
	313.15	-187.2	-4.2	-4.6	-6.6	11.7	0.1

{Furfural (1) + Toluène (2)}

v_m^E ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	283.15	-0.629	-0.085	-0.029	-0.249	-0.027	0.001
	293.15	-0.659	-0.073	-0.046	-0.320	-0.066	0.002
	303.15	-0.691	-0.123	-0.051	-0.294	-0.047	0.002
	313.15	-0.722	-0.141	-0.048	-0.308	-0.176	0.003
$\Delta\kappa_s$ ($10^9 \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-23.8	-1.9	0.9	-2.8	3.0	0.1
	293.15	-30.6	-2.7	0.4	-2.5	-0.6	0.1
	303.15	-37.7	-4.2	0.4	-1.8	-0.9	0.1
	313.15	-45.9	-5.3	-1.1	-3.8	2.2	0.1

{Alcool furfurylique (1) + Ethanol (2)}

v_m^E ($\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$)	283.15	-1.930	0.485	-0.362	0.107	0.315	0.007
	293.15	-1.995	0.512	-0.362	0.109	0.301	0.007
	303.15	-2.060	0.537	-0.389	0.123	0.326	0.007
	313.15	-2.132	0.562	-0.394	0.137	0.316	0.007
$\Delta\kappa_s$ ($10^9 \times \text{Pa}^{-1}$)	283.15	-468.0	202.4	-95.1	37.0	1.4	0.3
	293.15	-510.9	224.2	-107.2	43.4	4.4	0.3
	303.15	-559.2	250.1	-124.4	45.3	12.5	0.3
	313.15	-613.4	274.9	-133.0	56.7	0.4	0.4

{Alcool furfurylique (1) + Toluène (2)}

V_m^E (cm ³ mol ⁻¹)	283.15	-0.661	-0.645	1.094	-0.067	-1.198	0.006
	293.15	-0.669	-0.673	1.105	-0.125	-1.139	0.006
	303.15	-0.676	-0.719	1.151	-0.176	-1.111	0.006
	313.15	-0.673	-0.771	1.189	-0.237	-1.070	0.006
$\Delta\kappa_s$ (10 ⁹ ×Pa ⁻¹)	283.15	64.0	-49.7	22.6	-17.7	-3.5	0.2
	293.15	62.0	-52.4	27.0	-8.8	-20.6	0.3
	303.15	58.2	-56.6	32.7	4.7	-43.0	0.4
	313.15	52.7	-59.7	34.0	17.0	-58.3	0.4

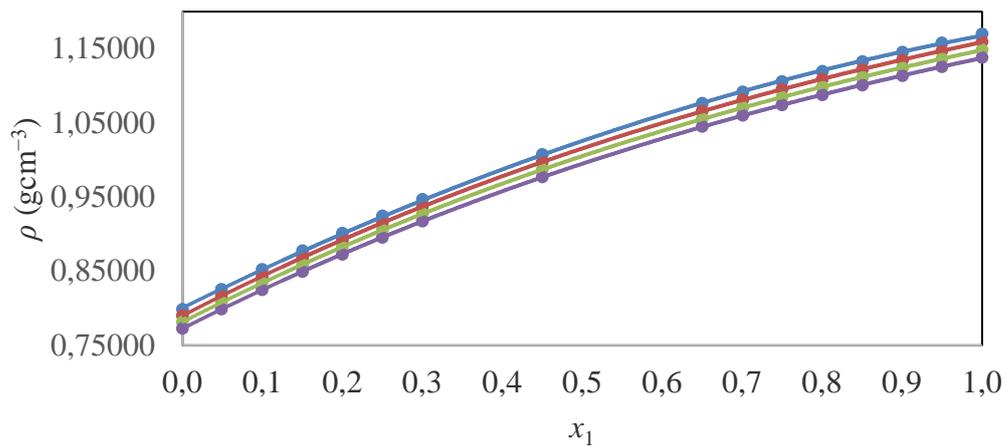


Figure IV.1 : Densité, ρ , pour le mélange binaire : furfural (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

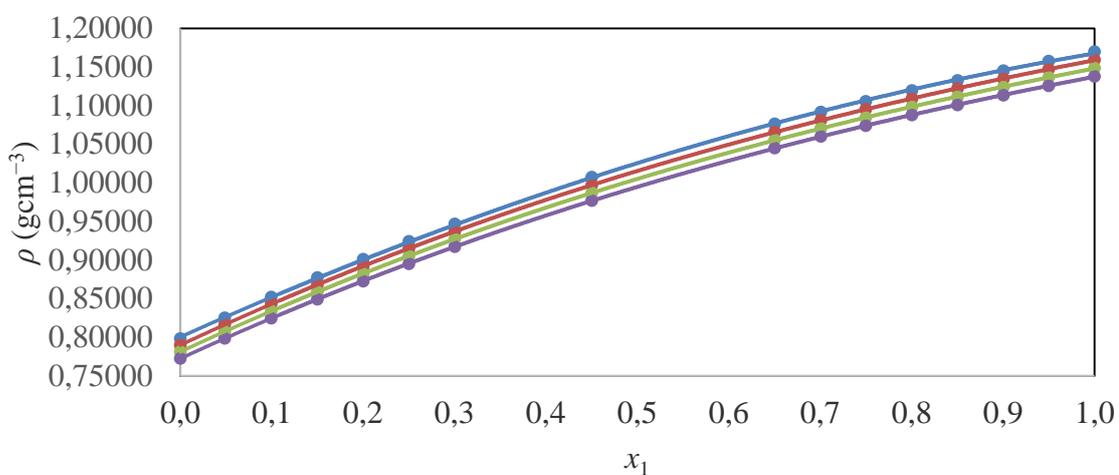


Figure IV.2 : Densité, ρ , pour le mélange binaire : furfural (1) + 1-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

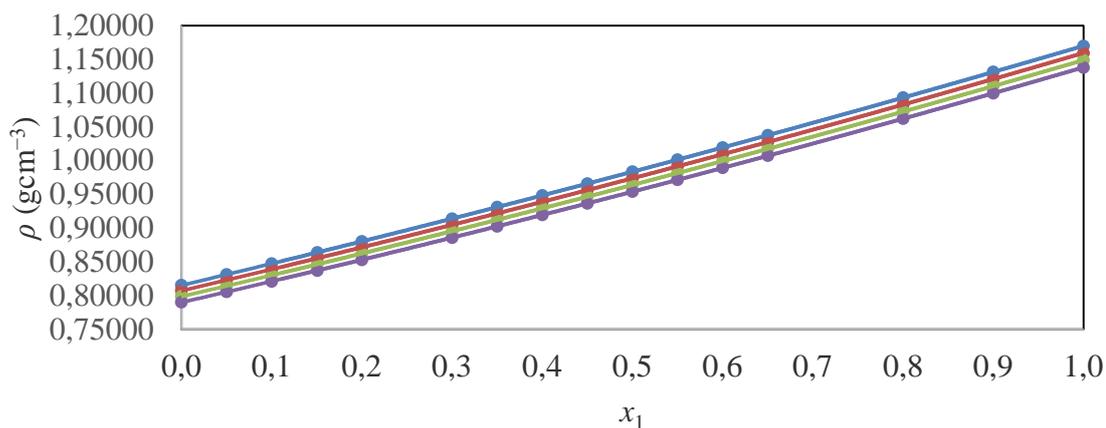


Figure IV.3 : Densité, ρ , pour les mélanges binaires de furfural (1) + 2-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

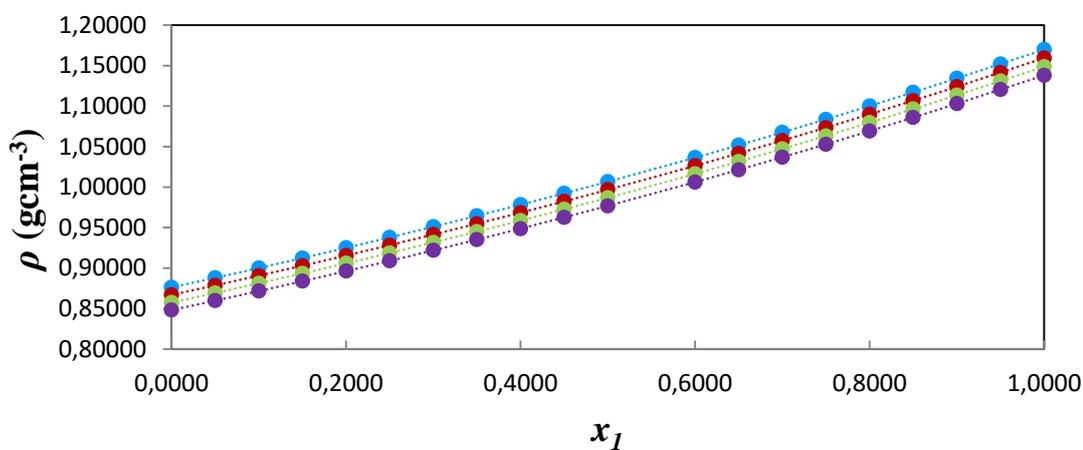


Figure IV.4 : Densité, ρ , pour les mélanges binaires de furfural (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

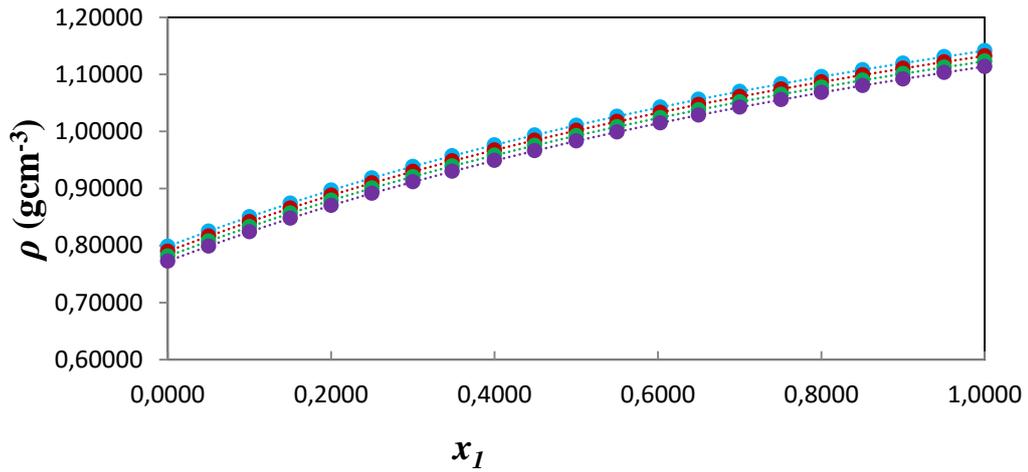


Figure IV.5 : Densité, ρ , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

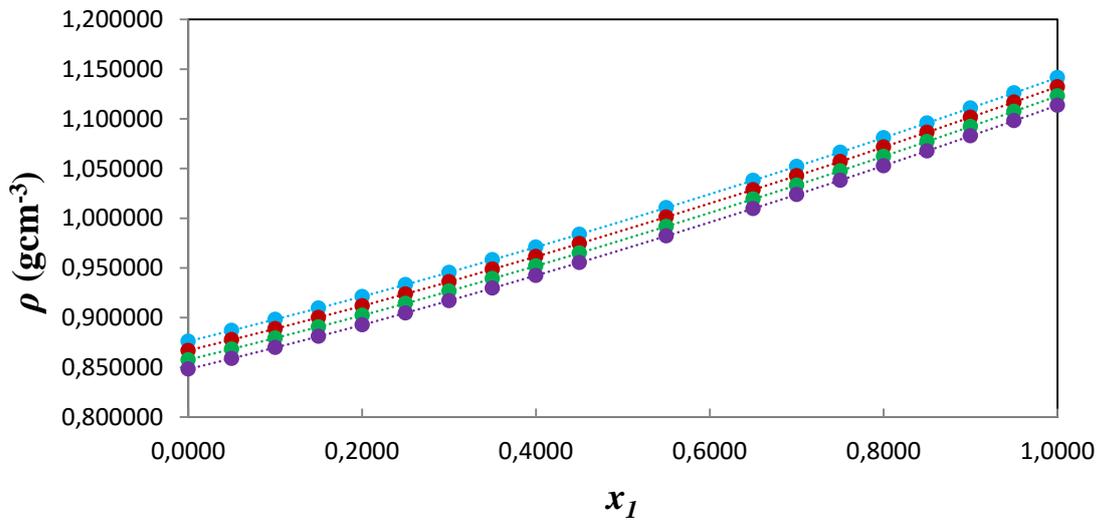


Figure IV.6 : Densité, ρ , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

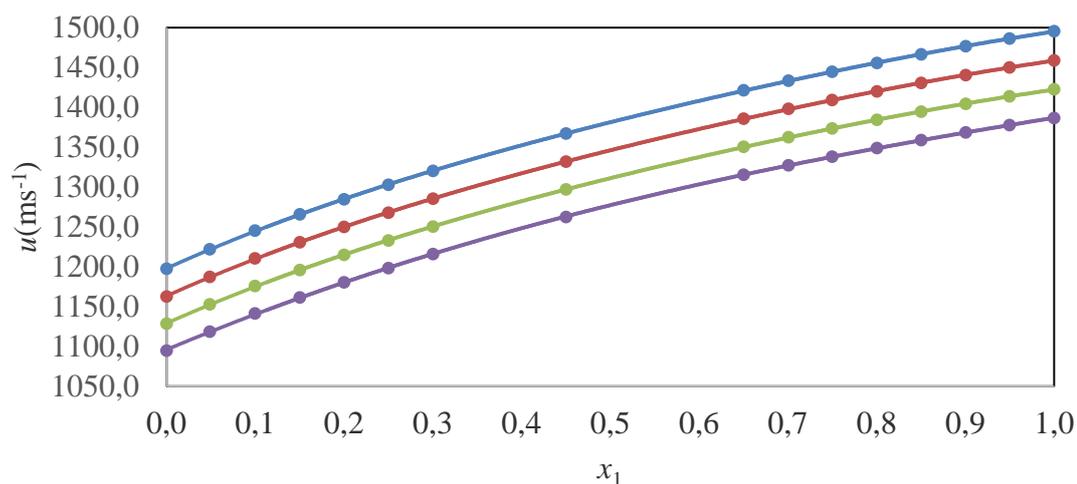


Figure IV.7 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire : furfural (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

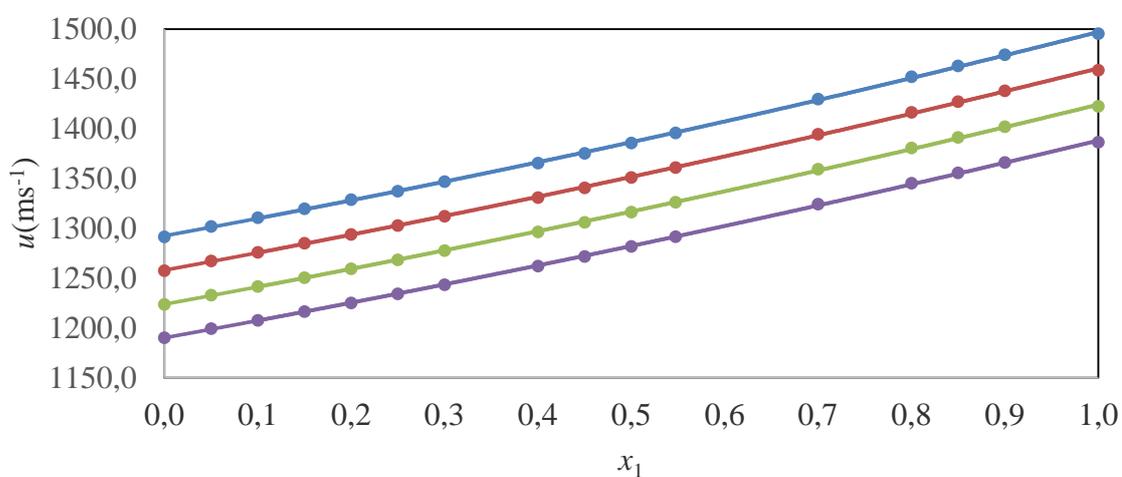


Figure IV.8 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire : furfural (1) + 1-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

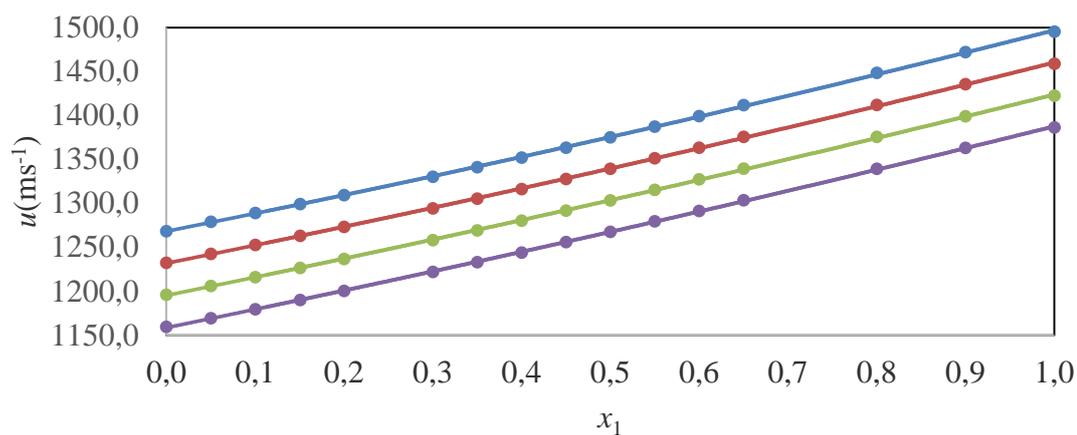


Figure IV.9 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire : furfural (1) + 2-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

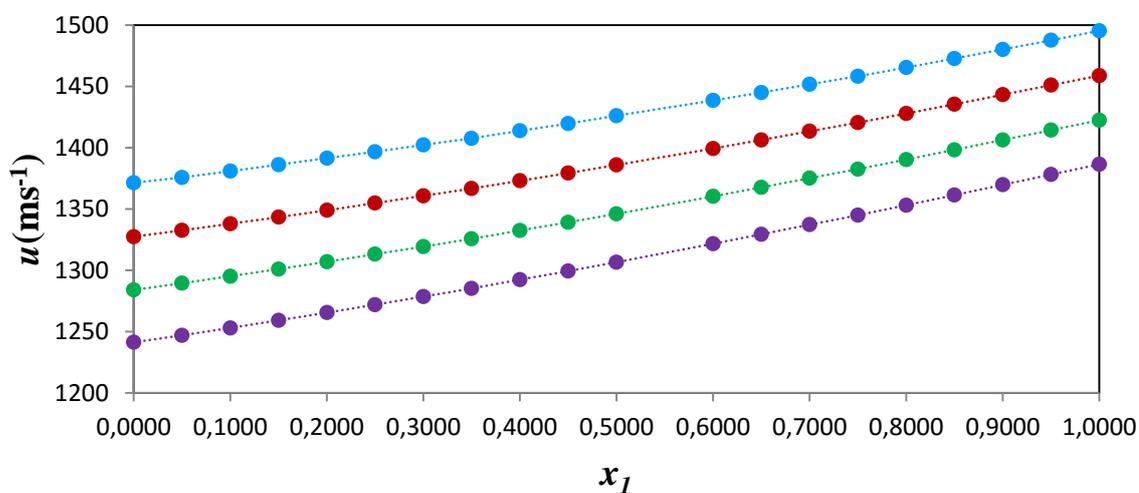


Figure IV.10 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire : furfural (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

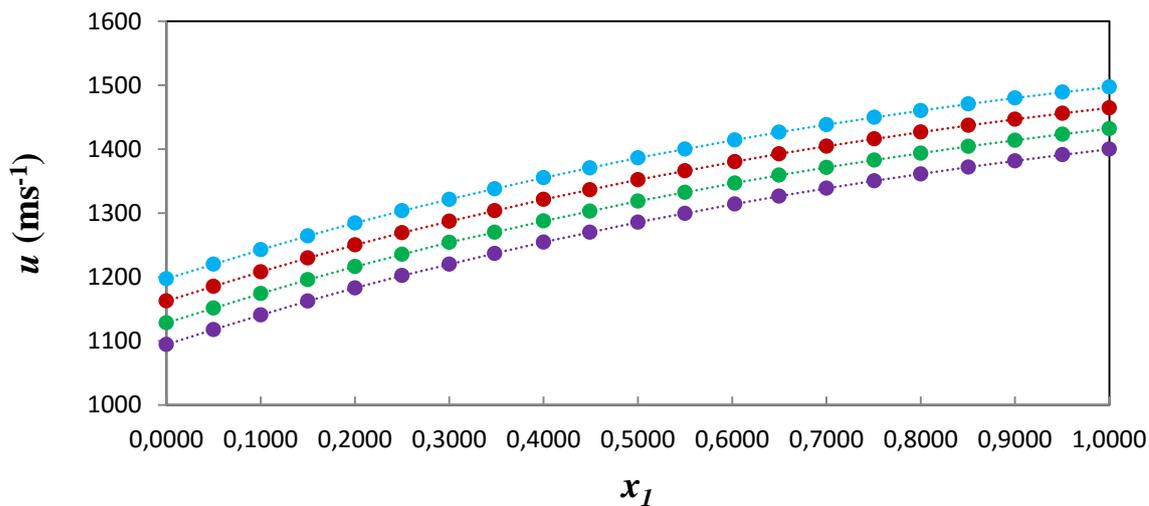


Figure IV.11 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire de l'alcool furfurylique à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

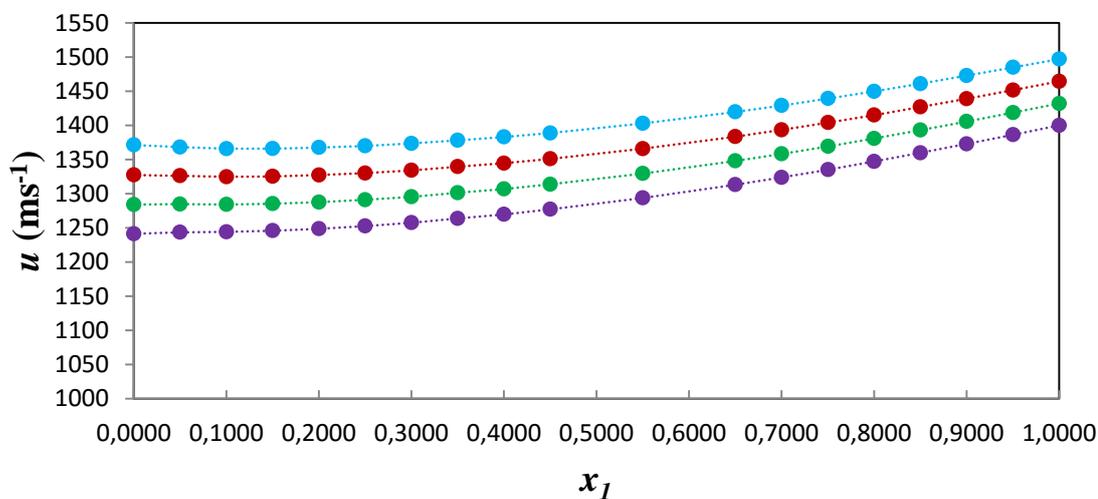


Figure IV.12 : Vitesse du son, u , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire de l'alcool furfurylique à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

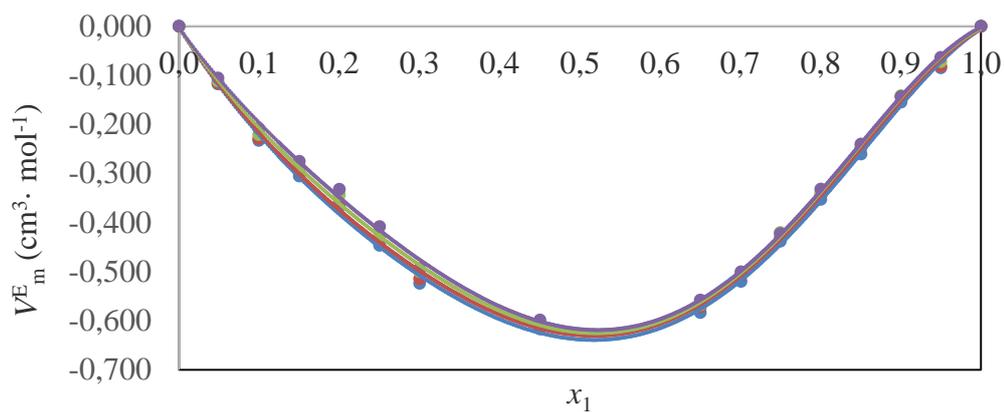


Figure IV.13 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire : furfural (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●).

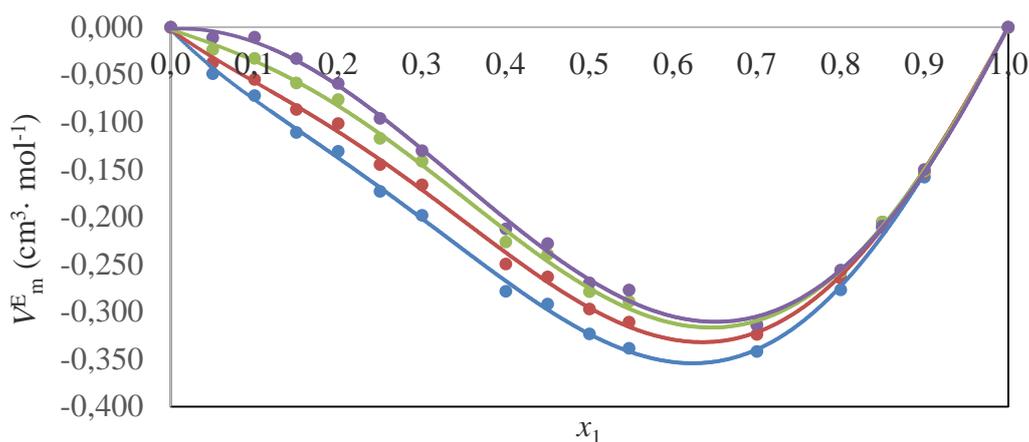


Figure IV.14 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire : furfural (1) + 1-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

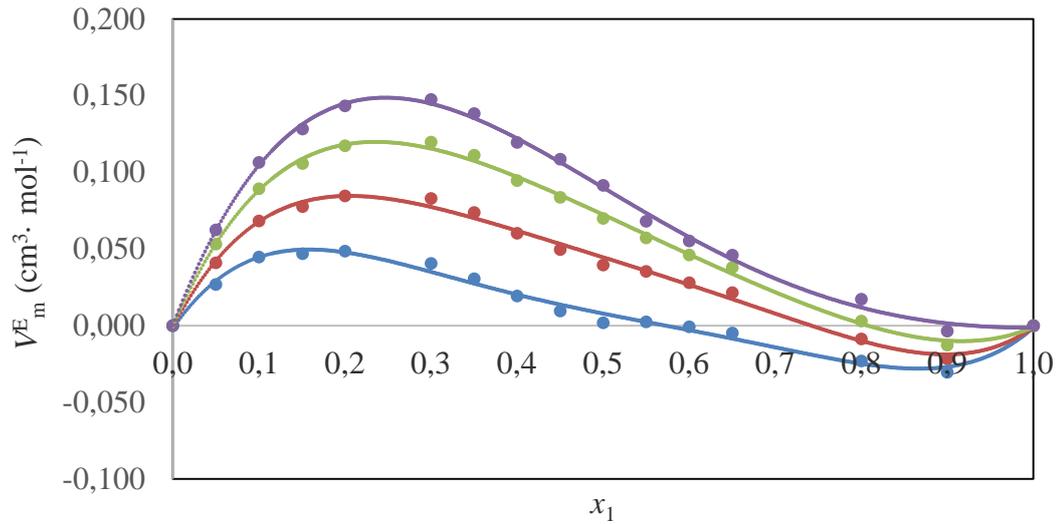


Figure IV.15 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire : furfural (1) + 2-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

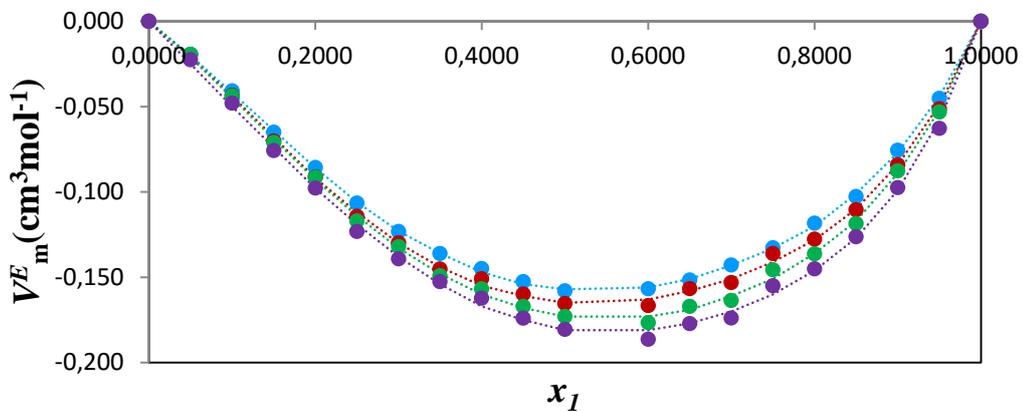


Figure IV.16 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire : furfural(1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

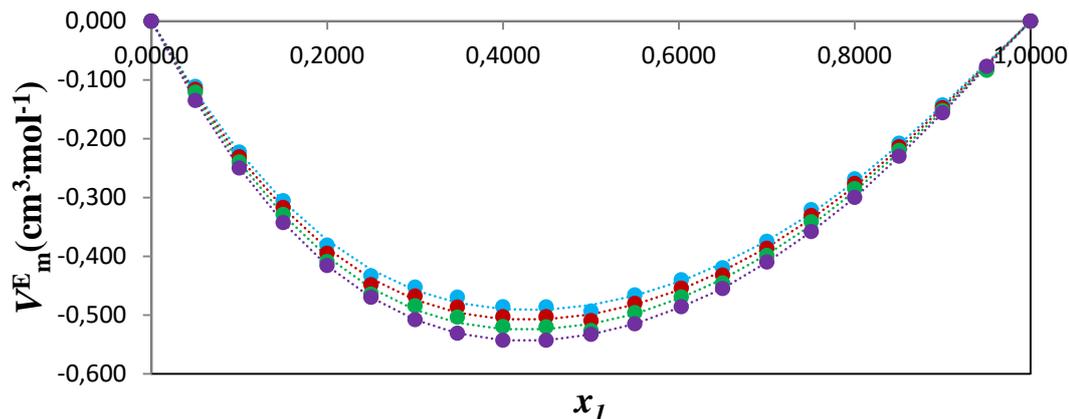


Figure IV.17 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire de l'alcool furfurylique à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

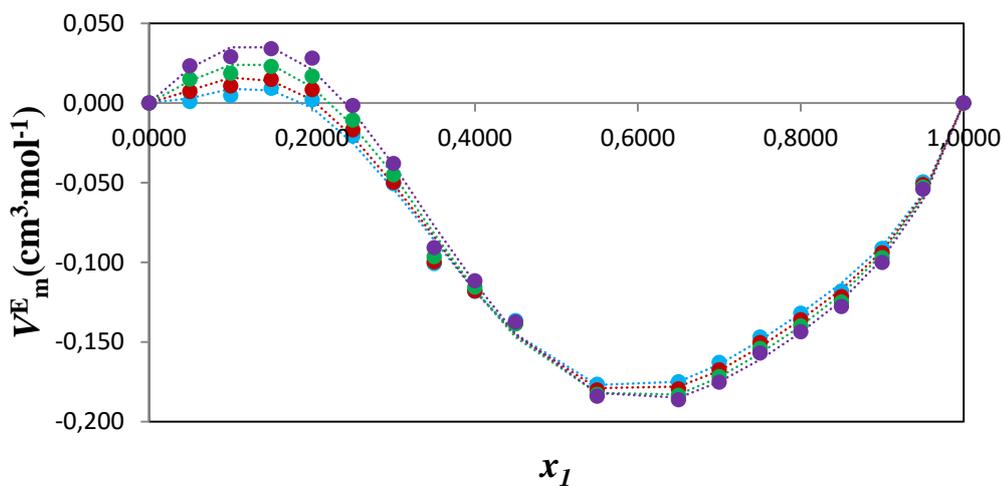


Figure IV.18 : Volume molaire d'excès, V_m^E , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire de l'alcool furfurylique à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

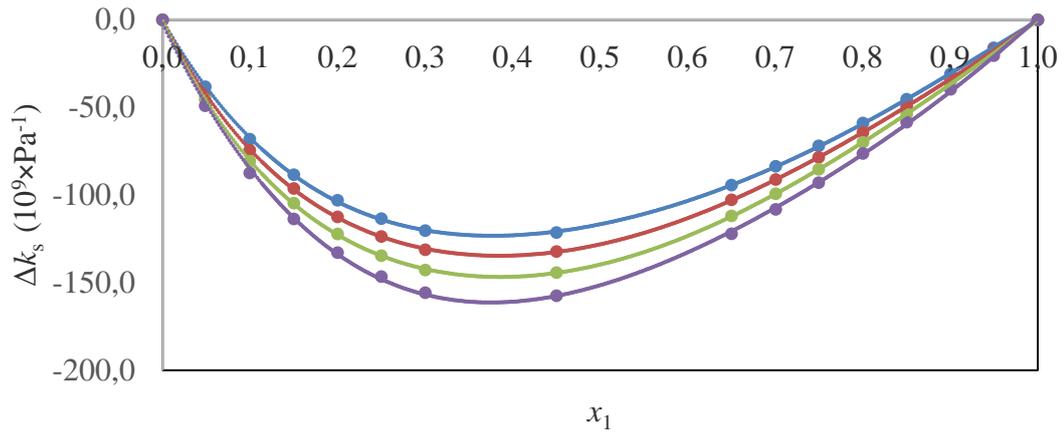


Figure IV.19: Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire : furfural (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

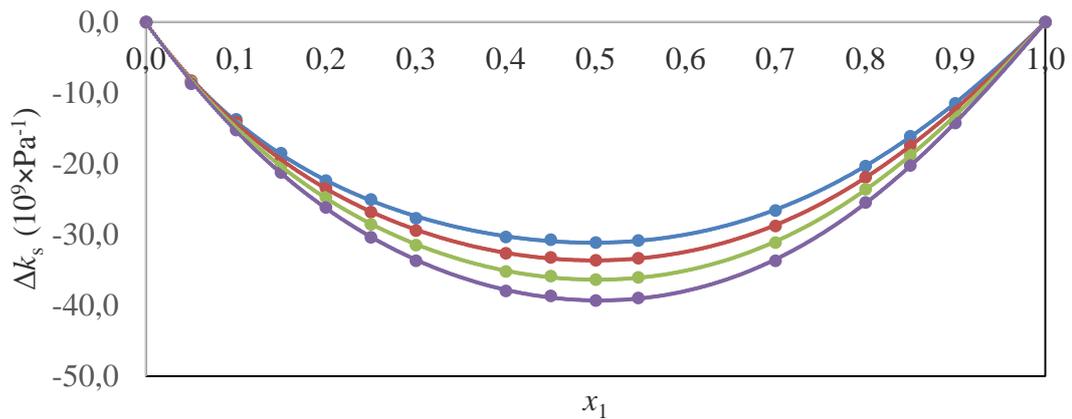


Figure IV.20: Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire : furfural (1) + 1-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

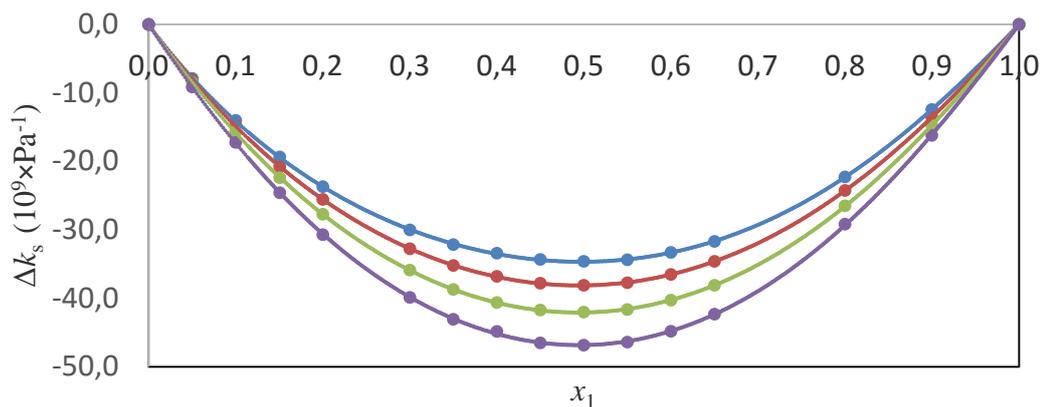


Figure IV.21 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire : furfural (1) + 2-butanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

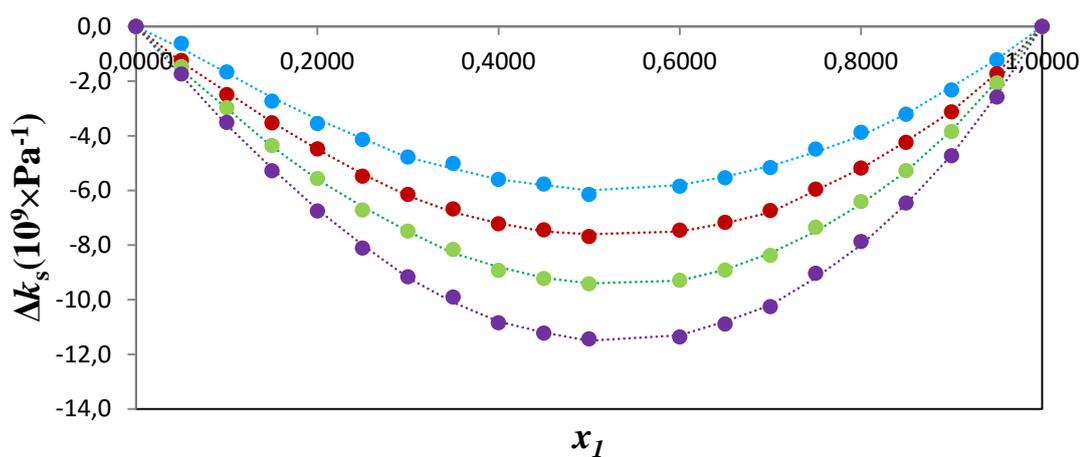


Figure IV.22 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire : furfural (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire du furfural à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

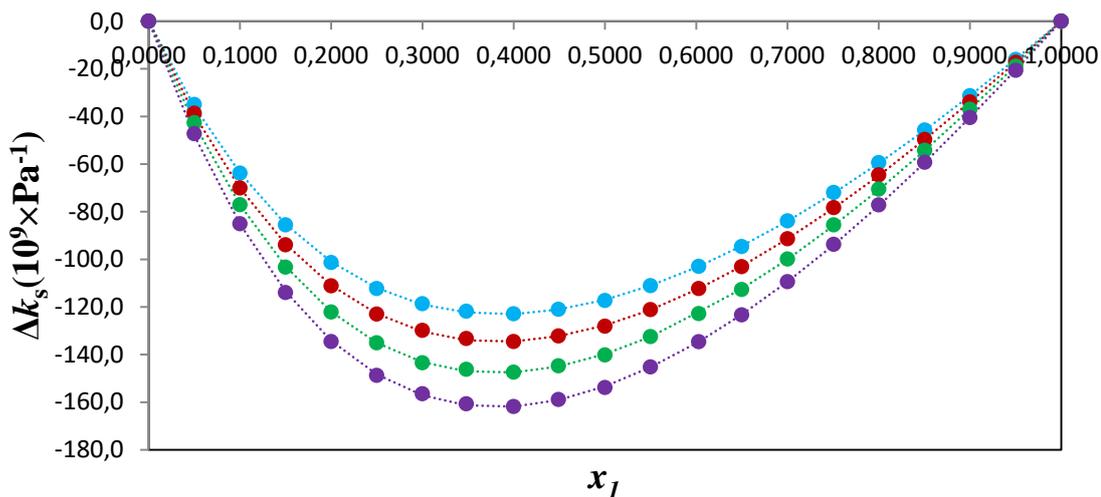


Figure IV.23 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + éthanol (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire de l'alcool furfurylique à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

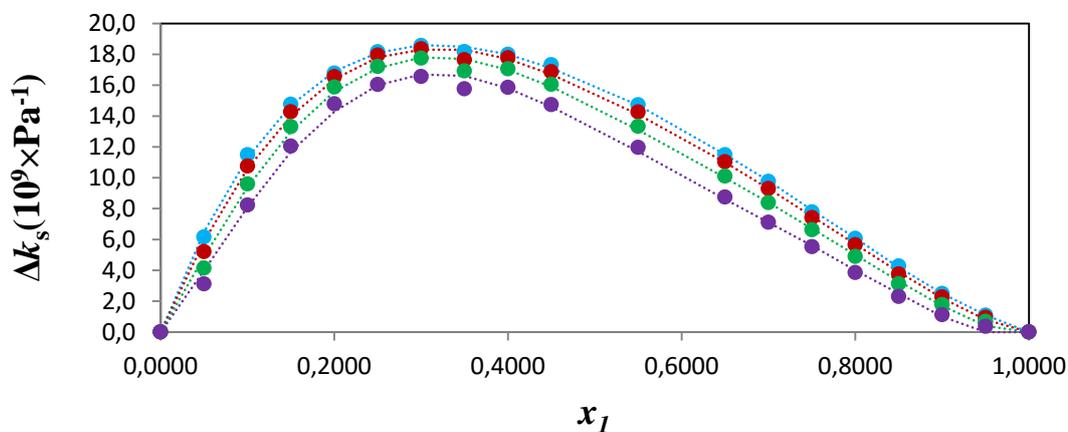


Figure IV.24 : Déviation de compressibilité isentropique, Δk_s , pour le mélange binaire : alcool furfurylique (1) + toluène (2) en fonction de la composition exprimée en fraction molaire de l'alcool furfurylique à 283.15K (●), 293.15K (●), 303.15K (●) et 313.15K (●). Les lignes en pointillé représentent les courbes d'ajustement en utilisant l'équation de Redlich-Kister.

Références bibliographiques

- Baccaredda M., Pino P., La Velocita degli Ultrasuoni in Alcuni Composti Carbonilici e Carbossilici, *Gazz. Chim. Ital.* 81 (1951) 205-211.
- Bahadur I., Deenadayalu N., Tywabi Z., Sen S., Hofman T., Volumetric properties of ternary (IL+ 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol+ ethyl acetate) systems and binary (IL+ 2-propanol or 1-butanol or 2-butanol) and (1-butanol or 2-butanol+ ethyl acetate) systems, *J. Chem. Thermodyn.* 49 (2012) 24-38.
- Benson G. C., Handa Y. P., Ultrasonic speeds and isentropic compressibilities for (decan-1-ol + *n*-alkane) at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 13 (1981) 887-896.
- Berryman J. G., Analysis of ultrasonic velocities in hydrocarbon mixtures, *J. Acoust. Soc. Am.* 93 (1993) 2666-2668.
- Calvar N., Gomez E., Gonzalez B., Domínguez A., Experimental densities, refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes and aromatic compounds at $T = 313.15$ K, *J. Chem. Thermodynamics* 41 (2009) 939-944.
- Choudary N. V., Naidu P. R., Sound velocities and isentropic compressibilities of mixtures of 1, 2-dichloroethane with alkanols, *Chem. Scripta.* 19(2) (1982) 89-92.
- deAlmeida B. F., Waldrigui T. M., Alves T. C., deOliveira L. H, Aznar M., Experimental and calculated liquid-liquid equilibrium data for water + furfural + solvents, *Fluid Phase Equilib.* 334 (2012) 97- 105.
- Deenadayalu N., Bahadur I., Hofman T., Ternary excess molar volumes of {methyltrioctylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide + ethanol + methyl acetate, or ethyl acetate} systems at $T = (298.15, 303.15, \text{ and } 313.15)$ K, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 726-733.
- Dharmaraju G., Venkatswarlu P., Raman G. K., Ultrasonic Studies in Binary Liquid Mixtures of Associated Liquids (Cyclohexylamine + Alcohol), *Chem. Scripta.* 19 (1982) 140-142.
- Flick E. W., *Industrial solvents handbook*. 5th ed. Westwood, New Jersey, U.S.A.: Noyes Data Corporation; (1998) 340
- Forti T. J., Laesecke A., Freund M., Outcalt S., Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyser, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2013) 276-285.
- Gomez E., Gonzalez B., Calvar N., Tojo E., Dominguez A., Physical Properties of Pure 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate and Its Binary Mixtures with Ethanol and Water at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 2096-2102.
- Grolier J. P. E., Benson G. C., Picker P., Enthalpies of mixing of organic liquids measured directly as a function of composition by means of scanning dynamic flow microcalorimetry, *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 89-95.

Homer J., Cooke M. C., Molecular complexes. Part 9, Studies by a phase distribution procedure which employs nuclear magnetic resonance spectroscopy for quantitative measurements, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* 69 (1973) 1990-1994.

Kulnevich V. G., Shapiro Y. M., Soedinenii K. G., 12 (1972) 1694-1696.

Mariano A., Camacho A., Postigo M., Valen A., Artigas H., Royo F. M., Urieta J. S., Viscosities and Excess Energy of Activation for Viscous Flow for Binary Mixtures of Tetrahydrofuran with 1-Butanol, 2-Butanol and 1-Chlorobutane at 283.15, 298.15 and 313.15 K, *Braz. J. Chem. Eng.* 17 (2000) 4-7.

Naorem H., Suri S. K., Thermodynamics Studied on the Binary Liquid Mixtures Containing Furan Derivates: Furfural + Aliphatic Ketones, *J. Mol. Liq.* 50 (1991) 39-52.

Negadi L., Mokbel I., Chiali-Baba-Ahmed N., Kara. Zaitri L., Phase Equilibrium Properties of Binary Mixtures Containing 2,5-Dimethylfuran and Furfuryl Alcohol or Methyl Isobutyl Ketone at Several Temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 70 (2014) 233-238.

Nomoto O., Empirical Formula for Sound Velocity in Liquid Mixtures, *J. Phys. Soc. Jpn.* 13 (1958) 1528-1532.

Radojkovic N., Tasic A., Grojdanic D., Djordjevic B., Malic D., Excess volumes of acetone + benzene, acetone + cyclohexane, and acetone + benzene + cyclohexane at 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 349-356.

Rao M. R, Velocity of Sound in Liquids and Chemical Constitution, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 682-686.

Redlich O, Kister A. T., Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345-348.

Resa J. M., Gonzalez C., Goenaga J. M., Iglesias M., Influence of temperature on ultrasonic velocity measurements of ethanol + water + 1-propanol mixtures, *J. Therm. Anal. Calorim.* 87(1) (2007) 237-245.

Rivollet F., Etude des propriétés volumétriques (PVT) d'hydrocarbures légers (C₁-C₄), du dioxyde de carbone et de l'hydrogène sulfure-mesures par densimétrie a tube vibrant et modélisation, Thèse de doctorat, 2005.

Rodriguez A., Canosa J., Tojo J., Density, Refractive Index, and Speed of Sound of Binary Mixtures (Diethyl Carbonate + Alcohols) at Several Temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1506-1515.

Roy M. N., Ekka D., Dewan R., Physico-Chemical Studies of Some Bioactive Solutes in Pure Ethanoic Acid, *Acta Chim. Slov.* 58 (2011) 792-796.

Schroeder M. R., Pollng B. E., Manley D. B., Ethanol Densities between 50 and 20 °C, J. Chem. Eng. Data 27 (1982) 258-258.

Stephenson R. W., Winkle M.V., Modification of Relative Volatilities by Addition of Solvent, J. Chem. Eng. Data 7 (1962) 510-516.

Torres R. B., Francesconi A. Z., Volpe P. L. O., Volumetric properties of binary mixtures of acetonitrile and alcohols at different temperatures and atmospheric pressure, J. Mol. Liq. 131-132 (2007) 139-44.

Wada, On the Relation between Compressibility and Molal Volume of Organic Liquids, J. Phys. Soc. Jpn. 4 (1949) 280-283.

Wilson W., Bradley. D, Speed of Sound in Four Primary Alcohols as a Function of Temperature and Pressure, J. Acoust. Soc. Am. 36(2) (1964) 333-337.

Zafarani-Moattar M. T., Shekaari H., Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at $T = (298.15 \text{ to } 318.15) \text{ K}$, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 1029-1035.

Zeberg-Mikkelsen C.K., Lugo L., Garcia J., Fernandez J., Volumetric properties under pressure for the binary system ethanol + toluene, Fluid Phase Equilib. 235 (2005) 139-51.

Conclusion Générale

Le présent travail a permis de déterminer les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de mélanges binaires contenant des composés dérivés de la biomasse.

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse entrent dans le cadre d'un projet de recherche développé au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M) de l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen. Les résultats obtenus ont fait l'objet de quatre publications (dont deux parues) dans des journaux de spécialité de classe A.

Dans un premier temps, les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur de six systèmes binaires, à savoir: Alcool Furfurylique (1) + Ethanol (2), Alcool Furfurylique (1) + Toluène (2), Alcool Furfurylique (1) + Eau (2), Furfural (1) + Ethanol (2), Furfural (1) + 2-Butanol (2), et Furfural (1) + Toluène (2) ont été déterminés à plusieurs températures en utilisant trois appareils statiques originaux. Cette étude expérimentale a permis de déduire plusieurs grandeurs thermodynamiques tels que la composition de la phase vapeur, y_i , les coefficients d'activité, γ_i , et l'énergie libre d'excès, G^E .

Par ailleurs, les données expérimentales obtenues ont été utilisées afin d'estimer les paramètres d'interaction des modèles de coefficients d'activité, NRTL, UNIQUAC et Modified UNIFAC (Dortmund). L'application de ces modèles, a permis de présenter correctement les diagrammes (P-x(y)).

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la détermination expérimentale des densités et vitesses du son pour six systèmes binaires: Furfural (1) + Ethanol (2), Furfural (1) + 1-Butanol (2), Furfural (1) + 2-Butanol (2), Furfural (1) + Toluène (2), Alcool Furfurylique (1) + Ethanol (2), et Alcool Furfurylique (1) + Toluène (2) à $T = (283.15, 293.15, 303.15 \text{ et } 313.15) \text{ K}$ et à $P = 0,1 \text{ MPa}$.

Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer les volumes molaires d'excès, la compressibilité isentropique, et la déviation de la compressibilité isentropique, respectivement, sur toute la gamme de composition et pour chaque température étudiée. L'équation polynomiale Redlich-Kister a été utilisée pour corrélérer le volume molaire d'excès et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange de la vitesse du son ont été appliquées aux données expérimentales (Wada, Rao, Nomoto et Berryman).

Une bonne description pour tous les systèmes étudiés a été observée. Le signe et la grandeur de ces propriétés ont été interprétés en termes d'interactions moléculaires entre les molécules de ces mélanges.

Ces travaux de recherches seront complétés, à l'avenir, par la détermination, d'une part, des propriétés calorimétriques (enthalpie d'excès de mélange, capacité calorifique,...) et thermophysiques (indice de réfraction, viscosité,..), et d'autre part, par la modélisation des propriétés thermodynamiques et thermophysiques à l'aide des équations d'état (PC-SAFT,) et du modèle COSMO-RS qui nécessitent plusieurs types de paramètres afin de modéliser les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de ces systèmes qui ont un intérêt dans le domaine industriel et environnemental.

Résumé

Le présent travail constitue une contribution à un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de mélanges binaires contenant des composés dérivés de la biomasse (furfural et alcool furfurylique).

Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide de trois appareils statiques originaux à différentes températures. La méthode de Barker a été utilisée pour déterminer les propriétés d'excès et les coefficients d'activité des constituants.

Les données expérimentales obtenues ont été utilisées pour estimer les paramètres d'interaction des méthodes de coefficients d'activité NRTL, UNIQUAC. Le modèle de contribution de groupes Modified UNIFAC (Do) a été appliqué pour modéliser les digrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires étudiés.

Pour les mêmes systèmes binaires, les densités et vitesses du son ont été mesurées à quatre températures. Les résultats obtenus ont été utilisés pour calculer les volumes d'excès, la compressibilité isentropique et la déviation de la compressibilité isentropique. Quatre règles de mélange (Wada, Rao, Nomoto, Berryman) ont été appliquées aux données expérimentales de la vitesse du son.

Mots clés : Biomasse, Equilibre liquide-vapeur, NRTL, UNIQUAC, Modified UNIFAC (Do), propriétés thermophysiques.

Abstract

This work is a contribution to a research program concerning on the investigation of thermodynamic and thermophysical properties of binary mixtures containing compounds derived from biomass (furfural or furfuryl alcohol).

The (T,P,x) data were obtained using three original static devices at different temperatures. The Barker method was used to derive the thermodynamic properties such as vapor composition, activity coefficients and excess Gibbs energies.

The experimental data were used to estimate the interaction parameters using NRTL, and UNIQUAC activity coefficient model; The Modified UNIFAC (Do) group contribution method has been used to correlate the VLE phase diagrams of the investigated binary mixtures.

Additionally, the densities and sound velocities for the same binary systems have been measured at for temperatures. These results were used to calculate the excess molar volumes, isentropic compressibility, and deviation in isentropic compressibility. Four mixing rules (Wada, Rao, Nomoto, Berryman) have been also applied to the experimental sound velocity

Keywords: Biomass, liquid-vapor equilibria, NRTL, UNIQUAC, Modified UNIFAC (Do), thermophysical properties.

ملخص

العمل الحالي هو مساهمة في برنامج بحث حول الخواص الحرارية و الفيزيولوجية لخلائط تحتوي على مركبات مشتقة .

من الكتلة الحيوية (Furfural, alcool furfurylique)

أجريت القياسات (T-P-x) باستخدام ثلاث أجهزة ثابتة أصلية عند درجات حرارة مختلفة.

تم استخدام طريقة باركر لتحديد خواص الزيادة ومعاملات نشاط المكونات.

استخدمت المعطيات التجريبية التي تم الحصول عليها لتقدير معاملات التفاعل لنماذج NRTL, UNIQUAC.

لتعديل توازنات سائل - بخار المدروسة.

تم تطبيق نموذج Modified UNIFAC (Do) لأجل نفس الخلائط

الثنائية المدروسة، تم قياس الكثافة و سرعة الصوت. استخدمت النتائج المتحصل عليها لحساب كمية الحجم الزائدة، الإنضغاطية، و الانحراف

في الإنضغاطية. طبقت أربع قواعد للخلائط على المعطيات التجريبية لسرعة الصوت

(Wada, Rao, Nomoto, Berryman)

كلمات مفتاحية: كتلة حيوية، توازنات سائل - بخار، NRTL, UNIQUAC, Mo UNIFAC (Do)، خواص فيزيولوجية.