



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie théorique et computationnelle

Par :

**M<sup>elle</sup> Hidaoui Zineb Nour el Houda**

Sur le thème

---

## **Modélisation des Propriétés Thermodynamiques et Thermo physiques des Ethers de Glycol et leurs Mélanges**

---

Soutenu publiquement le 22. Juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme Ayad Amel	MCB	Université de Tlemcen	Présidente
Mme Belabbaci Aouicha	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme Baba Ahmed Nouria	MCB	Université de Tlemcen	Encadrante

# *Remerciement*

**En** préambule à ce mémoire nous remercions ALLAH qui nous a aidé et nous a donné la patience et le courage durant ces longues années d'études.

**Ces** remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la Faculté des sciences de Tlemcen, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.

**Je** tiens à remercier le Pr **L. Negadi**, Directrice du Laboratoire Thermodynamique Appliqués et de Modélisation Moléculaire (**LATA2M**) d'avoir mis à ma disposition l'outil de modélisation le « Logiciel Similus ».

**J'**adresse de grands remerciements à mon encadrante Dr **Nouria Baba Ahmed** pour ces précieux conseils, ces remarques constructives, sa patience et pour tout le temps qu'elle m'a consacrée du début à la fin de ce travail.

**Je** tiens à remercier le Dr **Amel Ayad** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

**Je** voudrais également remercier le Dr **Aouicha Belabbaci** d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

**J'**exprime toute ma reconnaissance aux membres de l'**équipe de formation** qui m'ont ouvert la porte pour cette spécialité (Chimie Théorique et Computationnelle). Je les remercie également pour leur compréhension, veuillez trouver ici l'expression de mes profonds respects.

**Je** remercie chaleureusement mes parents, qui ont été toujours à mes côtés, pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

**Enfin**, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui nous ont toujours encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

**Merci à tous et à toutes**

## *Dédicaces*

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance.

Je dédie ce mémoire à :

À mes très **chers parents** pour tous leurs sacrifices, leur soutien, leur prière tous au long de mes études et qu'ils ne cessent de me donner avec amour, le nécessaire pour que je puisse arriver à ce que je suis aujourd'hui. Que dieux les protègent et que la réussite soit toujours à ma portée pour que je puisse les combler de bonheur.

Mes chères sœurs : **Meriem, Fatiha, Assia, Sara**

Mes chers frères : **Mohamed, Yacine.**

À mes chers amis : **Hasnaoui Wael, Berro Anwaar**, que je considère comme une deuxième famille.

A toute ma famille, à tous mes amis et toute la promotion de chimie théorique et computationnelle.

# *Sommaire*

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

## **Partie Théorique**

I. Introduction .....	3
II. Généralité.....	4
II..1. Qu'qu' un éther de glycol ?.....	8
II..2. Synthèse des éthers de glycol.....	8
II..2.1.Les esters monoalkylé.....	8
II..2.2. Les glymes.....	9
II..2.3.les éthers esters.....	9
II..3. Propriétés physico-chimique.....	9
II..4. Utilisation des éthers de glycol.....	10
II..4.1. Les peintures, encres, vernis et diluant.....	10
II..4.2. Les cosmétiques.....	10
II..4.3. Fabrication des éthers de glycol et leurs évolutions dans le marché.....	12
II.5. Toxicocinétique et métabolisme.....	13
II.5.1. Métabolisme.....	13
II.5.2. Toxicocinétique.....	15
III. Densité.....	16
IV. Equilibre liquide vapeur des systèmes binaire.....	17
IV.1. Les équations d'état.....	17
• L'équation de Van Der Waals.....	18

## Introduction Générale

• L'équation d'état de Redlich-Kwong (1949) .....	18
• L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong(1972).....	18
• L'équation d'état de Peng-Robinson (1976).....	19
• L'équation d'état PSRK.....	19
V. Modèle de coefficients d'activités.....	20
V.1. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids).....	20
V.2. Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical).....	22
V.3. Modèle UNIFAC original.....	23
V.4. Modèle UNFAC modifiée (Dortmund).....	24
VI. Conclusion.....	25
Référence.....	26

## Partie modélisation

I. Introduction .....	29
II. Initiation au logiciel simulis (prosim).....	30
III. Résultat de la modélisation.....	33
III.1. Modélisation de la masse volumique.....	34
III.1.1. Système 22EEE/alcool.....	34
III.1.2. Système 2EE/alcool.....	37
III.1.3. Système DME/alcools.....	39
III.1.4. Système 22MEE/alcool.....	41
• Modélisation à l'aide des équations VTPR, SRK et PR.....	42
III.1.5. Discussions.....	44
III.2. Modélisation des équilibres liquide-vapeur (ELV).....	45
III.2.1. Représentation graphique de la modélisation des ELV des différents systèmes.....	46
III.2.2. Discussions.....	52

## **Introduction Générale**

IV. Conclusion.....53

Référence.....54

**Conclusion générale.....55**

# Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> : numéro de « CAS » de certains éthers de glycol.....	7
<b>Tableau III.1</b> : tableau récapitulatif des produits étudiés.....	35
<b>Tableau III.2</b> : valeur du SSQ pour les différentes masses molaires.....	44
<b>Tableau III.3</b> : tableau récapitulatif des produits .....	45
<b>Tableau III.4</b> : Découpage des molécules des systèmes binaires étudiés.....	46
<b>Tableau III.5</b> : valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Propan-1-ol (2)].....	47
<b>Tableau III.6</b> : les paramètres d'interactions pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Propan-1-ol (2)].....	47
<b>Tableau III.7</b> : valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Propan-2-ol (2)].....	48
<b>Tableau III.8</b> : les paramètres d'interactions pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Propan-2-ol (2)].....	49
<b>Tableau III.9</b> : valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Butan-1-ol (2)].....	50
<b>Tableau III.10</b> : les paramètres d'interactions pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Butan-1-ol (2)].....	50
<b>Tableau III.11</b> : valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Butan-2-ol (2)].....	52
<b>Tableau III.12</b> : les paramètres d'interactions pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Butan-2-ol (2)].....	52

# Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : les produits fabriqués à partir des éthers de glycol.....	11
<b>Figure I.2</b> : la consommation des éthers de glycol série « E »et « P » dans le monde.....	13
<b>Figure III.1</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Propan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	35
<b>Figure III.2</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Prop-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	35
<b>Figure III.3</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Butan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	36
<b>Figure III.4</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Butan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	36
<b>Figure III.5</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) +Propan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆, 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	37
<b>Figure III.6</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) +Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	37
<b>Figure III.7</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) +Butan -2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	38
<b>Figure III.8</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) + Méthanol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	38
<b>Figure III.9</b> : : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) + Méthanol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	39
<b>Figure III.10</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Propan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	39
<b>Figure III.11</b> : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	40

<b>Figure III.12:</b> Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Butan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆ ; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	40
<b>Figure III.13:</b> Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Méthanol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆ ; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; et 323.15 K ■ .....	41
<b>Figure III.14 :</b> Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22MEE (1) + Butan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆ ; 298.15 K ▲ ; 303.15 K ● .....	42
<b>Figure III.15 :</b> Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle VTPR du système 22EEE (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆ ; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; 323.15 K ■ .....	42
<b>Figure III.16 :</b> Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle SRK du système 22EEE (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆ ; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; 323.15 K ■ .....	43
<b>Figure III.17 :</b> Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PR du système 22EEE (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K ◆ ; 303.15 K ▲ ; 313.15 K ● ; 323.15 K ■ .....	46
<b>Figure III.18 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Propan-1-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ : 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ .....	47
<b>Figure III.19 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Propan-1-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K ◆ ; 333.15K ▲ ; 343.15K ● ; 353.15K ■ ; et 363.15K ◆ .....	48
<b>Figure III.20 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Propan-2-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ : 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ .....	48
<b>Figure III.21 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Propan-2-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K ◆ ; 333.15K ▲ ; 343.15K ● ; 353.15K ■ ; et 363.15K ◆ .....	49
<b>Figure III.22 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Butan-1-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ : 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ .....	50
<b>Figure III.23 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Butan-1-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K ◆ ; 333.15K ▲ ; 343.15K ● ; 353.15K ■ et 363.15K ◆ .....	51
<b>Figure III.24 :</b> Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Butan-2-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ : 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ .....	51

# **Introduction**

## **Générale**

# Introduction Générale

---

Connaître la chimie thermodynamique des mélanges liquides est l'un des outils les plus puissants qui aident à aborder l'étude de la force entre les molécules, leur nature et leur force, et il offre également la possibilité d'utiliser le développement de modèles moléculaires qui décrivent ces propriétés thermodynamiques (densité, viscosité, vitesse du son...etc.), Elle nous permet d'étudier les interactions dans ces mélanges.

Nous nous appuyons largement sur la chimie théorique et appliquée sur l'étude des mélanges binaires et ternaires, ce qui nous permet de connaître les propriétés physiques nécessaires aux solvants pour améliorer les procédés industriels de nombreux domaines et procédés industriels nous permettent de connaître le degré de pureté des produits, facilitant ainsi le processus de fabrication.

Le but de ce travail est de modéliser les propriétés thermo physiques et thermodynamique du mélange des éthers de glycol avec l'alcool et avec les alcanes et de comparer l'équilibre - liquide - vapeur pour connaître l'étendue de la liaison des mélanges liquides. Le mémoire a été présenté en deux parties :

**La première partie** vise à donner :

- Une information générale sur les éthers de glycol et leurs propriétés physico-chimiques et leur association avec les solutions alcooliques.
- Une explication de leur importance dans divers domaines industriels (fabrication des colles, la médecine, les produits cosmétiques ...).
- Montrer la différence de toxicité d'un composant à l'autre.

Il nous a semblé judicieux de discuter dans cette partie des caractéristiques des éthers de glycol et les propriétés thermo physiques (densité), et nous avons également donné les différents équilibres liquide-vapeur, ainsi que toutes les équations d'état nécessaire pour effectuer les calculs.

La modélisation est un outil pouvant être utilisé pour orienter des vérifications expérimentales avant la construction effective d'une unité de production, pour cela il est très important d'avoir des méthodes convenables pour estimer les grandeurs thermodynamiques dans des conditions inaccessibles expérimentalement ou tout simplement pour pallier aux manques de données. (*Sahraoui,2018*)

Nous avons utilisé la modélisation dans cette étude et pour effectuer cette modélisation nous avons utilisé les modèles de coefficients d'activités suivants pour modéliser les équilibres liquide-vapeur :

- NRTL
- UNIQUAC
- UNIFAC modifié (Do)

Et pour la modélisation d'une propriété thermo physique telle que la masse volumique on a utilisé les équations d'état suivants :

- PR
- SRK

## Introduction Générale

---

- PSRK
- VTPR

**La deuxième partie** est consacrée à une initiation à l'utilisation du logiciel (Simulis, Prosim) au niveau de ce laboratoire et utilisé dans le cadre cette modélisation.

A la présentation des résultats de la modélisation de la masse volumique pour les systèmes contenant (22EEE, 2EE, 22MEE, DME) dans des solvants alcooliques. Nous représenterons aussi des résultats de la modélisation des isothermes d'équilibres liquide-vapeur des quatre systèmes binaires en utilisant les trois modèles (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC).

# **Partie**

# **Théorique**

### I. Introduction :

**L**es composés oxygénés en particulier les éthers et les alcools occupent une place importante dans l'industrie chimique et la recherche scientifique.

Dans ce chapitre il s'agit d'une présentation générale et complète de l'histoire des éthers de glycol, de leur nature et de leur composition, et nous expliquerons en détail que les éthers de glycol sont divisés en deux séries avec une explication de chaque série de quoi il se compose, dans quelles industries il entre et comment plusieurs produits sont fabriqués à travers lui.

Nous discuterons de certaines des propriétés physiques et chimiques des éthers de glycol avec une explication de chaque propriété. Nous y mentionnons également l'équilibre entre le liquide et la vapeur et quelles sont les équations d'état qui nous aident à comprendre cet équilibre et comment il est obtenu. À travers celui-ci, nous expliquons la modélisation et quels sont les modèles que nous pouvons utiliser dans le cadre de notre travail.

### II. Généralités :

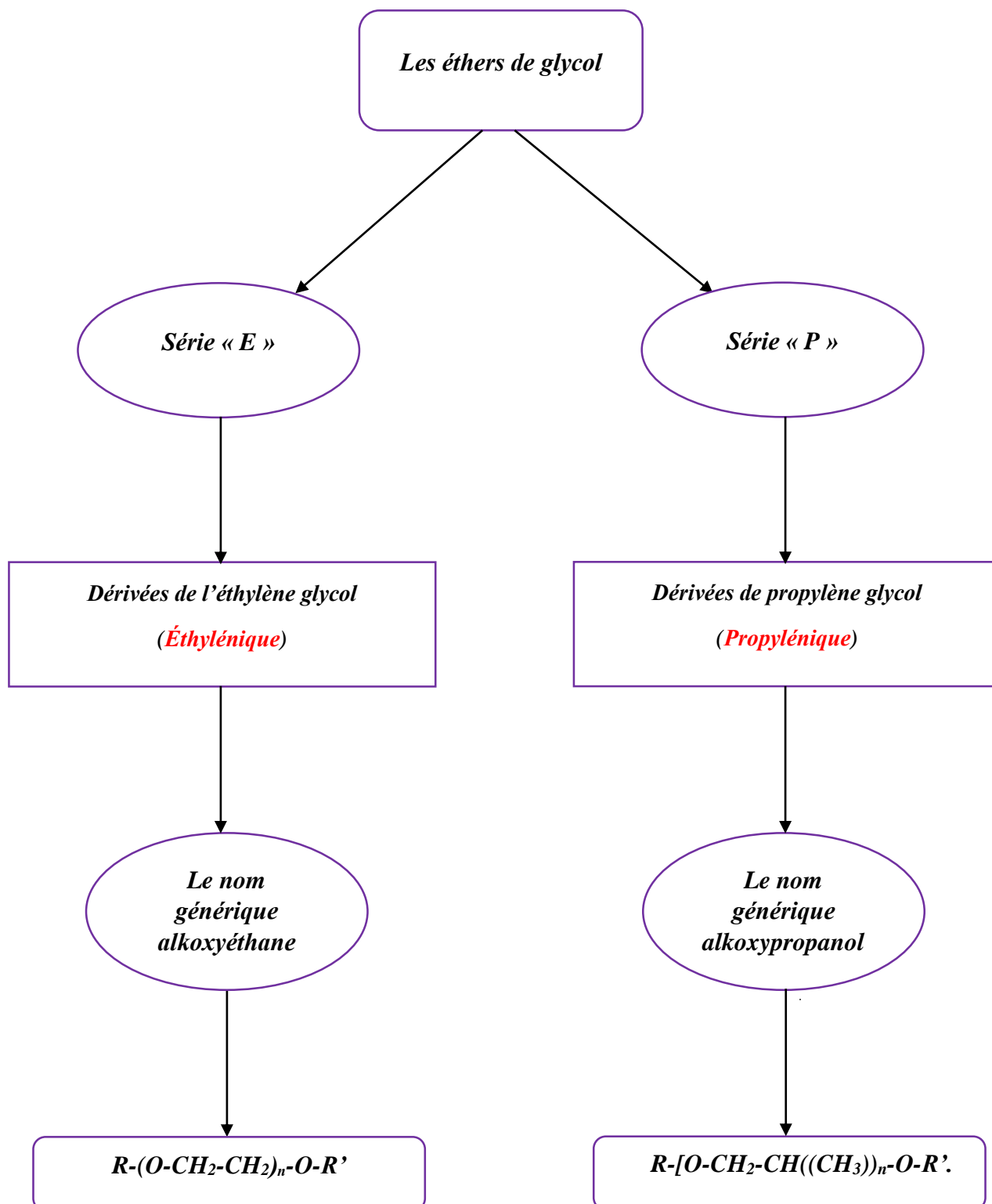
Les éthers de glycol sont de grands groupes de solvants organiques couramment utilisés à partir desquels 80 solvants oxygénés sont produits. Ces solvants après fabrication sont destinés à remplacer les produits à base de solvants aromatiques, et les éthers de glycol sont constitués d'un mélange d'oxyde d'éthylène ou de propylène et d'alcool. Le choix des alcools outre le fait que de nombreux groupements oxydes peuvent être présents conduit à un large nombre de combinaisons, Ces combinaisons créent Différentes familles d'éthers de glycol et les réactions successives avec le même alcool et le même oxyde créent des mono-, di- ou tri-glycol éthers. Cela explique pourquoi il existe plus de 80 types différents d'éthers de glycol, même si tous ne présentent pas d'intérêt commercial. Les cycles de production avec alcool et oxyde conduisent à de multiples réactions. Ainsi, une famille d'éthers de glycol est spontanément produite ; Il n'est pas possible d'en produire un seul en série sans les produire tous. Les éthers de glycol sont produits en faisant réagir ensemble un oxyde et un alcool à une certaine pression et température et en présence d'un catalyseur.

Historiquement, les solvants étaient davantage sélectionnés pour leurs propriétés techniques avec une attention limitée à leurs effets sur la santé ou l'environnement, en supposant que ceux-ci étaient connus. Une prise de conscience accrue de l'importance de ces derniers, ainsi qu'une connaissance accrue de l'impact sanitaire et environnemental des solvants ont modifié les critères de sélection des solvants. De nombreux produits de consommation sont passés des technologies à base de solvants aux technologies à base d'eau qui nécessitent encore souvent un solvant fonctionnel capable de coupler l'eau et les composés organiques, tels que les huiles. Les éthers de glycol offrent cette capacité en raison de leur structure amphiphile ; une extrémité se lie à l'eau, la partie hydrophile, et une extrémité se lie aux huiles, la partie lipophile, Le début de leur utilisation se situe à partir de 1930, et ceci en raison de leurs propriétés amphiphiles, mais n'ont été largement utilisés que depuis les années 1970. Ils sont principalement utilisés dans les revêtements de surface, en particulier les formulations à base d'eau où seule une petite quantité est nécessaire pour obtenir les effets souhaités. Ils sont biodégradables, moins volatils et moins inflammables que les solvants traditionnels. **(P. de Ketttenis,2020).**

Chaque éther de glycol représente une molécule différente et a donc des propriétés techniques, des performances et une toxicité différente.

## Partie théorique

À cet effet, les éthers de glycol ont été divisés en deux série (groupes) comme le montre l'organigramme suivant :



Organigramme des séries des éthers de glycol

## Partie théorique

Chaque série comporte deux types de composés : des éthers et des éthers-esters, et un radical « R » Dans les deux cas (de nom général alkoxy) correspond aux radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle ou hexyle. Historiquement les éthers glycols de la série « E » sont les plus utilisés dans l'industrie chimique (il est à la source de la plupart de polymères et de matières plastiques). Mais depuis que certains d'entre eux ont été classés comme reprotoxiques, et On entend par là que certains des éthers de glycol et de ces dérivées induisent des effets génotoxique ( comme EGEE,EGME) et en remarque aussi que l'éther de glycol ( EGBE) présente des potentialités cancérigène chez l'animal ; pour cette raison, leur production a été limitée sur le marché, et les industriels ont remplacés les dérivées d'éthylène par des éthers de glycol de la série du propylène car ils sont moins toxiques. La plupart des dérivées de propylène n'ont pas d'effets toxiques sauf l'isomère 1PG2ME que l'on sait être métabolite en aldéhyde ou acide comme les dérivées de l'éthylène. (**J. Etiemble,2003**)

Les éthers de glycol possèdent de nombreuses dénominations, plusieurs nomenclatures peuvent être utilisées dans la littérature scientifique pour désigner un même produit, leur nomenclature la plus utilisée dérive du nom anglais.

Par exemple :

Nomenclature selon la « IUPAC »	Nomenclature usuelle
2-éthoxyéthanol	« 2EE »
2(2-méthoxyéthoxy) éthanol	« 2MEE »
L'éthylène glycol méthyl éther	« EGME »
Éthylène glycol monophényl éther	« EGPhE »

**Remarque :** afin d'éviter toute confusion, il est indispensable de préciser le numéro de « CAS » (Chemical Abstract Service) de la substance considérée (Tableau 1).

Une quarantaine de dérivés appartenant à la famille des éthers de glycol sont aujourd'hui présents sur le marché, ils font partie classiquement dans tout produit dit " à l'eau" du fait de leur capacité à solubiliser des produits organiques dans des matrices aqueuses. A l'heure actuelle, plus de la moitié des éthers de glycol commercialisés en France sont destinés à la fabrication de peintures, encres, vernis et colles. (**N. Simunat,2005**). En raison des nombreux risques que ces produits peuvent engendrer pour l'océan en générale et pour la santé humaine

## Partie théorique

en particulier, des actions réglementaires successives ont conduit à l'interdiction de certains produits considérés comme les plus dangereux et nocifs pour l'homme (EGEE et leurs acétates...). Des mesures d'évaluation d'autres dangers et risques sont actuellement en cours au niveau européen, ce qui laisse présager des évolutions futures prometteuses de son utilisation.

<b>Produit (substance chimique)</b>	<b>N° de CAS</b>	<b>Synonymes</b>
<b>Série « E »</b>		
2-méthoxyéthanol (EGME)	109-86-4	Méthyl glycol
2-éthoxyéthanol (EGEE)	110-80-5	Éthyle glycol
Acétate de 2-méthoxyethyl (EGMEA)	110-49-6	Acétate de méthyle glycol
Acétate de 2-éthoxyéthyl (EGEEA)	111-15-9	Acétate d'éthyle glycol
2-butoxyéthanol (EGBE)	111-76-2	Ethylène glycol isopropyle éther
<b>Série « P »</b>		
2-méthoxypropanol (1PG2ME)	1589-47-5	Ether 2-méthylque de propylène glycol
1-méthoxy-2-propanol (2PG1ME)	107-98-2	1-méthoxypropan-2-ol
1,2-diéthoxypropane (PGDEE)	10221-57-5	Propylène glycol diéthyle éther
Acétate de 2-méthoxypropyle (1PG2MEA)	70657-70-4	Acétate de propylène glycol-2-méthyl éther
1,2diméthoxy propane (PGDME)	7778-85-0	Propylène glycol diméthyle éther

**Tableau I.1** : Numéro de « CAS » de certains éthers de glycol

### II.1. Qu'est-ce qu'un éther de glycol ? :

Les éthers de glycol sont des liquides incolores, modérément volatils, à odeur agréable, légèrement étherés peu inflammables et d'une viscosité moyenne. Ils pénètrent facilement dans l'organisme, surtout par voie cutanée, car ils sont amphiphiles. Donc ils permettent de mélanger entre elles des substances non miscibles, c'est pourquoi leur usage s'est largement développé dans l'industrie.

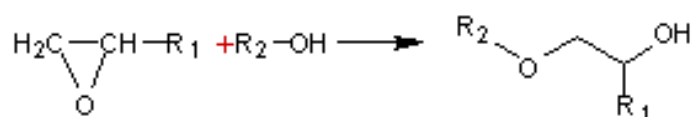
En distingue les éthers monoalkylés, les glymes et les éthers esters.

### II.2. Synthèse des éthers de glycol :

Synthèse des éthers de glycol se fait principalement par l'action d'un alcool sur l'oxyde d'éthylène ou propylène pour obtenir un éther monoalkylé.

#### II.2.1. Les éthers monoalkylé :

Dans la série « E » on obtient les éthers monoalkylé à partir d'une réaction de l'oxyde d'éthylène sur un alcool, et la réaction d'un alcool sur un propylène pour la série « P ».

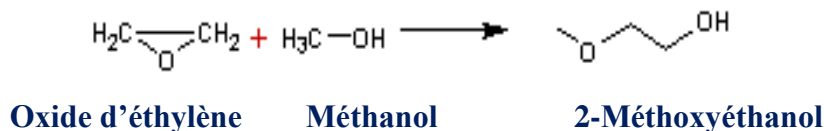


R<sub>2</sub> : groupement alkyle (méthyl, éthyl...)

R<sub>1</sub> : H (série « E »)

R<sub>1</sub> : CH<sub>3</sub> (série « P »)

Exemple : préparation de l'EGME (un éther d'éthylène glycol)



Synthèse de 2-méthoxyéthanol



## Partie théorique

---

gamme de solvants organiques polaires et non polaires. ( *N.Simonet, 2005 et J. Etienne et al,2003*)

Ces propriétés physicochimiques remarquable expliquent une grande partie de leur usage.

Les principales caractéristiques physico-chimiques des éthers de glycol intervenants dans la fabrication de nombreux produits et matériaux dans l'industrie sont donc :

- De bonnes performances techniques
- Une stabilité à long terme des formulations, sans hydrolyse.
- Une évaporation lente.
- Pas d'odeur résiduelle.

### **II.4. Utilisation des éthers de glycols :**

L'utilisation des éthers de glycol a été développé en 1960 avec l'apparition des peintures époxydique, vinyliques et acryliques. Au milieu des années 1980, en raison des propriétés toxiques qui ont apparus sur certains dérivés de l'éthylène, des travaux ont commencé sur des dérivés du propylène ; et donc leur utilisation dans la fabrication de nombreux produits industriels chimique.

L'utilisation des éthers de glycol purs est peu fréquente, pour cela sa concentration est différente dans les divers composés (0.001-0.1mol/l). (*J. Etienne et al,2003*)

Les propriétés amphiphiles des éthers de glycol en font d'excellents consolants eau-huile, permettant de mélanger entre elles des substances non-miscibles. Ils sont ainsi notamment trouvés dans les produits dits « à l'eau » (*INRS, 2011*).

Ils ont présents dans les produits à usage professionnel :

#### **II.4.1 . Les peintures, encres, vernis et diluants :**

Il y a quatre éthers de glycol de la série « E » employés dans les peintures décoratives ce sont : le EGBE, EGPhE, DEGBE, DEGBEA, et pour la série « P » en a les EG suivante : PGME, PGMEA, DPGME, TPGME, PGEE, PGBE, DPGBE, et TPGBE.

#### **II.4.2. Les cosmétiques :**

Quatre éthers utilisés dans la fabrication des produits de cosmétique fabriqué en France sont : (DEGEE, EGPhE, EGBE, DEGBE), tous les industriels du secteur utilisent ces produits chimiques à des fins similaires.



**Figure I.1** : les produits fabriqués à partir des éthers de glycol

L'industrie et l'artisanat ont largement utilisé ces produits, il y a quelques activités et postes qui nécessitent la manipulation de grandes quantités de certains produits.

L'absorption des éthers de glycol est favorisée par la pulvérisation et le contact cutané généralement important au cours de leurs activités. (N. Simonet,2005)

Les utilisations sans solvants des éthers de glycol comprennent les liquides hydrauliques et de freins, les agents antigivrages et les intermédiaires chimiques.

### II.4.3. Fabrication des éthers de glycol et leur évolution dans le marché :

En 2002 les éthers de glycol sont estimés dans la production européenne entre 350000 et 500000 tonnes par an. En 2022, le marché des éthers de glycol devrait enregistrer un TCAC (Taux de croissance annuel composé) de plus de 5,5 % à cause de l'utilisation croissante des cosmétiques et des produits de soins personnels et l'accélération de la demande dans l'industrie des peintures et des revêtements.

Les éthers de glycol les plus fabriqués et utilisés dans la production sont :

- Méthoxypropanol 2PG1ME (cas 107-982) et son Acétate (2PG1MEA).
- Le butyle glycol ou EGBE (cas 111-76-2) et son Acétate EGBEA (cas 112-07-2).
- Les dérivés du d'éthylène glycol : le méthyl di glycol ou DEGME, l'éthyle diglycol ou DEGEE, le butyle diglycol ou DEGBE. (*CSHPF, 2002*)

Le marché des éthers de glycol est relativement concentré, avec cinq grandes entreprises, opérant principalement aux États-Unis, en Europe occidentale et en Chine continentale, représentant plus de la moitié de la capacité de production mondiale en 2020. Le marché est dominé par Dow (Chemical Company), avec près de 26% de la capacité mondiale, y compris sa part de 50% dans la joint-venture Sadara avec Saudi Aramco qui a démarré ses activités en juillet 2017. Plus de la moitié de toute la consommation d'éther de glycol (y compris les séries E et P) est destinée à être utilisée comme solvant dans diverses formulations. (*IHS Markit, 2020*). Il existe plusieurs pays qui utilisent ces éthers de manière permanente et continue que ce soit la série "E" ou bien la série "P" et les graphiques des secteurs suivants montre la consommation mondiale d'éthers de glycol.

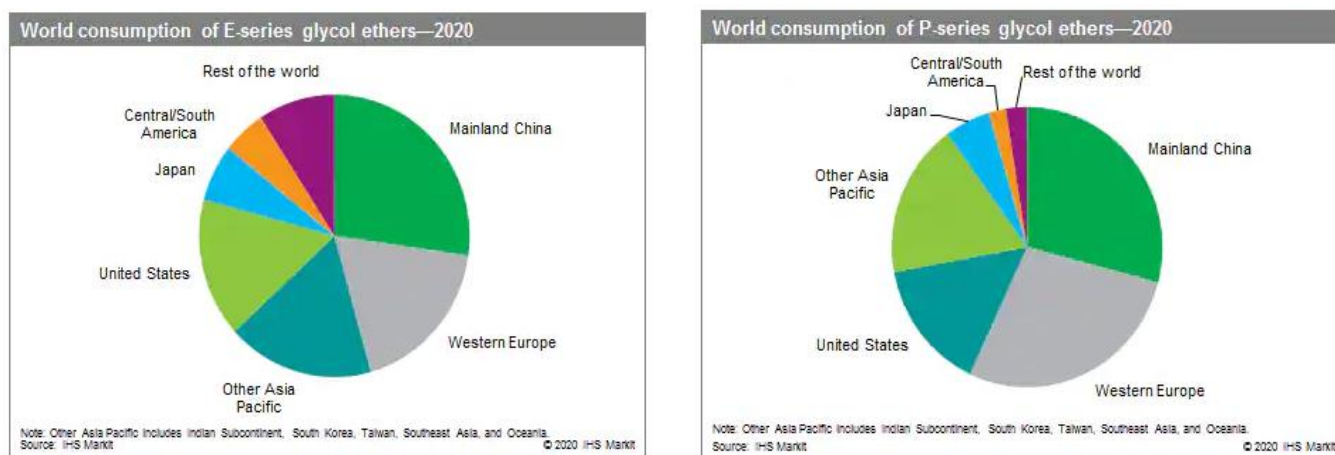


Figure I.2 : la consommation des éthers de glycol série « E » et « P » dans le monde.

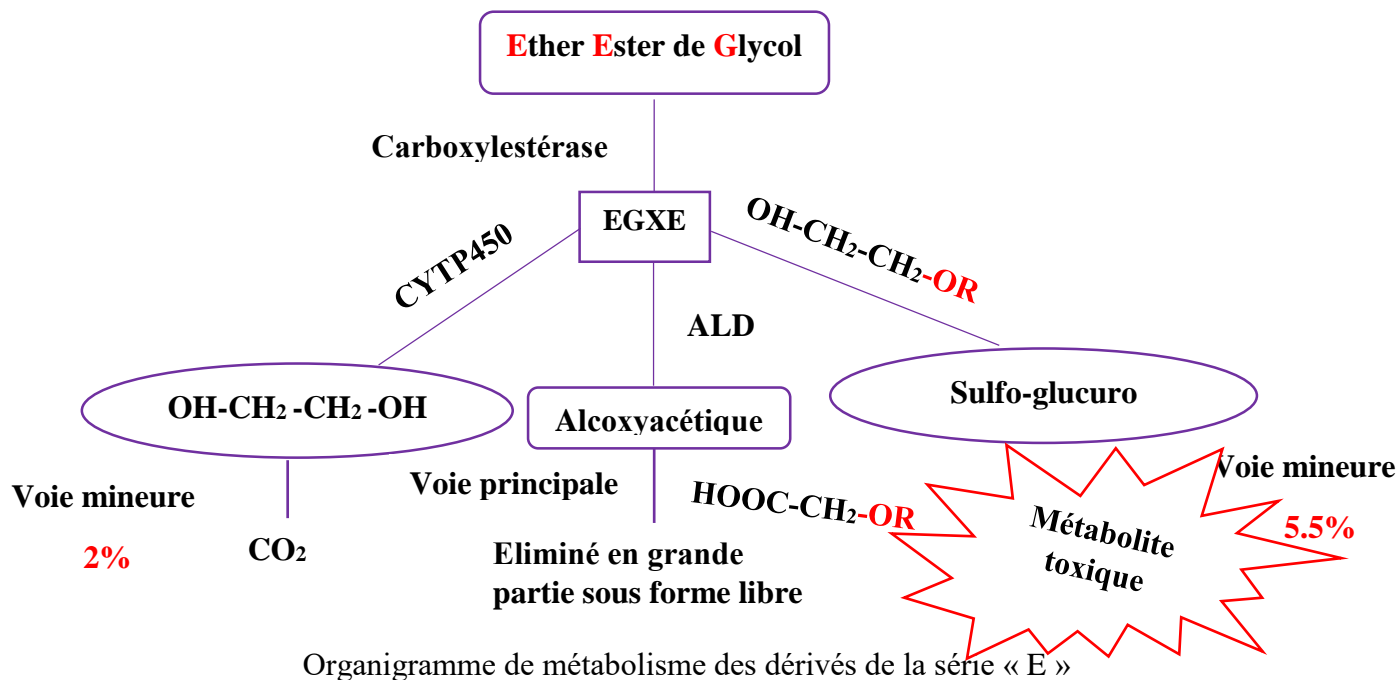
### II.5. Toxicocinétique et métabolisme :

#### II.5.1. Métabolisme :

De façon globale les éthers de glycol en raison de leur structure chimique et leur caractère amphiphile sont très rapidement métabolisés et le fait que le métabolisme ne soit pas identique pour tous les éthers de glycol est l'un des éléments clé permettant d'expliquer les différences de toxicité.

L'absorption des différents éthers de glycol est favorisée par dilution des composés dans l'eau, l'alcool, ou les solvants organiques, c'est-à-dire dans les conditions standard d'utilisation des éthers de glycol.

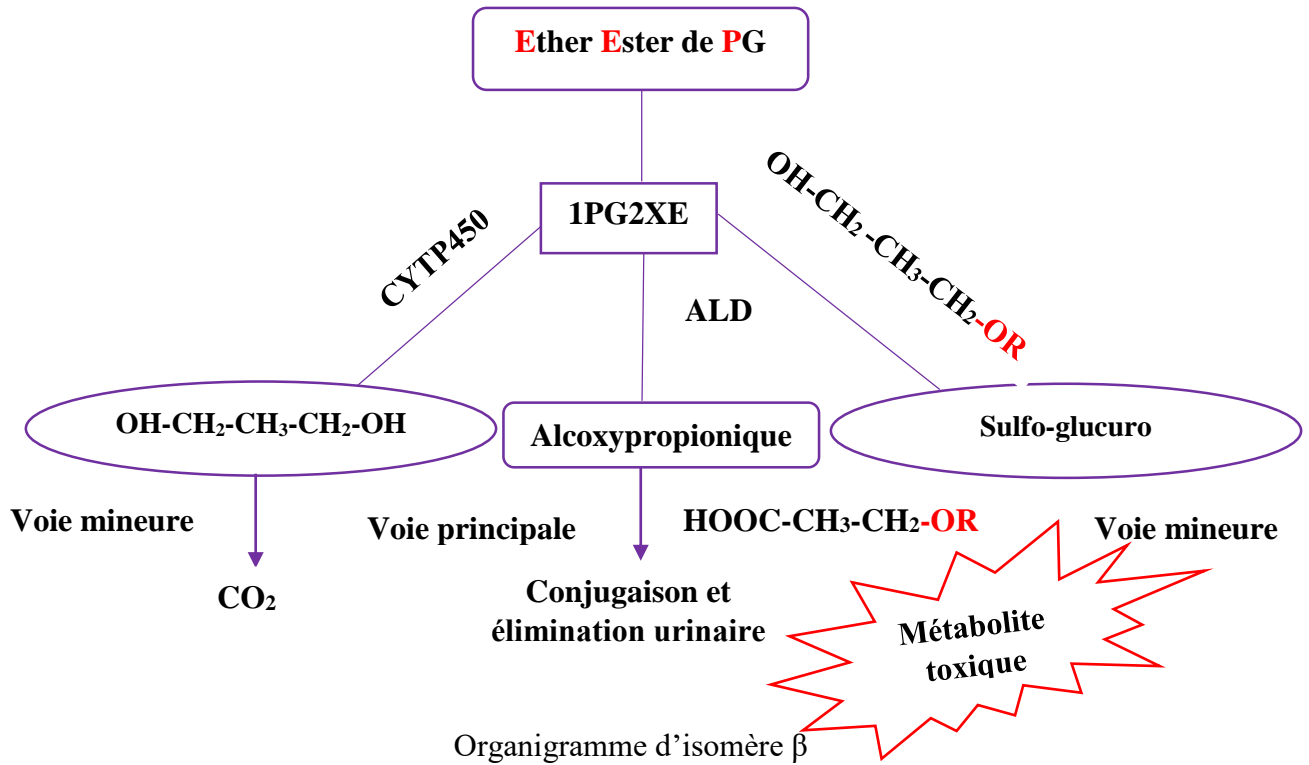
Le métabolisme de la série E (dérivé éthylénique) montré dans l'organigramme suivant :



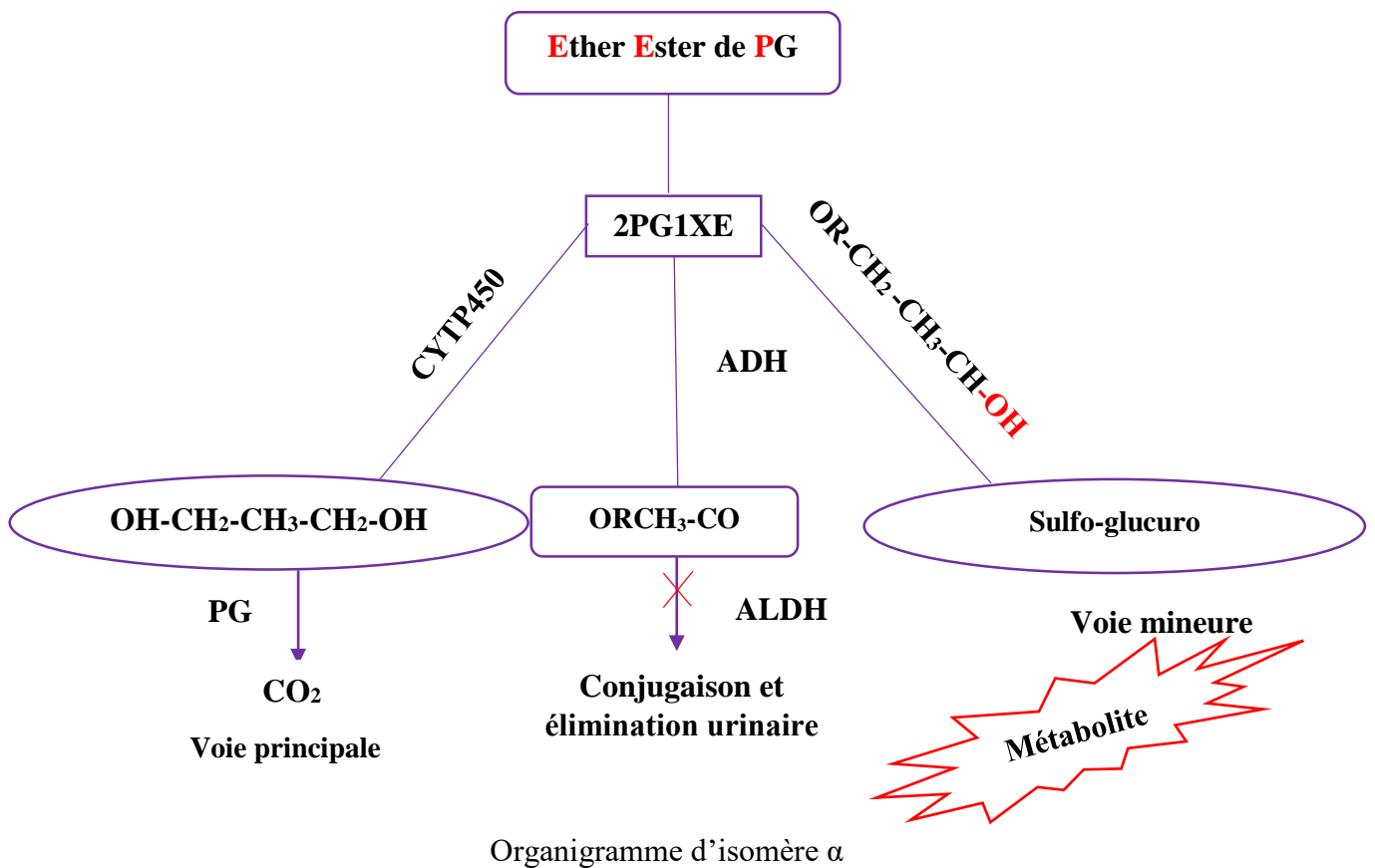
Organigramme de métabolisme des dérivés de la série « E »

Il existe dans la série « P » 2 types d'isomères,  $\alpha$  et  $\beta$ . Les dérivés  $\alpha$  testés se sont révélés moins toxiques et en particulier ils n'ont pas montré d'effet sur les fonctions de reproduction. Le métabolisme de série « P » dépend de la nature de fonction alcools c'est-à-dire lorsque l'alcool est primaire le métabolisme est identique à celle de série « E », mais pour un alcool secondaire le métabolisme s'effectue par un désalkylation par la cytochrome P450 et en libérant du  $\text{CO}_2$ .

#### ➤ L'isomère $\beta$ :



➤ L'isomère α (majoritaire) :



Il existe trois voies principales pour les éthers de glycol :

- L'alcool et l'aldéhyde qui produit des métabolites aldéhydiques et acides.
- La désalkylation par monooxygénases de type P 450 permette la production de CO<sub>2</sub>.
- Glucurono ou sulfoconjugaison. (*R. Sylvaine et al,2005*)

### II.5.2. Toxicocinétique :

La caractérisation des propriétés amphiphiles des éthers de glycol facilite le passage à travers les membranes biologiques. Ils sont répartis dans les compartiments aqueux et lipidiques du corps. Ils sont facilement absorbés, distribués dans la plupart des tissus biologiques, puis convertis en composés hydrosolubles ou en métabolites réactifs par différents systèmes enzymatiques, produisant ainsi des effets toxiques. Les éthers de glycol exercent leur toxicité par l'intermédiaire des métabolites acides et plus encore aldéhydes. Ceux-ci sont capables de pénétrer dans le noyau des cellules et d'altérer la structure et le fonctionnement du génome régissant la croissance et le développement cellulaire.

#### ➤ Absorption :

L'absorption d'EG se fait de trois manières classiques : les poumons, la peau et le tube digestif. Lors d'une exposition professionnelle, les principales voies d'accès sont les voies respiratoires et cutanées. La voie digestive est peu étudiée chez l'homme, en particulier dans le processus d'autolyse par ingestion de produits nettoyants. Hormis les accidents du travail ou les mauvaises conditions sanitaires, cette voie de pénétration est une exception sur le lieu de travail. (*R. Sylvaine et al,2005*)

#### ➤ Distribution :

Les éthers de glycol imprègnent toutes les parties en quelques minutes d'absorption, quelle que soit la voie d'administration, et après quelques heures, leurs concentrations deviennent élevées dans le foie, les reins et les graisses. Les concentrations tissulaires deviennent supérieures aux concentrations circulantes.

#### ➤ Elimination :

Les éthers de glycol sont généralement éliminés par excrétion urinaire. La vitesse d'élimination urinaire des métabolites dépend de la longueur de la chaîne de la fonction éther. Ainsi les métabolites acides à la chaîne sont plus rapidement éliminés que les métabolites à chaînes courtes.

### ➤ Toxicité métabolique :

La différence de toxicité s'explique par la différence métabolisme. Il a été démontré que si certains éthers de glycol présentent une toxicité hématologique, testiculaire ou sur le développement fœtal, cela provient en grande partie de la formation de composés aldéhydiques et d'acides alcoxyacétiques ou alkoxypropionique. (*N. Simonet, 2005*)

Les éthers de glycol de série « P » sont éliminés rapidement par la respiration par contre les molécules de série « E » provoquent l'apparition de métabolite plus toxique parfois que la molécule originale (formation d'un aldéhyde et un acide). (*Caducce.net, 2022*)

### ➤ Toxicité aigüe :

La toxicité aigüe due généralement à une ingestion accidentelle du produit ses Les effets aigus rapportés montrent généralement une dépression du système nerveux central et une atteinte rénale en cas d'administration massive. Sa cause de trouble neurologique, hématologique et métabolique.

Il a été conclu que la toxicité des éthers de glycol peut affecter la façon dont les produits qui en sont extraits sont fabriqués Pour cette raison, des travaux sont toujours en cours sur la façon de se débarrasser cette toxicité causée par celui-ci.

On peut étudier les caractéristiques des éthers de glycol en connaissant leurs propriétés physiques et chimiques. Grâce à ces propriétés, nous pouvons connaître le degré de leur pureté et comment contrôler leur concentration.

## III. La densité :

La densité d'un composé est le rapport de sa masse volumique ( $\rho_{composé}$ ) à la masse volumique d'un autre corps qui est prise comme référence ( $\rho_{référence}$ ). Habituellement, le composé de référence est de l'eau pure pour les liquides et les solides mais Dans le cas du gaz ou de la vapeur, le corps gazeux de référence est l'air à même température et sous la même pression. C'est une quantité sans dimensions et sans unité de mesure.

L'expression de la densité est donnée par :

$$d = \frac{\rho_{composé}}{\rho_{référence}}$$

A partir de l'étude de la densité des éthers de glycol en peut étudier aussi leurs puretés.

La thermodynamique à l'équilibre est une discipline essentielle pour un ingénieur. Elle trouve des applications dans tous les domaines industriels et est le siège de phénomènes physiques et chimiques qui évoluent vers un état prévisible et dynamiquement équilibré.

### IV. Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires :

L'équilibre liquide-vapeur est un état dans lequel le liquide et sa vapeur (phase gazeuse) sont en équilibre, en d'autres termes, il y a une quantité d'évaporation (transformation du liquide en gaz), telle que la présence d'une mesure de liquéfaction (transformation du gaz en liquide), à l'échelle moléculaire, mais au niveau de grosses molécules (macromoléculaire), aucun changement n'a été observé.

On exprime l'équilibre liquide-vapeur pour chaque constituant  $i$  du mélange par l'équation introduisant la constante d'équilibre liquide-vapeur  $K$  :

$$y_i = K_i(T, P, x, y)x_i \quad i=1, N \quad (IV.1)$$

$K$  dépend de la température, de la pression et des fractions molaires des phases liquide et vapeur respectivement  $x$  et  $y$ . On distingue deux approches thermodynamiques. (*Vidal, 1997*)

- Modèle combiné suivant laquelle la phase vapeur est décrite par une équation d'état et la phase liquide par un modèle de coefficients d'activités.

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\gamma_i(T, P, x, y)f_i^{\circ L}(T, P)}{\varphi_i^v(T, P, y).P} \quad (IV.2)$$

$\gamma_i$  : le coefficient d'activité à la fraction molaire liquide  $x$ .

$f_i^{\circ L}$  : la fugacité liquide du constituant  $i$  dans un état standard de référence.

$\varphi_i^v$  : le coefficient de fugacité vapeur à la fraction molaire vapeur  $y$ .

- Le modèle commun dans laquelle les deux phases liquide et vapeur sont d'écrites par un seul équation d'état. (*A. Ayad, 2012*)

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\varphi_i^L(T, P, y)}{\varphi_i^v(T, P, y).P} \quad i=1, N \quad (IV.3)$$

$\varphi_i^L$  : le coefficient de fugacité liquide à la fraction molaire liquide  $x$ .

$\varphi_i^v$  : le coefficient de fugacité vapeur à la fraction molaire vapeur  $y$ .

L'équilibre entre les phases liquide et vapeur est étudié expérimentalement à l'aide des méthodes de calcul de l'équation d'état, qui permet de déterminer les quantités et les propriétés des phases à l'équilibre dans des conditions de pression et de température spécifiques.

La méthode de Barker a permis de déterminer les enthalpies libres molaires d'excès, ainsi que la restitution des pressions expérimentales par l'équation de Redlich-Kister. Elle a été utilisée pour estimer les propriétés les fractions molaires de la phase vapeur  $y_1$ , et les énergies molaires d'excès de Gibbs  $GE$  en plus des écarts entre les pressions expérimentales et calculées,  $\delta P/P$  %. (*Thèse, F. Ouaar, 2020*).

#### IV.1. Les équations d'états

Une équation d'état est une équation qui décrit l'état de la matière sous des conditions physiques. Elle nous fournit la relation mathématique entre des fonctions d'état associées à la

## Partie théorique

matière, comme par exemple la température  $T$ , la pression  $P$ , et le volume  $V$  sous la forme (*Belkadi, 2008*)

$$f(T, P, V, X) = 0 \quad (\text{IV.4})$$

En désigne par le terme état, l'état physique de la matière : solide, liquide ou vapeur.

- **L'équation de Van Der Waals :**

Van Der Waals à proposer la première équation d'état e 1873 par :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{IV.5})$$

En peut l'exprimé aussi par :

$$P = \left(\frac{RT}{(v-b)}\right) - \left(\frac{a}{v^2}\right) \quad (\text{IV.6})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{partie répulsive: } P_{\text{rép}} = \frac{RT}{v-b} \\ \text{partie attractive: } P_{\text{att}} = -\frac{a}{v^2} \end{array} \right\}$$

Correspondant respectivement aux contributions répulsives et attractives à la pression. Bien que les termes originaux de van der Waals ne représentent pas quantitativement les réelles forces répulsives et attractives, il est prouvé que le concept même de séparation de ces termes dans les équations d'état est extrêmement pertinent pour représenter les propriétés des fluides. D'ailleurs, il s'agit de la pierre angulaire de la théorie de van der Waals généralisée. (*Sengers et al., 2000*)

- **L'équation d'état de Redlich\_Kwong (1949) :**

En 1949, une modification empirique atteint sur le terme attractif de Van Der Waals et l'équation proposé par Redlich-Kwong est représenté par :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v-b)} \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{Avec : } a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{IV.8})$$

En peut l'exprimé aussi par :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} a(T_r) \quad (\text{IV.9})$$

$$\text{Avec : } a(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (\text{IV.10})$$

- **L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (1972) :**

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) est basée sur le modèle RK, elle a été introduite en 1972 par l'ingénieur italien Giorgio Soave qui a remplacé La fonction attractive ( $a/T^{0.5}$ ) par une formulation plus complexe faisant intervenir un nouveau paramètre : le facteur acentrique  $\omega$  (défini et introduit par Pitzer). (*H. Benyoucef, 2020*)

## Partie théorique

La notion de facteur acentrique :

Le facteur acentrique noté  $\omega$  est défini par :

$$\omega = \log_{10}(P_r^{Sat})_{\text{fluidesimple}T_e=0.7} - \log_{10}(P_r^{Sat})_{T_r=0.7} \quad (\text{IV.11})$$

$$\text{Pour les fluide simple, } P_r^{Sat} = 0.1 \text{ pour } T_r = 0.7 \quad (\text{IV.12})$$

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{Sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{IV.13})$$

La fonction d'attraction de Soave : Soave faisant intervenir le facteur acentrique est appelée fonction  $\alpha$ , exprimé par :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{IV.14})$$

$$\text{Avec :} \quad m = M_0 + M_1 + M_2\omega^2 \quad (\text{IV.15})$$

$$\text{Ou} \quad M_0 = 0.48 \quad M_1 = 1.574 \quad M_2 = -0.176 \quad (\text{IV.16})$$

### • L'équation d'état de Peng-Robinson (1976) :

En 1976, Peng et Robinson ils ont améliorés l'équation SRK, afin de prédire les volumes en phase liquide. Ils maintiennent tous deux la forme de base de la fonction  $(a/T^{0.5})$  reste identique de celle de Soave et formulent la fonction intervenir au facteur acentrique différente.

$$a(T) = 0.45724 \left( \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (\text{IV.17})$$

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (\text{IV.18})$$

La nouvelle équation d'état proposée par Peng et Robinson en modifiant la dépendance en volume de la partie attractive est la suivante (**H. Benyoucef,2020**) :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (\text{IV.19})$$

### • L'équation de PSRK :

L'équation PSRK est basée sur l'équation d'état modifiée de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972), qui donne de bons résultats pour les équilibres vapeur-liquide (VLE) d'états non polaires ou mélange légèrement polaire donnée par :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (\text{IV.20})$$

Deux modifications sont nécessaires pour obtenir l'équation d'état permettant de prédire les équilibres vapeur-liquide des mélanges polaires et non polaires. la première modification concernant la température dépendance du paramètre de composante pure  $a$ , qui a été exprimée à l'origine par Soave en termes de facteur acentrique  $w$  :

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} f(T) \quad (\text{IV.21})$$

$$f(T) = [1 + c_1(1 - T^{0.5})]^2 \quad (\text{IV.22})$$

## Partie théorique

$$c_1 = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega \quad (\text{IV.23})$$

L'utilisation des trois paramètres réglables améliore notamment la description des pressions de vapeur des composants purs pour les composants polaires. Ceci est bien sûr important lorsqu'une prédiction fiable du comportement réel des mélanges polaires est requise.

La deuxième modification concerne la règle de mélange pour le paramètre  $a$ . Les développements récents de Heidemann et Kokal (1990) et de Michelsen (1990) conduisent à des règles simples de densité dans le mélange dépendant, qui lient le paramètre de mélange  $a$  à l'excès d'énergie de Gibbs à pression nulle. La dépendance de  $G^E$  à la pression est faible aux basses pressions une méthode de contribution de groupe comme UNIFAC ou ASOG peut être utilisée pour calculer les règles de mélange impliquant l'excès d'énergie de Gibbs à une pression infinie un recalcul des tables de paramètres existantes n'est pas nécessaire. (*T. Holderbaum et al*)

$$a = b \left[ \frac{G_0^E}{A_1} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum x_i \ln \frac{b_i}{b} \right] \quad (\text{IV.24})$$

Les équations d'état sont le plus souvent restreintes à un type de comportement ou de phénomènes physiques donnés. Un même corps peut par conséquent avoir plusieurs équations d'état, concernant par exemple son état magnétique ou son état thermodynamique, et pour cette raison l'utilisation des équations d'état pour déterminer la relation entre différentes paramètres physique (variable d'état) qui déterminent l'état d'un dispositif à l'équilibre thermodynamique.

Pour déterminer les caractéristiques des corps pur, les composés, les mélanges, ainsi que les solutions (solide, liquide ou vapeur) il s'agit donc d'une méthode de modalisation des fonctions thermodynamique (principalement de l'enthalpie libre, toutes les autres fonctions thermodynamiques dérivant de  $G$ ).

### V. Modèles de coefficients d'activités :

La modélisation est une méthode pour déterminer les caractéristiques des mélanges, des corps pur..., en utilisant pour cette modélisation des divers modèles thermodynamique :

#### V.1. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids) :

Modèle NRTL (Non Random Two Liquids) est un modèle d'énergie de Gibbs d'excès basé sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964 qui été développé par Renon et Prausnitz produisant une équation capable de représenter les ELV, les ELL et les ELLV. Ils ont utilisé la théorie de Guggenheim et la théorie de deux-liquide de Scott pour des considérations physiques sur la structure des mélanges liquides. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales.

Ce modèle thermodynamique peut être appliqué aussi bien à la description des systèmes partiellement miscibles qu'à celle des systèmes totalement miscibles. (*Y. Coulier et al, 2011*).

Il est basé sur les notion de fraction molaire locale :

$$x_{ij} = \frac{x_i e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ji})}}{\sum_k x_k e^{(\alpha_{ki} \tau_{ki})}} \quad (\text{V.1})$$

$$\text{Ou } \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (\text{V.2})$$

## Partie théorique

avec  $\tau_{ij}$  : est le paramètre d'interaction de mélange binaire i, j.

Les  $g_{ji}$  et  $g_{ii}$  sont des paramètres d'énergie libre pour les interactions j-i et i-i.

$\alpha_{ij}$  : est la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule centrale i. ( $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ )

$x_i$  : est la fraction molaire globale de constituant i dans la phase liquide.

L'expression de l'énergie de Gibbs d'un mélange liquide donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{V.3})$$

$$\text{Ou } G_{ji} = e^{(\alpha_{ij} \tau_{ji})}. \quad (\text{V.4})$$

Ce modèle a introduit le paramètre  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$  non aléatoire, Il fixe la valeur selon des règles a priori de types i et j, en fonction de la polarité et du degré de connexion des composants du mélange.

Dans le cas d'un système à plusieurs composants, l'expression générale de coefficients d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} - \frac{\sum_j x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left( \frac{\sum_k \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (\text{V.5})$$

$$\text{Avec } \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (\text{V.6})$$

$$G_{ji} = e^{(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT})} \quad (\text{V.7})$$

$$\text{Ou } \alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0 \quad (\text{V.8})$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad (\text{V.9})$$

$$\text{Et } C_{ji} = C_{ji}^0 + C_{ji}^T (T - 2713) \quad (\text{V.10})$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^0 + \alpha_{ji}^T (T - 2713) \quad (\text{V.11})$$

Ce modèle dépend en trois paramètres :  $C_{ij}$ ,  $C_{ji}$  et  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ , ces paramètres doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales binaires.

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

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

Après la différenciation les expressions du coefficient d'activité devenir comme suit :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (\text{V.13})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{V.14})$$

A partir de l'expression générale on peut déduire la prédiction de l'équilibre liquide-vapeur d'un système ternaire par ce modèle.

## V.2.Modèle UNIQUAQ (Universal QUAsi Chemical)

Le modèle UNIQUAC constitue une base pour l'élaboration de la méthode UNIFAC proposée par Fredenslund et al. (1975, 1977), il est basé sur le concept de composition locale. Il exprime, en effet, le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la surface externe des molécules. Les coefficients d'activité sont calculés grâce aux contributions des divers groupes qui composent les molécules en solution. (*F. Ouaar,2020 et L. Bendiaf ,2016*).

L'expression générale de ce modèle donnée par :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Comb} + \ln \gamma_i^{Rés} \quad (V.15)$$

Les coefficient d'activation pour les systèmes (binaire, ternaire ou quaternaire) sont exprimés comme la somme de deux termes l'un appelé combinatoire qui résulte des différences de tailles et de formes entre les constituants et fait intervenir deux paramètres structuraux de corps purs : le volume et l'aire de Van Der Waals ( $r_i, q_i$ ) le deuxième terme qui reste appelé résiduel prend en compte les interactions entre les molécules présentes dans le mélange, il fait intervenir deux paramètres d'interactions par binaire( $\tau_{ij}, \tau_{ji}$ ). (*F. Ouaar, 2020*)

L'équation de modèle UNIQUAC est divisé en deux partie, la partie « combinatoire » qui décrit la contribution entropique dominante et la partie « résiduelle » qui est due ou interaction intermoléculaire responsable de l'enthalpie de mélange.

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \quad (V.16)$$

Avec

$x_i$  : la fraction molaire de constituant i.

$\varphi_i$  : la fraction de volume du constituant i.

$\theta_i$  : la fraction de surface de constituant i.

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (V.17)$$

Z est fixé à 10 c'est le nombre de coordination.

$$\ln \gamma_i^{Rés} = q_i - q_i \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \quad (V.18)$$

$$\text{Avec} \quad \varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (V.19)$$

$$\text{Et} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (V.20)$$

L'expression des paramètres ajustable  $\tau_{ij}$  est tient compte à l'interaction entre les molécules i et j donnée par :

$$\tau_{ij} = e^{\left( -\frac{u_{ij} u_{jj}}{RT} \right)} = E \left( -\frac{\alpha_{ij}}{T} \right) \quad (V.21)$$

## Partie théorique

$$\text{Avec : } \tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad (\text{V.22})$$

$$\Delta u_{ij} = u_{ij} - u_{jj} = (u_{ij} - u_{jj})^0 + (u_{ij} - u_{jj})^T T \quad (\text{V.23})$$

Le modèle UNIQUAC donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur pour des mélange liquide binaire tel que : les alcools, les cétones, les hydrocarbures, les amines et les nitriles.

### V.3. Modèle UNIFAC original :

Le modèle UNIFAC a été publié pour la première fois en 1975 par Fredenslund, Jones et Prausnitz. Il découle directement du formalisme défini par Wilson (Wilson, 1964) et la méthode UNIQUAC.

Ce modèle utilise les groupes fonctionnels présents sur les molécules qui composent le mélange liquide pour calculer les coefficients d'activité. En utilisant des interactions pour chacun des groupes fonctionnels présents sur les molécules, ainsi que certains coefficients d'interaction binaires, l'activité de chacune des solutions peut être calculée. (*Stringfixer,2022*)

$$\ln \gamma_i = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R) \quad (\text{V.24})$$

Il se compose aussi en deux termes :

**Le terme combinatoire :**

$$\ln \gamma_i^C = \ln\left(\frac{\varphi_i}{x_i}\right) + \frac{Z}{2} q_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\varphi_i}\right) + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{NOG} x_j l_j \quad (\text{V.25})$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad Z=10 \quad (\text{V.27})$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i R_k \quad \text{Et} \quad q_i = \sum_{k=1}^{NOG} V_k^i Q_k \quad (\text{V.28})$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j r_j} \quad \text{Et} \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j q_j} \quad (\text{V.29})$$

**Le terme résiduel**

$$\ln \gamma_i^{R\acute{e}s} = \sum_{k=1}^{NOG} v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{V.30})$$

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[ 1 - \ln\left(\sum_{m=1}^{NOG} \theta_m \tau_{m,k}\right) - \sum_{m=1}^{NOG} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{NOG} \theta_n \tau_{n,m}} \right] \quad (\text{V.31})$$

$$\tau_{n,m} = e^{\left(\frac{-\alpha_{n,m}}{T}\right)} \quad (\text{V.32})$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NOG} Q_n X_n} \quad (\text{V.33})$$

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NOG} v_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j (\sum_{n=1}^{NOG} v_n^i)} \quad (\text{V.34})$$

NOC : nombre de constituant.

NOG : nombre de groupe

$x_i$  : fraction molaire de constituant i dans le mélange.

Ce modèle peut être utilisées pour obtenir des informations sur les équilibres liquides, ce qui est utile dans de nombreux calculs thermodynamiques, tels que la conception de réacteurs chimiques et les calculs de distillation.

### V.4. Le modèle modifié UNIFAC (Dortmund) :

L'une des différences entre UNIFAC (Original) et Modifié 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. (*Thèse, L. Bendiaf, 2016*)

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*).

La première modification se fait sur le terme combinatoire comme suit :

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[ 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right] \quad (V.35)$$

$$\text{Avec : } \varphi_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j} \quad (V.36)$$

$\varphi_i$  : la fraction de volume modifiée.

Dans la deuxième modification prise en compte la dépendance des coefficients d'interaction binaire avec la température, on a donc :

$$\tau_{n,m} = e^{\left[ \frac{-a_{n,m} + b_{n,m}T + c_{n,m}T^2}{T} \right]} \quad (V.37)$$

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

En conclusion, les deux modèle (NRTL et UNIQUAQ) sont des modèle semi-empiriques et conduisent à une excellente corrélation liquide- vapeur, liquide-liquide des systèmes à plusieurs constituant.

### **VI. Conclusion :**

Dans cette partie, nous avons présenté, pour commencer, une généralisation sur les éthers de glycol, en quoi ils consistent et quand leur production et leur utilisation ont commencé sur le marché de l'industrie. Ensuite, nous avons montré dans un schéma simplifié du nombre de chaînes divisées et de l'importance de chaque chaîne dans la fabrication des matériaux et comment ils sont valorisés sur le marché.

Nous avons également cité leurs différentes toxicités d'une substance à l'autre et comment il peut être fait face à cette toxicité pour réduire les dommages des éthers de glycol à l'océan en général et à la vie humaine en général.

Ensuite, nous sommes passés à une définition simple de la masse volumétrique et également à donner une idée de l'état d'équilibre d'un liquide vapeur et de toutes les équations qui nous aident à le calculer. Nous avons discuté de chaque équation, puis nous avons abordé la chose la plus importante sur laquelle repose ce mémoire, à savoir la modélisation. Nous avons présenté une définition simple de la modélisation, puis nous avons abordé l'explication des trois modèles que nous voulons utiliser dans notre modélisation, et nous avons expliqué chaque modèle et présenté les équations impliquées dans le calcul.

Par conséquent, notre objectif dans cette partie est de fournir une introduction simple sur l'étude que nous allons faire sur les éthers de glycol et leurs mélanges avec des alcools en modélisant les données de la littérature pour chacun des équilibres de masse volumique et liquide-vapeur, puis en les discutant, et c'est ce que nous aborderons dans la partie suivante.

# *Références Bibliographiques*

- **A. Ayad** , Contribution à l'étude des diagrammes de phases des mélanges contenant les bolymere, thèse de magister, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, **2012**.
- **A. Belkadi**, Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis thermodynamics, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2008**.
- **J-M. Brignon, C. Lenoble et A. Gouzy**, Ether de glycol, INERIS, **2015**
- **A. Cicoella**, Effets des éthers de glycol sur la reproduction Glycol ethers reproductive risks, INERIS, Parc Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France, **2006**
- **Caducee.net**, éthers de glycol, **2022**.
- **Comité de rédaction**. Produits cosmétiques - Interdiction de certains composants. Les Nouvelles pharmaceutiques, **2004**.
- **M.Z.D. Daouadji**, Propriétés thermodynamique, volumétrique et acoustique de système binaire contenant des composés dérivés de la production du biodiesel, thèse de Doctorat Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, **2016**
- **J. Etiemble**, Les éthers de glycol Une toxicité variable selon les composés, Centre d'expertise collective Inserm, **2003**.
- **Groupe d'experts du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de Franc**, Les éthers de glycol dans les produits de consommation et la santé, Rapport d'avancement.
- **Groupe d'experts du CSHPF**, Les éthers de glycol dans les produits de consommation : un état des lieux. In. Les éthers de glycol dans les produits de consommation et la santé, rapport d'avancement au directeur de santé. Paris : direction générale de la santé ,**2002**.
- **A. Hassen Bey**, Etude thermodynamique des mélanges ternaires (alcools+N-N diméthyleformamide+ chloroforme, Thèse de doctorat, Université de science de la technologie Houari Boumediene, **2017**.

- **T. Holderbaum et J. Gmehling**, PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC, University of Oldenburg, Chair of Industrial Chemistry, PO Box 2503, D2900 Oldenburg (FRG).
- **INRS**: Institut National de Recherche et de Sécurité, Ether de glycol, **2011**
- **R.E KIRK et D.F. OTHMER**. Encyclopaedia of Chemical Technology. Vol. 2, 3ème édition. New York: Wiley-Interscience, **1980**.
- **N. Kouadria**, Etudes de l'effet thérapeutique du pollen de palmier dattier sur quelques paramètres biochimiques contre la toxicité d'un solvant chez le lapin male, mémoire de master, Université Biskra, **2020**.
- **P. D. Ketttenis**, L'utilisation historique et actuelle des éthers de glycol, Oxygenated Solvents Producers Association, CEFIC, 4 Avenue Van Nieuwenhuyse, B-1160 Brussels, Belgium, **2020**.
- **F. Ouaar**, Contribution à l'investigation des propriétés thermodynamique et thermo physique de mélange des constituants des molécules issues de la biomasse, Doctorat LMD, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, **2020**.
- **O. Redlich; J.N.S Kwong**, On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions. Chem. Rev, **1949**.
- **R. Sylvaine**, Evaluation de l'exposition professionnelle a l'Ethylène glycol n Butyl Ether et son acétate. Thèse de Doctorat en médecine diplôme d'état, Grenoble, 156, **2005**.
- **G. Soave**. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. **1972**.
- **N. Simonet**, Evaluation et prévention des risques liés à l'utilisation de produits contenant des éthers de glycol, Mémoire de diplôme de doctorat en pharmacie, Université Henri Poincare-Nancy 1, **2005**.
- **A. A Yoskoimi et S. Nabil**, Etude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur dans une unité de fabrication du bioéthanol par le modèle NRTL, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, **2014**.
- **Van der Waals**. The equation of state of gases and liquids. Nobel Lectures in Physics **1873**.
- <https://www.mordorintelligence.com>
- [HTTPS://WWW.CADUCEE.NET](https://www.caducee.net)

---

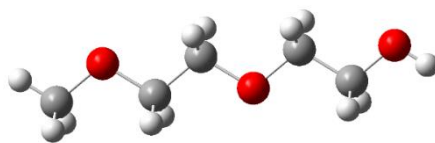
# Partie

## Modélisation

---

Structures des produits étudiés

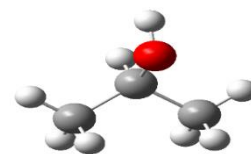
---



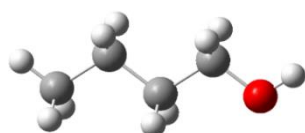
2(2-éthoxyéthoxy) éthanol



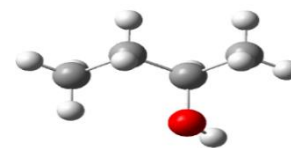
Prop-1-ol



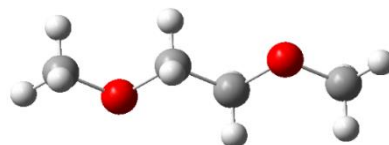
Prop-2-ol



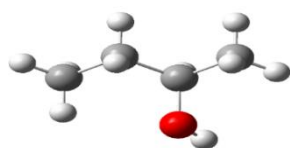
But-1-ol



But-2-ol



1,2-diméthoxyéthane



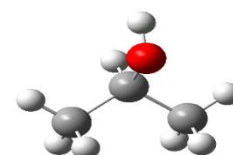
But-2-ol



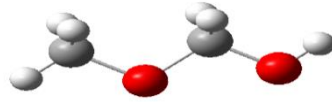
Méthanol



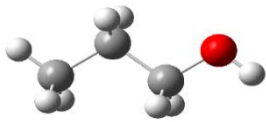
Prop-1-ol



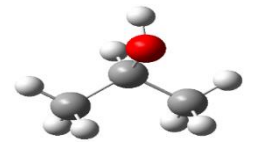
Prop-2-ol



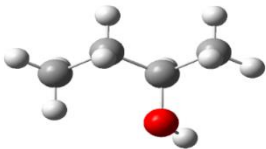
2-éthoxyéthanol



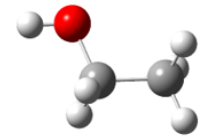
Prop-1-ol



Prop-2-ol



But-2-ol

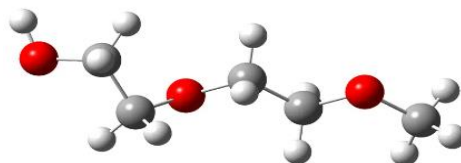


Éthanol

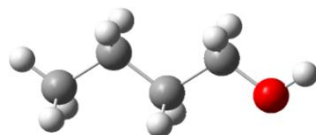


Méthanol

---



2(2-méthoxyéthoxy) éthanol



But-1-ol

---

### I. Introduction :

**D**ans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés thermo Physique tell que la densité des mélanges binaires contenant le 2(2-éthoxyéthoxy) éthanol (22EEE), le 2-éthoxyéthanol (2EE), le 2(2-méthoxyéthoxy) éthanol (22MEE) et le 1,2-

Diméthoxyéthane (DME) dans différents solvants dans un intervalle de température compris entre 293.15K et 323.15 K et à pression atmosphérique en utilisant des données de la littérature et l'on a comparés avec nos valeurs calculées en utilisant logiciel Simulis(Prosim).

Cette partie consacrée aussi à la détermination des valeurs calculés de la pression de vapeur de quatre système binaire contenant le 22EEE dans les alcools (Prop-1-ol, Prop-2-ol, But-1-ol et le But-2-ol) par une modélisation des données littératures en utilisant trois modèles :

- Modèle NRTL
- Modèle UNIQUAC
- Modèle UNIFAC modifié (Dortmund)

En comparant nos résultats avec celle de la littérature et en discute.

### II. Initiation au logiciel Simulis (Prosim) :

Il est indispensable pour un laboratoire de thermodynamique de disposer d'outils de modélisation pour diverses études et calculs. En effet, de cette façon, le chercheur pourra prédire ses données, ajuster ses résultats et comparer avec d'autres auteurs, éviter de faire beaucoup d'expériences et consommer moins de produits et cela ne peut être que bénéfique pour l'environnement.

**Simulis Thermodynamics** est un serveur de calculs de propriétés physico-chimiques et d'équilibres entre phases qui se présente sous forme d'un add-in dans Excel.

#### Les caractéristiques de Simulis :

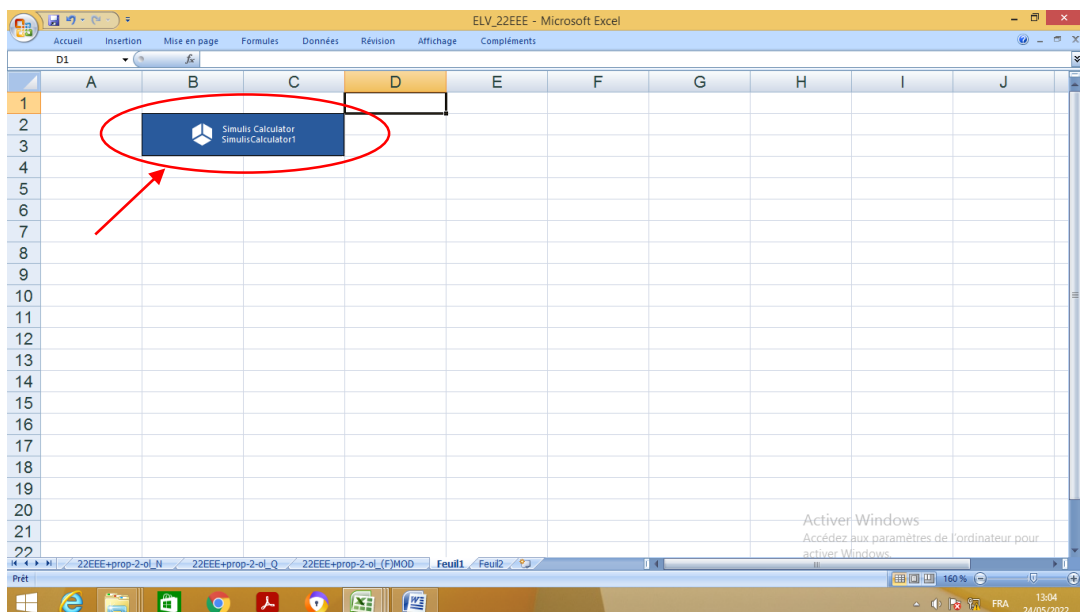
- Des propriétés thermodynamiques fiables et précises.
- Un ensemble complet de fonctionnalités ( flash, régression des données,.....).
- Une décomposition automatique des molécules en groupement fonctionnels pour les modèle Prédictifs implémentés dans Simulis (différent UNIFAC, PSRK).

Nous avons utilisé ce logiciel dans le but de modéliser des données existantes dans la littérature, et il existe deux façons d'utiliser le logiciel :

- Soit en utilisant l'interface Excel en ouvrant une fenêtre « calculator »
- Soit en entrant directement dans « calculator » du logiciel.

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la première méthode selon la chronologie suivante :

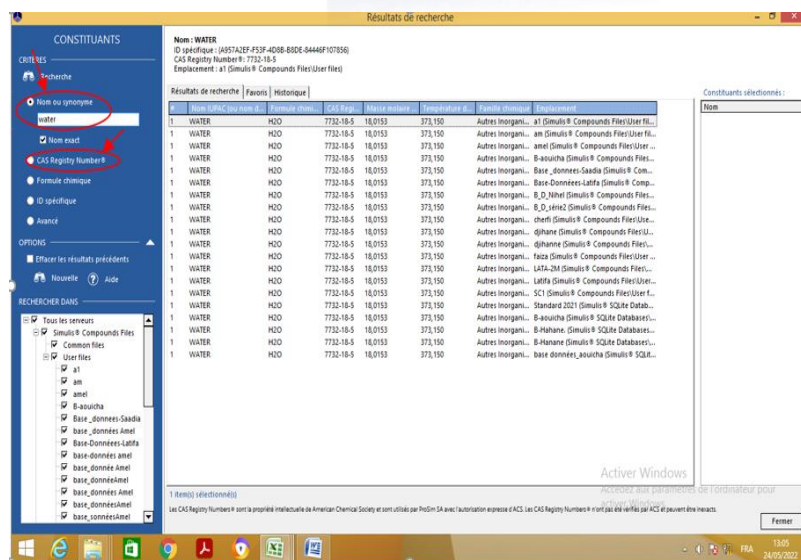
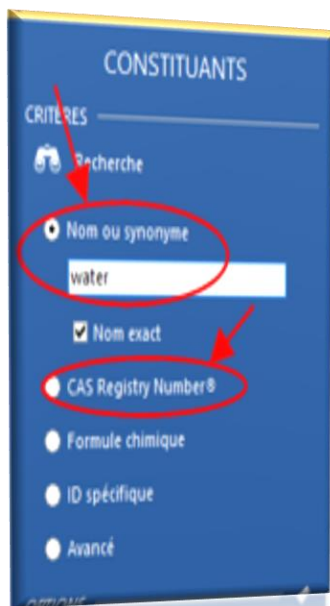
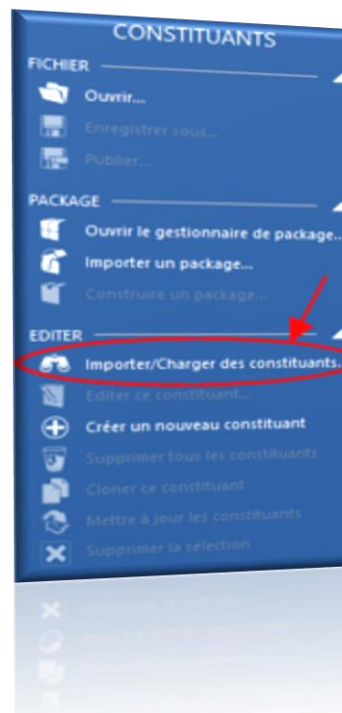
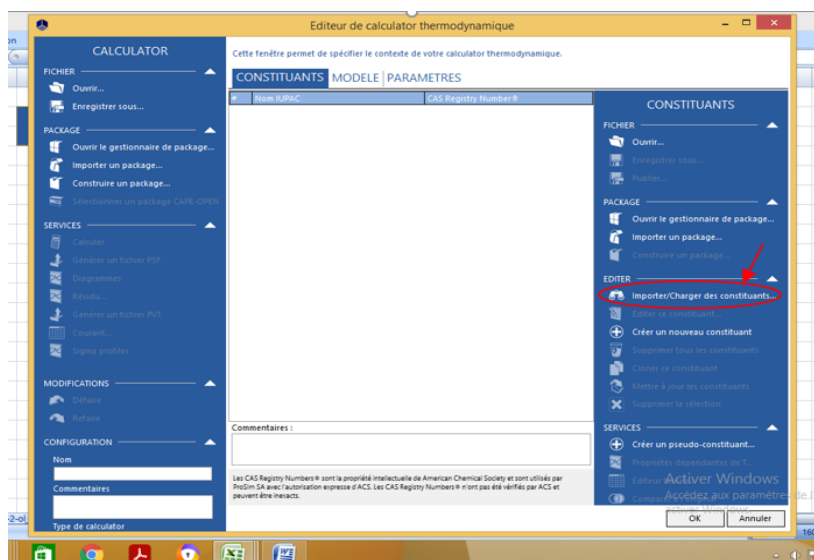
- Ouvrir une feuille Excel, puis sélectionner deux ou quatre cases.
- En allez sur : **complément** → **simulis** → **insertion** → **calculator**  
En obtient la fenêtre à travers laquelle en peuvent accéder aux données du logiciel



## Partie modélisation

Lorsque l'on clique sur le calculator, une page apparaît devant nous où nous pouvons saisir les informations du constituant étudié, Si le constituant est dans la base de données en clique sur (importer/charger des constituants), sinon il est possible de l'ajouter à la base données en introduisant des propriétés du composé.

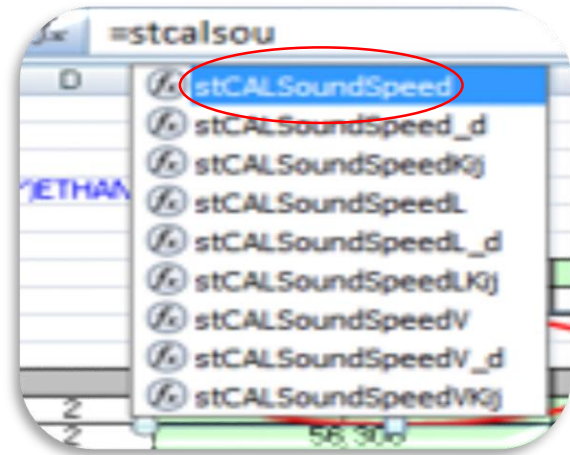
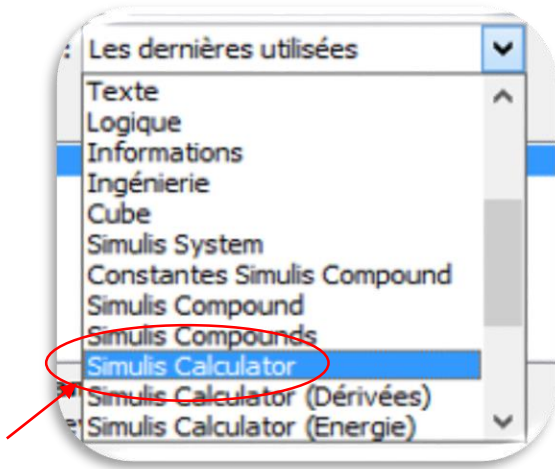
- Sélectionner le ou les constituants à l'aide du nom, synonyme ou bien par n° de CAS.



Après avoir sélectionné tous les constituants, l'icône suivante apparaît, dans laquelle nous introduisant ce que nous devons calculer, on illustre un exemple de calcul de la vitesse du son :

# Partie modélisation

- Choisir la fonction correspondante dans **simulis** → **calculator** →  $f(x)=stcalSoundSpeed$



Le tableau suivant montre quelques exemples d'arguments (fonctions) utilisés par le logiciel.

Arguments de calcul	Propriétés
$F(x)=stcalsoundspeed$	Calcul de vitesse de son
$F(x)=stcalbinaryvalues$	Calcul des ELV (équilibre Liquide-Vapeur)
$F(x)=stcalRhol$	Calcul de la Masse volumique

Les constituants

Le Modèle

Les unités

Somme des Erreurs relatives

Données de la littérature

Les résultats

Après avoir inséré toutes les informations et sélectionné la propriété ou les propriétés à déterminer, nous avons introduit les valeurs des données expérimentales ou de la littérature et puis on lance le calcul le logiciel effectue le calcul comme indiqué dans l'image ci-dessus.

### III. Résultats de la modélisation :

La masse volumique «  $\rho$  » de tous les systèmes binaires contenant soit [22EEE, 2EE, DME] dans différents solvants, ont été calculés dans un intervalle de température [293.15K-323.15K], par pas 10K et une pression atmosphérique, à l'exception de système [22MEE] qui été calculé dans l'intervalle [293.15K-303.15K] par pas 5K.

**Tableau III.1** : tableau récapitulatif des produits étudiés pour la modélisation de la masse volumique.

Produit	Pureté	N° de CAS	Masse molaire
22EEE	0.990 [1]	111-90-0	134.18
Prop-1-ol	0.990 [1]	71-32-8	60.10
Prop-2-ol	0.998 [1]	67-63-0	60.10
But-1-ol	0.995 [1]	71-36-3	74.12
But-2-ol	0.990 [1]	78-92-2	74.12
2EE	0.990 [2]	110-80-5	90.12
DME	0.990 [2]	115-10-6	46.07
Ethanol	0.980 [2]	64-17-5	46.07
Méthanol	0.995 [2]	67-56-1	32.04
22MEE	0.990 [3]	111-77-3	120.15

#### III.1. Modélisation de la masse volumique :

Les systèmes modélisés sont les suivants :

**a. 2(2-éthoxyéthoxy) éthanol (22EEE) :**

- 22EEE (1) + Propan-1-ol (2)
- 22EEE (1) + Propan-2-ol (2)

- 22EEE (1) + Butan-1-ol (2)
- 22EEE (1) + Butan-2-ol (2)

### b. 2-éthoxyéthanol (2EE) :

- 22EE (1) + Ethanol (2)
- 22EE (1) + Méthanol (2)
- 22EE (1) + Butan-2-ol (2)
- 22EE (1) + Propan-1-ol (2)
- 22EE (1) + Propan-2-ol (2)

### c. 1,2-diméthoxyéthane (DME) :

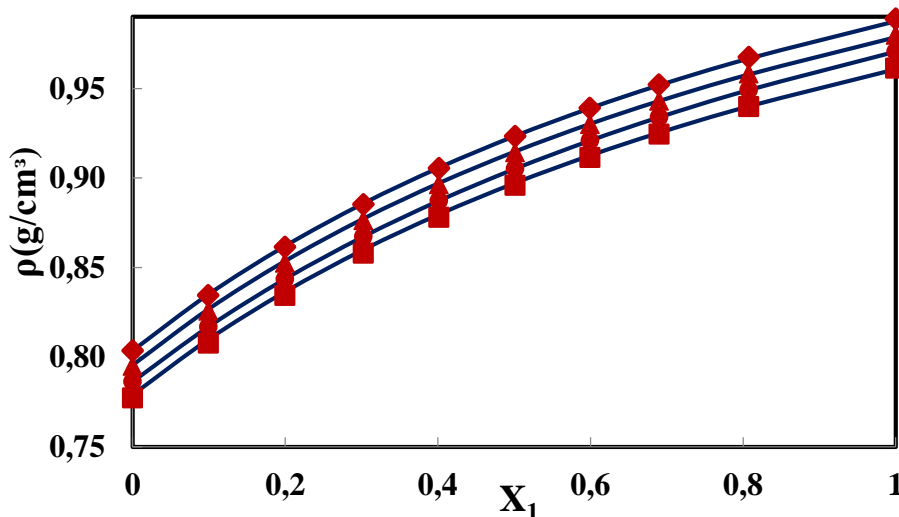
- DME (1) + Méthanol (2)
- DME (1) + Butan-2-ol (2)
- DME (1) + Propan-1-ol (2)
- DME (1) + Propan-2-ol (2)

### d. 2(2-méthoxyéthoxy) éthanol (22MEE) :

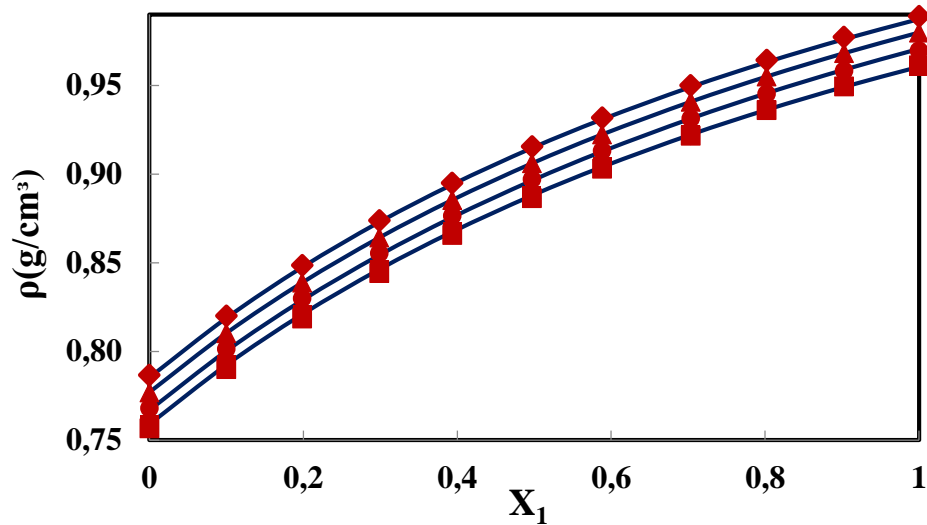
- 22MEE (1) + Butan-1-ol (2).

#### III.1.1. Systèmes 22EEE/alcool

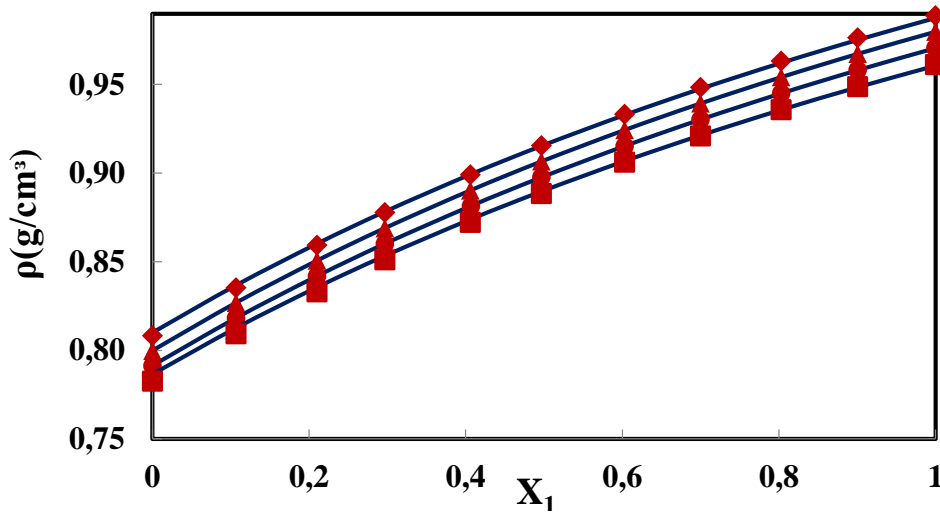
La modélisation des valeurs de la masse volumique «  $\rho$  » de systèmes contenant le (22EEE) dans le domaine de température [293.15 K – 303.15 K] sont été illustrées dans les figures [III.1- III.4].



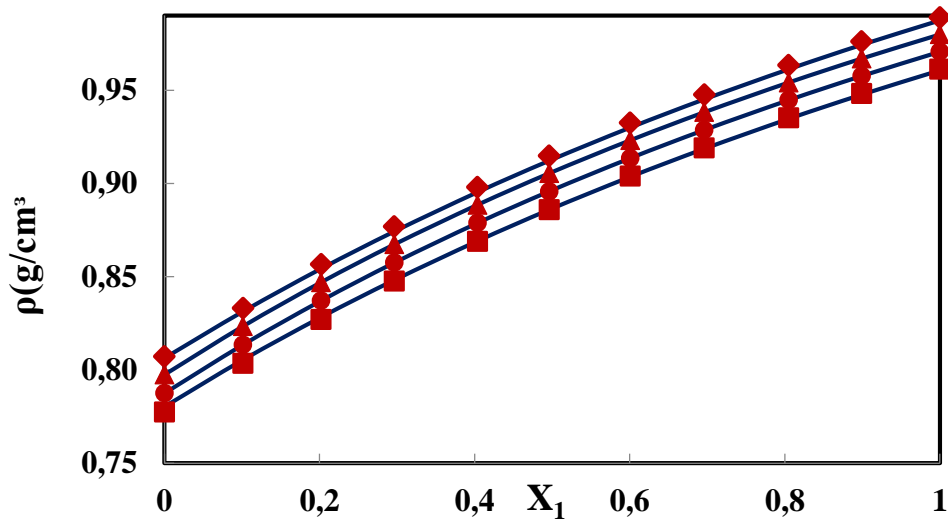
**Figure III.1** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Propan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$ ; 303.15 K  $\blacktriangle$ ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [F. Ouair et al,2020]



**Figure III.2:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Prop-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [F. Ouaar et al,2020]



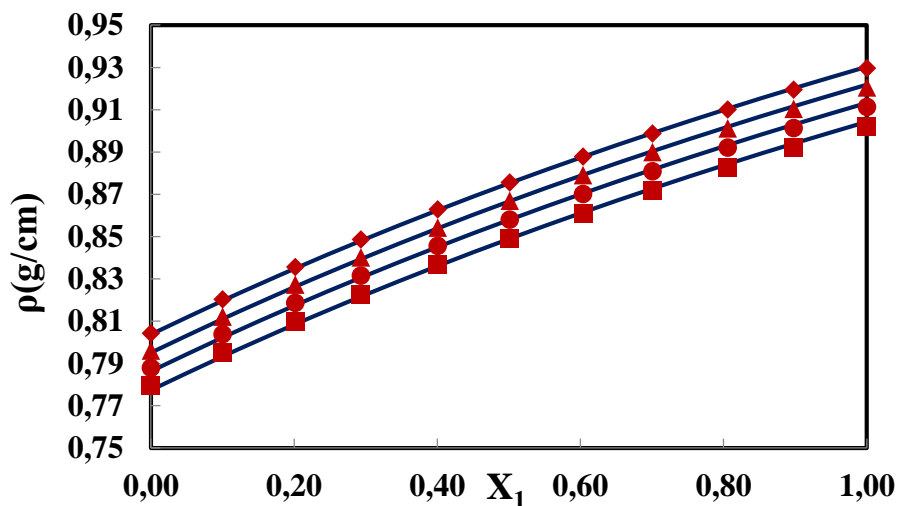
**Figure III.3:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Butan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [F. Ouaar et al,2020]



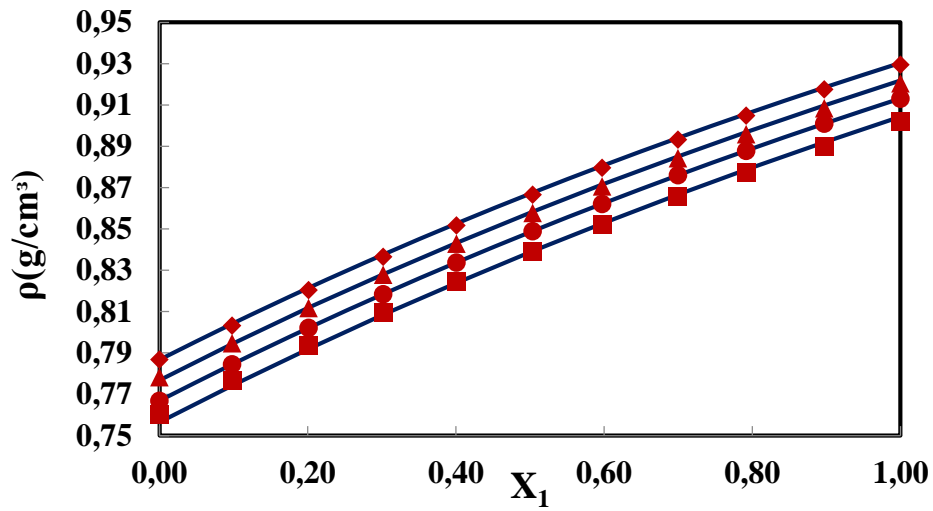
**Figure III.4** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22EEE (1) +Butan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) , ( $\blacklozenge \blacktriangle \bullet \blacksquare$ ) [F. Ouaar et al,2020]

### III.1.2. Système 2EE/alcools

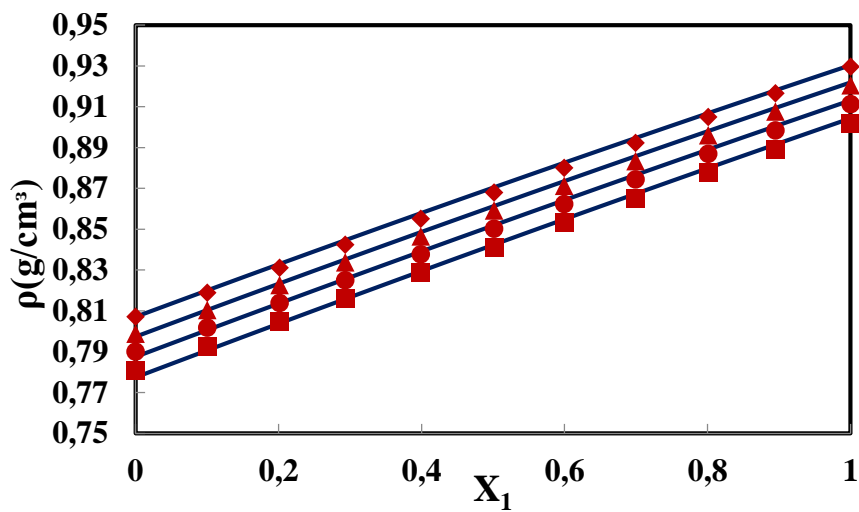
Les résultats des systèmes contenant le « 22EE » sont représentés dans les figures [III.5- III.9] suivants :



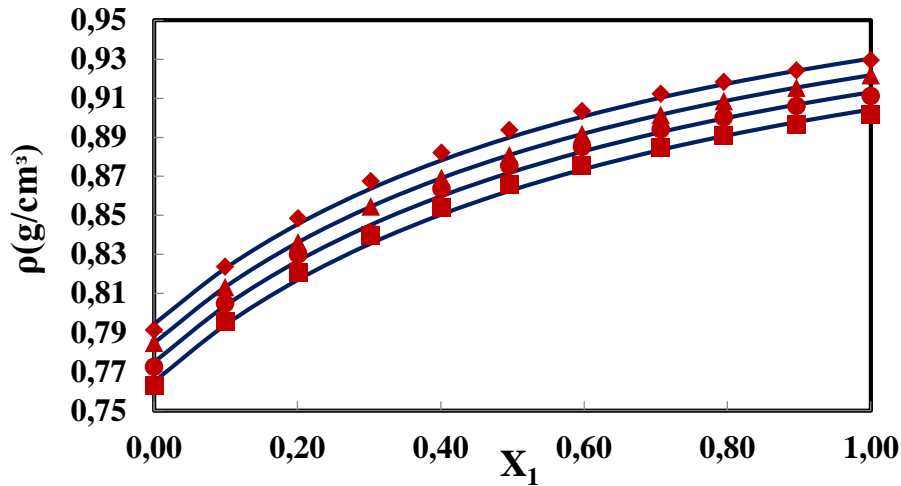
**Figure III.5** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) +Propan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge \blacktriangle \bullet \blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2022]



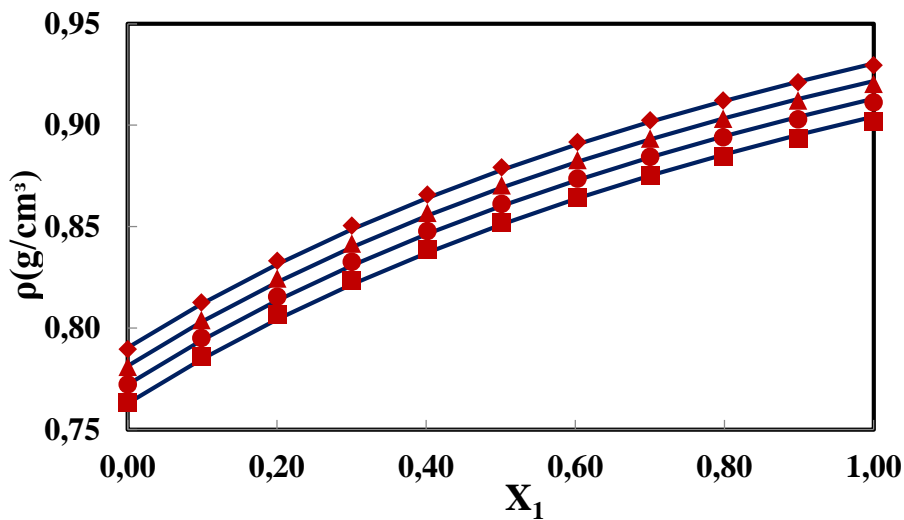
**Figure III.6 :** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) +Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2022]



**Figure III.7:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) +Butan -2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2022]



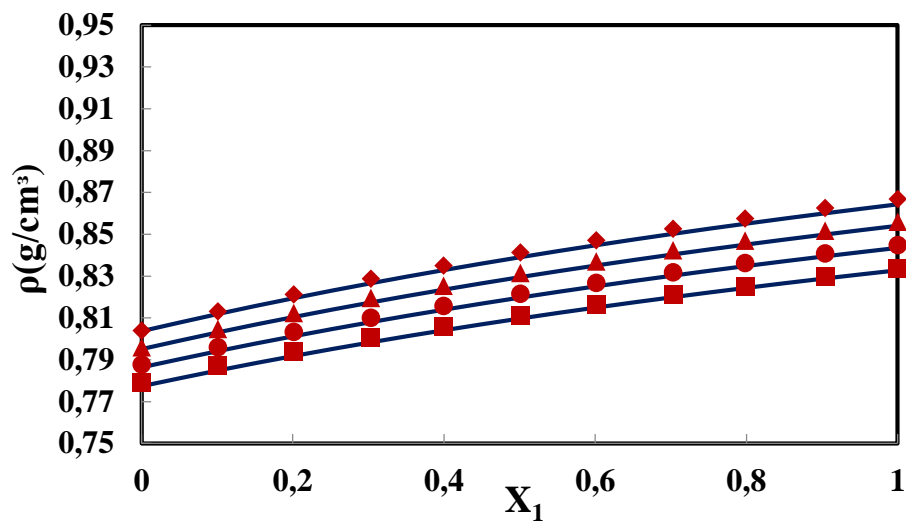
**Figure III.8:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) + éthanol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2022]



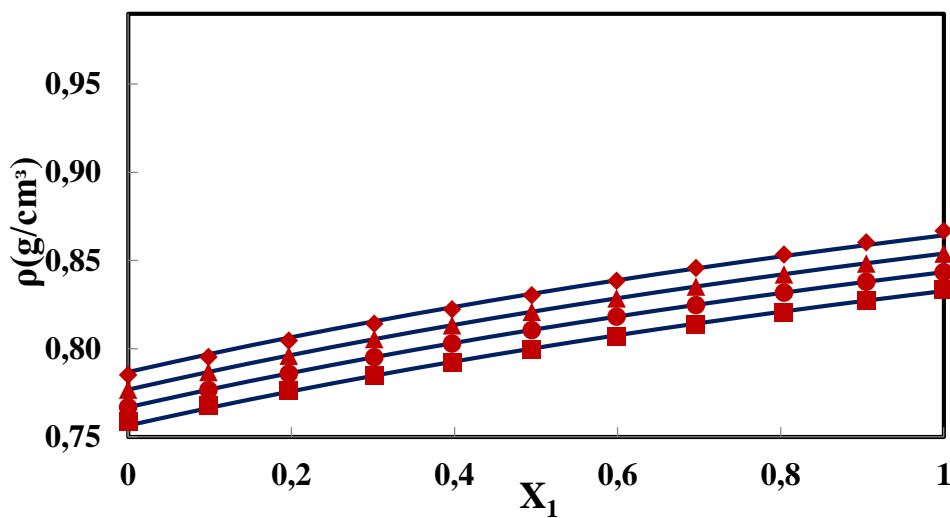
**Figure III.9:** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 2EE (1) + Méthanol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2022]

### III.1.3. Système DME/alcools :

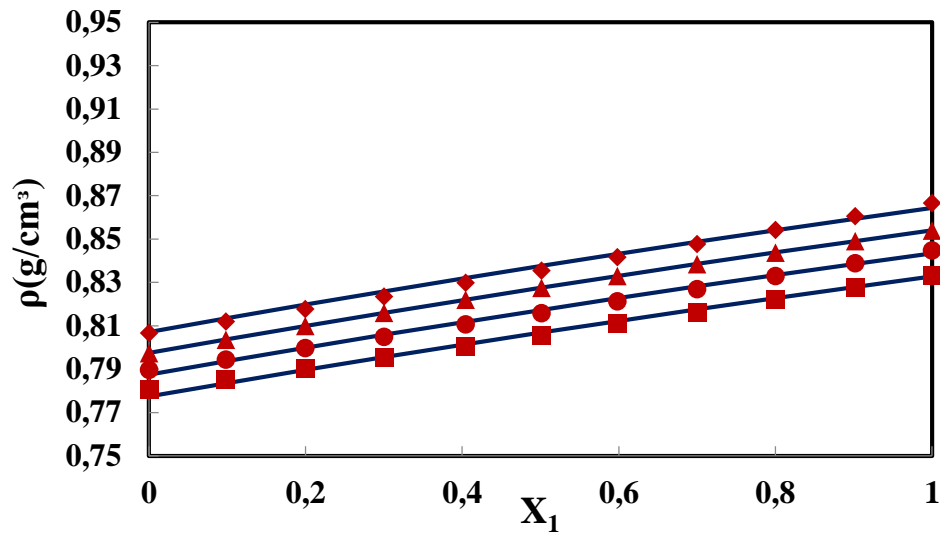
Les résultats des systèmes contenant le « DME » sont représentés dans les figures [III.10-III.13] suivants :



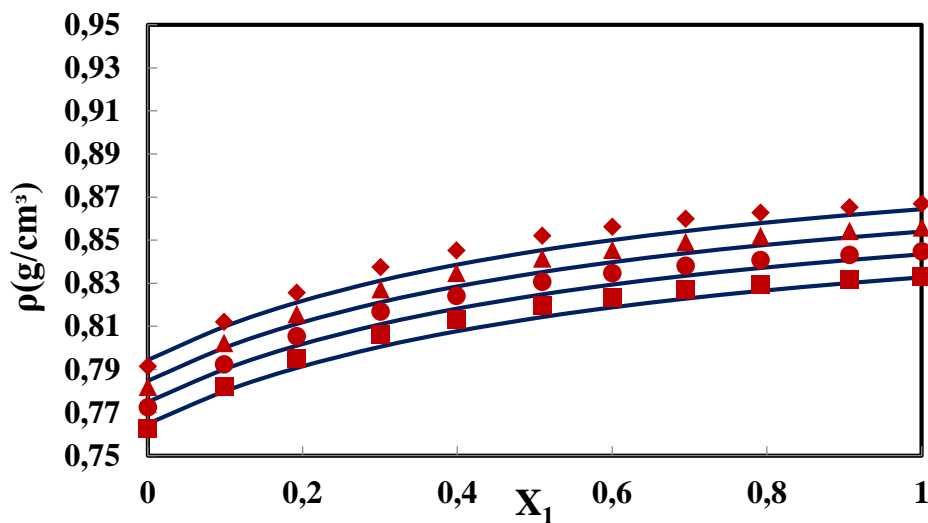
**Figure III.10:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Propan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2021]



**Figure III.11:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2021]



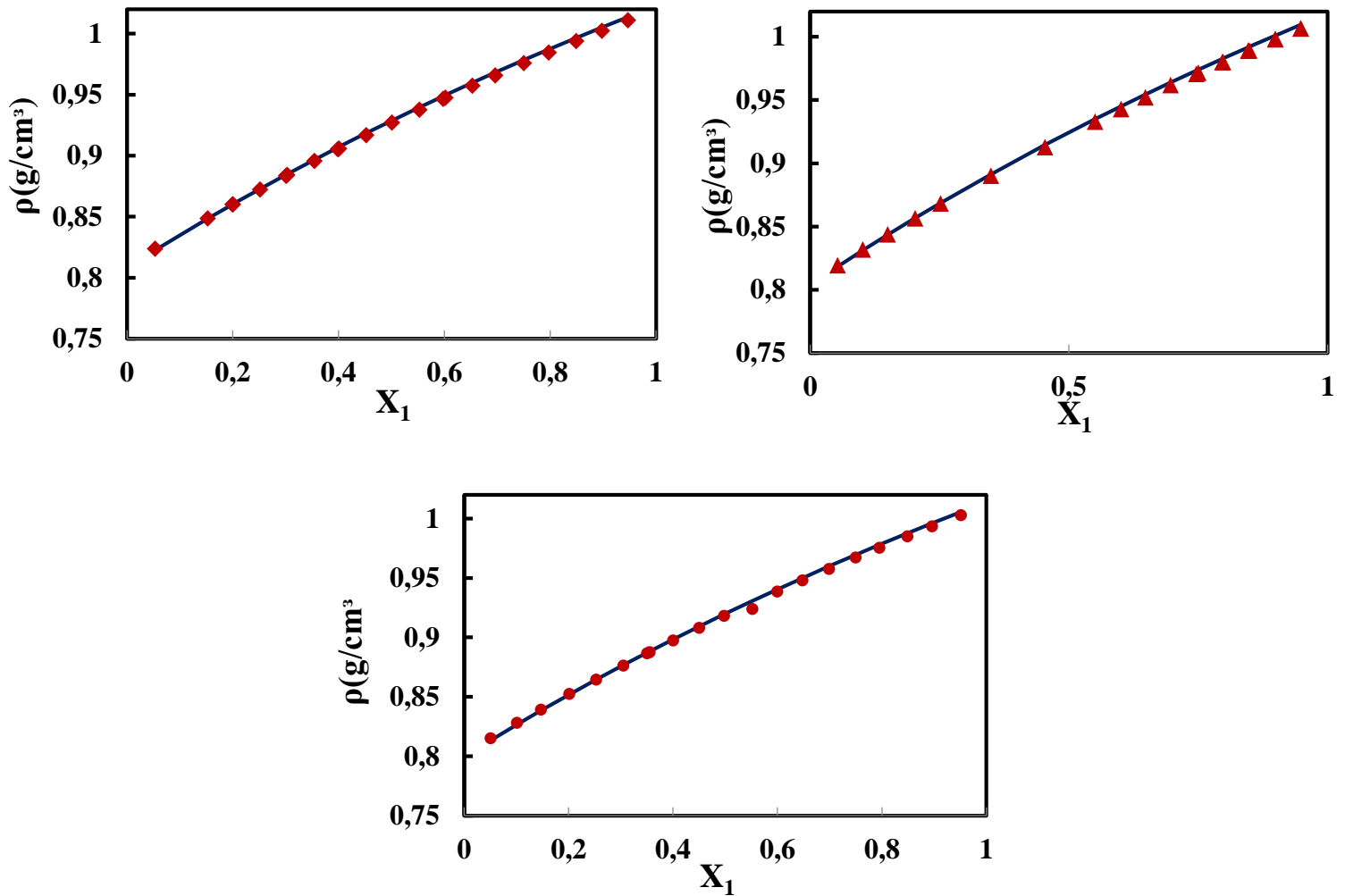
**Figure III.12:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Butan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2021]



**Figure III.13:** Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système DME (1) + Méthanol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; et 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [N.L. Benkelfat et al,2021]

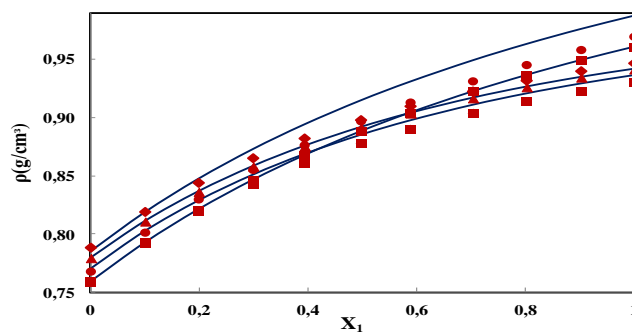
#### III.1.4. Système 22MEE/alcool :

La modélisation des valeurs littérature de la masse volumique «  $\rho$  » des systèmes contenant le (22MEE) pour les trois températures [293.15 K ; 298.15 K ; 303.15 K] ont été illustrées dans les figures [III.14]

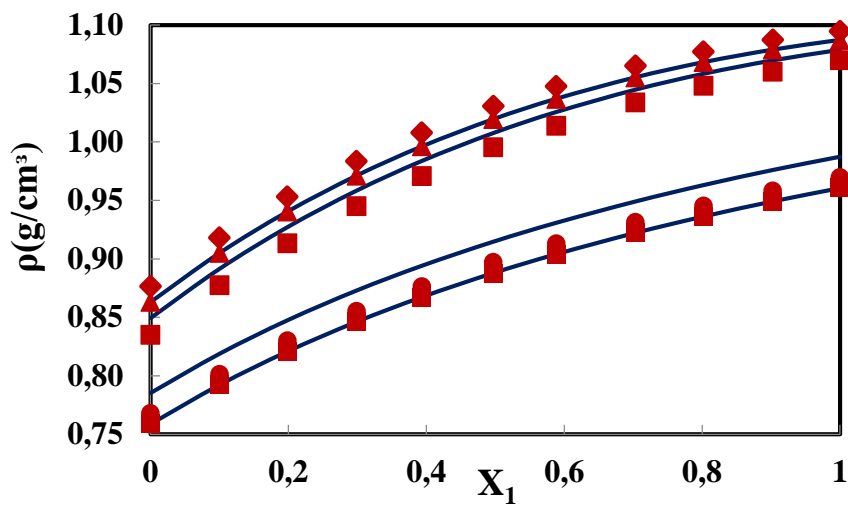


**Figures III.14** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PSRK du système 22MEE (1) + Butan-1-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 298.15 K  $\blacktriangle$  ; 303.15 K  $\bullet$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$ ) [I.Mozo et al,2007]

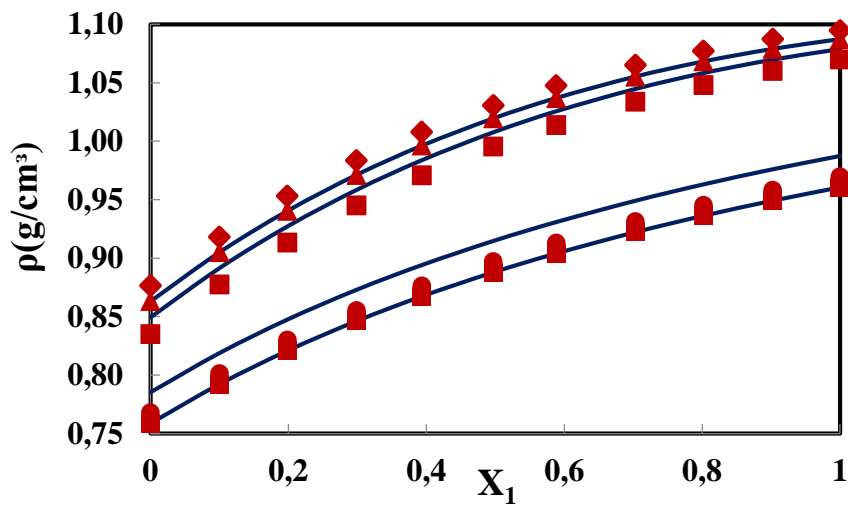
- **Essais de modélisation à l'aide des équations d'états VTPR, SRK et PR :**



**Figure III.15** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle VTPR du système 22EEE (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [F. Ouaar et al,2020]



**Figure III.16** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle SRK du système 22EEE (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [F. Ouair et al,2020]



**Figure III.17** : Modélisation de la masse volumique ( $\rho$ ) de la littérature à l'aide du modèle PR du système 22EEE (1) + Propan-2-ol (2) à différentes températures : 293.15 K  $\blacklozenge$  ; 303.15 K  $\blacktriangle$  ; 313.15 K  $\bullet$  ; 323.15 K  $\blacksquare$  : ce travail (—) ; ( $\blacklozenge$   $\blacktriangle$   $\bullet$   $\blacksquare$ ) [F. Ouair et al,2020]

**Tableau III.2 :** valeur du SSQ pour les différentes masses volumiques.

Produits	SSQ
22EEE (1) + Propan-1-ol (2)	3.570
22EEE (1) + Propan-2-ol (2)	3.339
22EEE (1) + Butan-1-ol (2)	3.575
22EEE (1) + Butan-2-ol (2)	1.943
2EE (1) + Propan-1-ol (2)	4.265
2EE (1) + Propan-2-ol (2)	3.682
2EE (1) + Butan-2-ol (2)	1.928
2EE (1) + éthanol (2)	5.573
2EE (1) + Méthanol (2)	7.136
DME (1) + Propan-1-ol (2)	0.200
DME (1) + Propan-2-ol (2)	-0.454
DME (1) + Butan-2-ol (2)	-2.471
DME (1) + Méthanol (2)	3.841
22MEE (1) + Butan-1-ol (2)	-0.097

L'équation de l'erreur relative (SSQ) est la suivante :

$$SSQ = \frac{100}{N} \sum \left( \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2$$

### III.1.5. Discussions :

Rappelons que les données de la littérature des la densité «  $\rho$  » ont été modélisés dans un intervalle de température de (293,15-t 313,15) K, et de pression  $P = 0,1$  MPa pour les systèmes binaires [22EEE, 2EE, DME] par l'équation PSRK.

En peut voir que toutes les valeurs de «  $\rho$  » diminuent linéairement avec l'augmentation de la température et elle augmente avec l'augmentation de la concentration  $x_1$  pour tous les systèmes binaires modélisés.

Les résultats observés après modélisation sont :

- On remarque pour tous les systèmes que les valeurs calculées tracées avec les données de la littérature disponible, semblent être assez cohérentes et suivre les tendances de concentration et de température avec les données.
- Le système 2EE / but-2-ol montre un décalage léger entre les données de la littérature et les valeurs calculées.
- Les valeurs calculées pour le système 2EE / éthanol représentent correctement les aux températures de 303.15K et 313.15K, par contre on remarque un léger décalage à 293.15 et 323.15K.
- La modélisation du système DME / but-2-ol à l'aide de l'équation d'état PSRK ne reproduit pas correctement les valeurs de la littérature.

- Pour le système [22MEE (1) + Butan-1-ol (2)] on observe clairement que les valeurs calculées redonnent clairement les données de la littérature.
- Nous pouvons dire que la modélisation par l'équation PSRK a lissé pratiquement toutes les valeurs de la littérature des systèmes étudiés contenant [22EEE ; 2EE ; 22MEE] dans divers solvants à l'exception du système [DME (1) + Méthanol (2)] qui ne redonne pas exactement les valeurs de la littérature après modélisation.
- Nous, nous sommes pas limités à une équation d'état, des essais de modélisation de la propriété thermo-physique (densité) à l'aide des équations d'état tel que VTPR, SRK et PR indiquent qu'ils ne sont pas adéquats pour représenter les données de la littérature comme s'est illustré dans les Figures II.15, II.16, II.17 au-dessus.

### III.2. Modélisation des équilibres liquide-vapeur (ELV) :

Produit	Pureté	N° CAS	Masse molaire
22EEE	0.990 [1]	111-90-0	134.18
Propan-1-ol	0.990 [1]	71-32-8	60.10
Propan-2-ol	0.998 [1]	67-63-0	60.10
Butan-1-ol	0.995 [1]	71-36-3	74.12
Butan-2-ol	0.990 [1]	78-92-2	74.12

**Tableau II.3 :** tableau récapitulatif des produits étudiés pour la modélisation des ELV.

Les résultats de corrélation de nos calculs de  $P_{x,y}$ , avec les modèles NRTL, UNIQUAC et UNIFAC modifié (DO) aux différentes températures sont illustrés dans les graphiques suivants :

Les systèmes binaires étudiés aux températures comprises entre [273.15K-363.15K] sont :

- 22EEE (1) + Prop-1-ol (2)
- 22EEE (1) + Prop-2-ol (2)
- 22EEE (1) + But-1-ol (2)
- 22EEE (1) + But-2-ol (2)

### III.2.1. Représentation graphiques de la modélisation des ELV des différents systèmes:

Le modèle UNIFAC découpe la molécule en plusieurs cycles, et le tableau suivant montre le découpage à travers lesquels nous avons pu faire nos calculs.

**Tableau III.4:** Découpage des molécules.

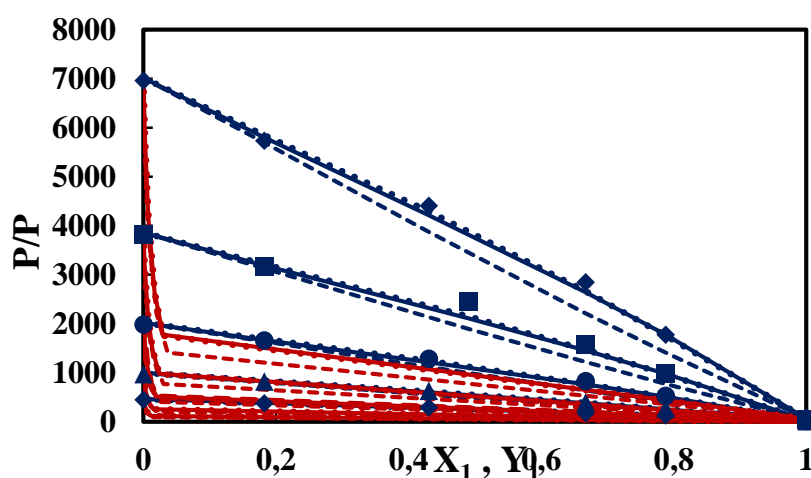
Composé	Groupe	$r_i$	$q_i$
2(2-éthoxyéthoxy) éthanol	$[OH_{(p)}]_1[CH_2O]_2[CH_3]_1[CH_2]_3$	5.290	4.612
But-1-ol	$[OH]_1[CH_3]_1[CH_2]_3$	3.454	3.052
But-2-ol	$[OH]_1[CH_3]_2[CH_2]_1[CH]_1$	3.453	3.048
Prop-1-ol	$[OH]_1[CH_3]_1[CH_2]_2$	2.779	2.512
Prop-2-ol	$[OH]_1[CH_3]_2[CH]_1$	2.779	2.508

$r_i$  : Volume de Van Der Waals

$q_i$  : l'aire de Van Der Waals

Pour modéliser les systèmes [222EEE] dans les divers solvants nous avons utilisés trois modèles thermodynamique ; NRTL ; UNIQUAC ; UNIFAC modifiée (Do), nous avons choisi de représenter dans chaque graphe cinq température allant de 273.15K à 363.15K.

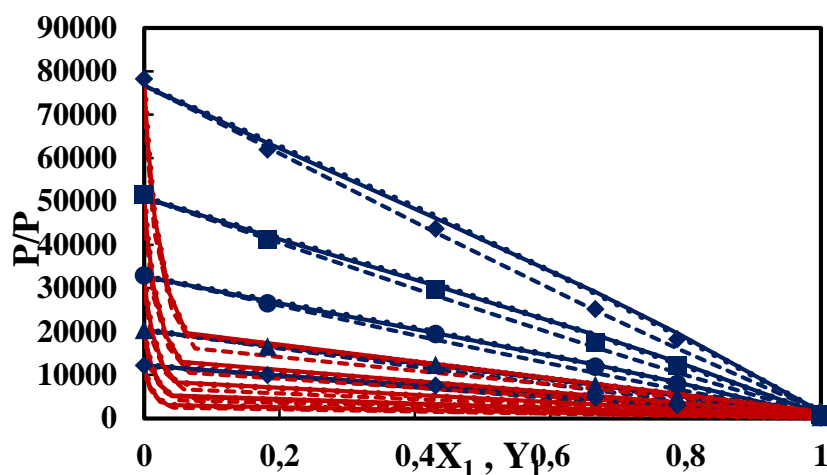
➤ 22EEE (1) +Propan-1-ol (2)



**Figure III.18 :** Modélisation des isothermes du système [22EEE (1) +Propan-1-ol (2)] NRTL

## Partie modélisation

(-); UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ : 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ : ce travail (—) ; (◆▲●■◆) [F. Ouaar et al,2020]



**Figure III.19** : Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) + Propan-1-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K◆ ; 333.15K ▲ ; 343.15K● ; 353.15K■ ; et 363.15K◆ : ce travail (—) ; (◆▲●■◆) [F. Ouaar et al,2020]

### Choix du modèle

Pour les deux modèles UNIQUAC et NRTL ( $\alpha = 0.35$ )

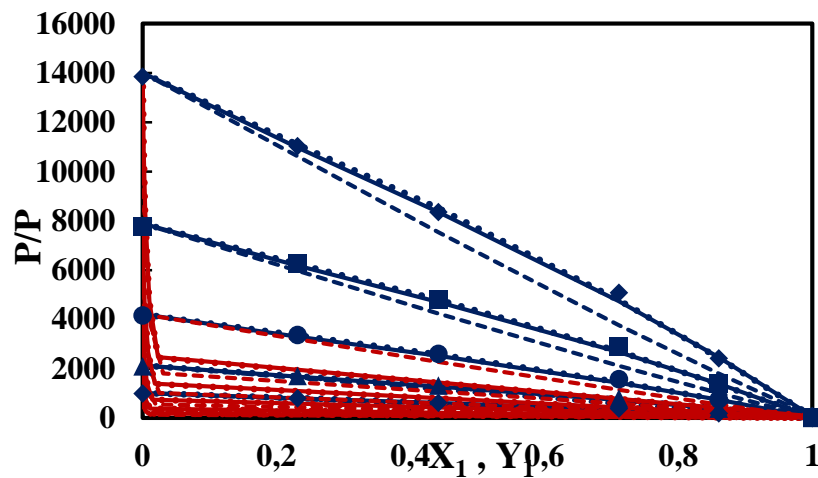
**Tableau III.5** : valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [2EEE (1) + Propan-1-ol (2)].

Modèle	SSQ
NRTL	0.990
UNIQUAC	0.970
UNIFAC	1.692

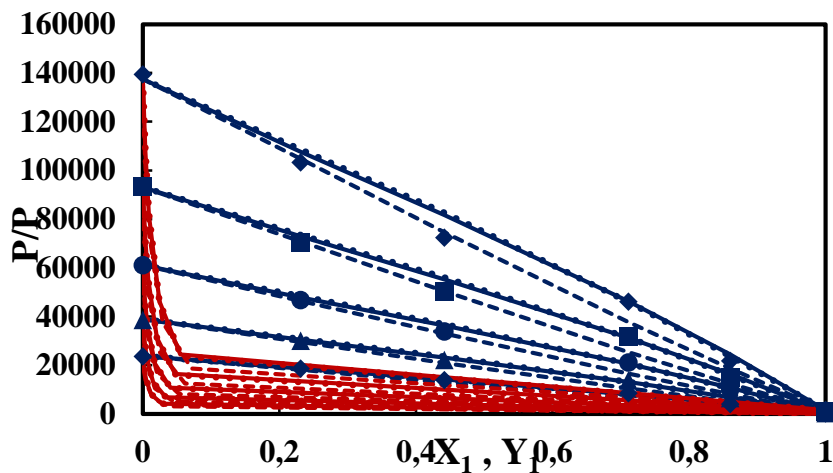
**Tableau III.6** : les paramètres d'interaction pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [2EEE (1) + Propan-1-ol (2)].

Modèle	$c_{ij}^0$ (cal/mol)	$c_{ji}^0$ (cal/mol)	$c_{ij}^{0,T}$ (cal/mol.°C)	$c_{ji}^{0,T}$ (cal/mol.°C)
NRTL	-10.686	167.391	0	0
	$\Delta u_{ij}^0$	$\Delta_{ji}^0$	$\Delta u_{ij}^{0,T}$	$\Delta_{ji}^{0,T}$
UNIQUAC	65.631	17.958	0	0

➤ 2EHE (1) +Propan-2-ol (2) :



**Figure III.20:** : Modélisation des isothermes du système [2EHE (1) +Propan-2-ol (2)] NRTL (-); UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ ; 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ : ce travail (—) ; (◆▲●■◆) [F. Ouair et al,2020]



**Figure III.21 :** Modélisation des isothermes du système [2EHE (1) +Propan-2-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K◆ ; 333.15K ▲ ; 343.15K● ; 353.15K■ ; et 363.15K◆: ce travail (—) ; (◆▲●■◆) [F. Ouair et al,2020]

**Choix de modèle :**

Pour les deux modèle modèles UNIQUAC et NRTL  $\alpha = 0.3$

## Partie modélisation

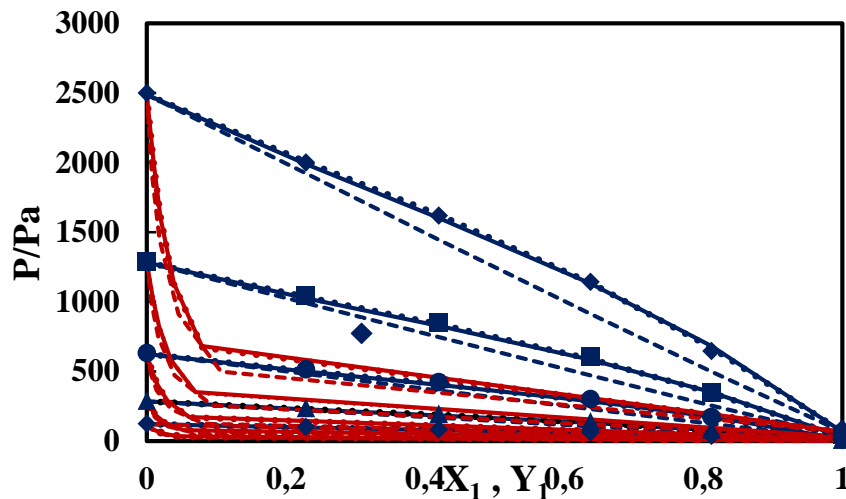
**Tableau III.7:** valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Propan-2-ol (2)].

Modèle	SSQ
NRTL	1.780
UNIQUAC	1.800
UNIFAC	2.946

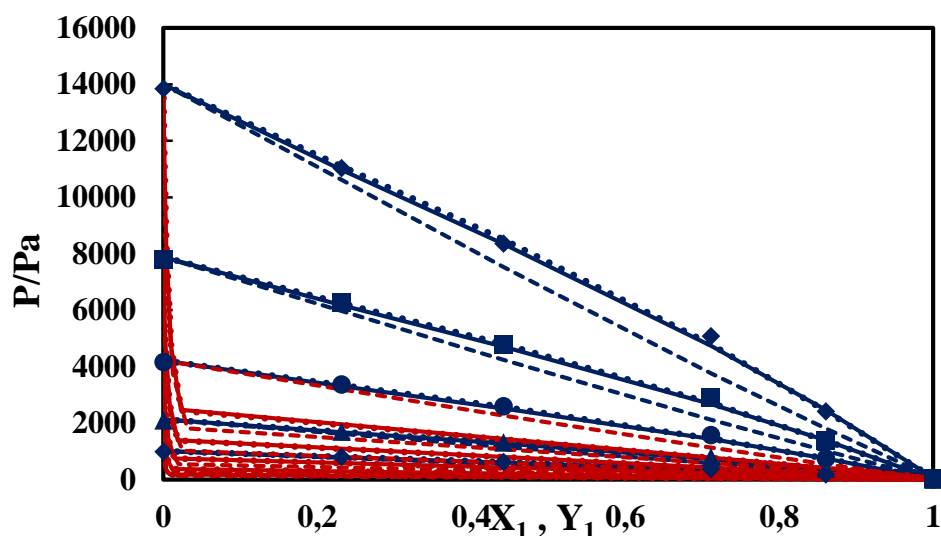
**Tableau III.8 :** les paramètres d'interaction pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Propan-2-ol (2)].

Modèle	$c_{ij}^0$ (cal/mol)	$c_{ji}^0$ (cal/mol)	$c_{ij}^{0,T}$ (cal/mol.°C)	$c_{ji}^{0,T}$ (cal/mol.°C)
NRTL	-40.957	237.502	0	0
	$\Delta u_{ij}^0$	$\Delta_{ji}^0$	$\Delta u_{ij}^{0,T}$	$\Delta_{ji}^{0,T}$
UNIQUAC	111.6344982	111.6344982	0	0

➤ 22EEE (1) + Butan-1-ol :



**Figure III.22 :** Modélisation des isothermes du système [22EEE (1) + Butan-1-ol (2)] NRTL (-); UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ ; 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ : ce travail (—) ; (◆▲●■◆) [F. Ouaar et al,2020]



**Figure II.22:** Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Butan-1-ol (2)] NRTL (-) ; UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K ◆ ; 333.15K ▲ ; 343.15K ● ; 353.15K ■ ; et 363.15K ◆: ce travail (—) ; (◆ ▲ ● ■ ◆) [F. Ouair et al,2020]

**Choix de modèle :**

Pour les deux modèles UNIQUAC et NRTL ( $\alpha = 0.4$ )

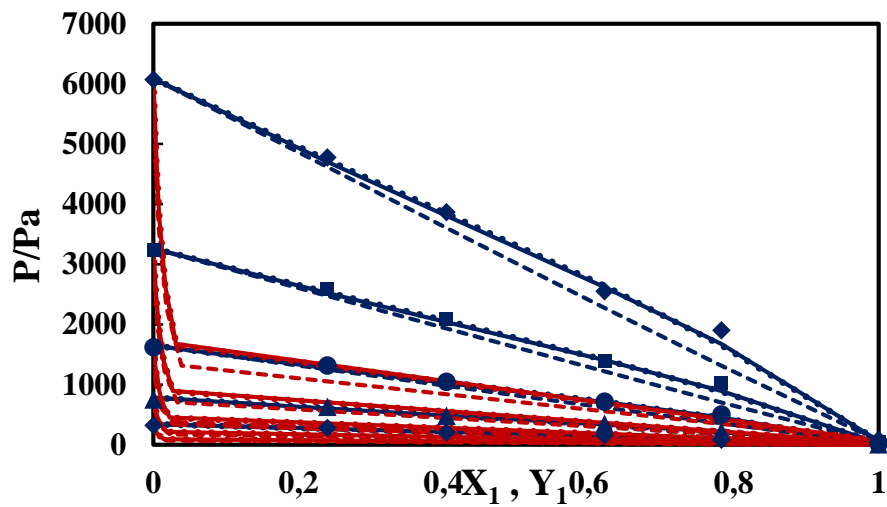
**Tableau III.9 :** valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Butan-1-ol (2)].

Modèle	SSQ
NRTL	0.100
UNIQUAC	0.100
UNIFAC	2.069

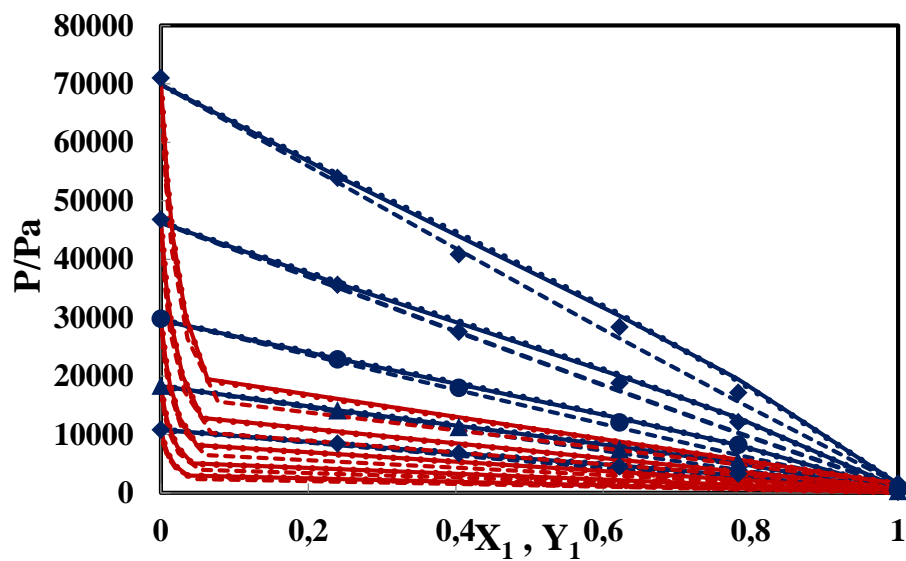
**Tableau III.10 :** les paramètres d'interaction pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Butan-1-ol (2)].

Modèle	$c_{ij}^0$ (cal/mol)	$c_{ji}^0$ (cal/mol)	$c_{ij}^{0,T}$ (cal/mol.°C)	$c_{ji}^{0,T}$ (cal/mol.°C)
NRTL	56.306	239.388	0	0
	$\Delta u_{ij}^0$	$\Delta_{ji}^0$	$\Delta u_{ij}^{0,T}$	$\Delta_{ji}^{0,T}$
UNIQUAC	76.652	15.299	0	0

➤ 222EEE (1) + Butan-2-ol (2) :



**Figure III.23** : : Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Butan-2-ol (2)] NRTL (-); UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 273.15K ◆ ; 283.15K ▲ ; 293.15K ● ; 303.15K ■ et 313.15K ◆ : ce travail (—) ; (◆ ▲ ● ■ ◆) [F. Ouair et al,2020]



**Figure II.24** : Modélisation des isothermes du système [2EEE (1) +Butan-2-ol (2)] NRTL (-); UNIQUAC (++) ; UNIFAC (---) aux différentes températures : 323.15K ◆ 333.15K ▲ ; 343.15K ● ; 353.15K ■ ; et 363.15K ◆ : ce travail (—) ; (◆ ▲ ● ■ ◆) [F. Ouair et al,2020]

**Choix de modèle :**

Pour les modèles NRTL et UNIQUAC ( $\alpha = 0.35$ )

**Tableau III.11** : valeur du SSQ pour les différents modèles dans le domaine de température étudié pour le système [22EEE (1) + Butan-2-ol (2)].

Modèle	SSQ
NRTL	1.010
UNIQUAC	1.022
UNIFAC	1.607

**Tableau III.12** : les paramètres d'interaction pour les modèles NRTL et UNIQUAC pour le système [22EEE (1) + Butan-2-ol (2)].

Modèle	$c_{ij}^0$ (cal/mol)	$c_{ji}^0$ (cal/mol)	$c_{ij}^{0,T}$ (cal/mol.°C)	$c_{ji}^{0,T}$ (cal/mol.°C)
NRTL	460.832	-185.774	0	0
	$\Delta u_{ij}^0$	$\Delta_{ji}^0$	$\Delta u_{ij}^{0,T}$	$\Delta_{ji}^{0,T}$
UNIQUAC	258.398	-155.925	0	0

### III.2.2 Discussion :

La modélisation des équilibres liquide-vapeur pour les quatre systèmes contenant le 22EEE dans différents solvants (Alcool) tel que le propan-1-ol, propan-2-ol, butan-1-ol ou butan-2-ol est représenté dans un domaine 273, 15 de température 363,15 K pour toute la gamme de composition.

Comme cité précédemment, on a utilisé trois modèles thermodynamique pour modéliser ces systèmes, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC modifiée (Do). Après étude des diagrammes de phase obtenus (**figure III.18- III.24**) et une comparaison des valeurs des erreurs relatives SSQ (**tableau III.5, III.7, III.9, III.11**) avec les différents modèles, on peut dire que le modèle UNIQUAC représente le mieux des valeurs calculés et permet de montrer le meilleur lissage des données de la littérature.

On remarque que pour tous les systèmes étudiés, la courbe de rosée est très voisine de l'un des axes  $P = 0$  ou  $y = 1$ . Ce comportement est dû à la différence de représenter des deux constituants.

Quant au modèle NRTL, il reproduit correctement les données de la littérature et il n'y a qu'une faible erreur entre le calcul et les valeurs de la littérature pour le système [22EEE (1) + Butan-2-ol]

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC modifiée (Do) n'a pas permis de reproduire correctement les données de la littérature de tous les systèmes étudiés.

### IV. Conclusion :

Dans cette partie, nous avons abordé une explication simplifiée du logiciel (Simulis) à travers lequel nous avons effectué les calculs. Nous avons présenté une idée générale à ce logiciel et comment il est utilisé dans divers calculs, que ce soit pour calculer les propriétés thermodynamique (l'état d'équilibre d'un liquide-vapeur) ou pour calculer les propriétés thermo physique des constituants et comment c'est un logiciel facile à utiliser et très utile.

Ensuite, nous avons abordé la partie résultats et nous avons expliqué de manière simple que les résultats de la masse volumique pour tous les systèmes qui ont été étudiés ont donné de bons résultats et sont en grand accord avec les données de la littérature en générale sauf pour le système [22EE (1) + éthanol (2)] et en toutes températures pour le système [DME (1) + Méthanol (2)] et nous avons également discuté dans la partie des résultats de la modélisation de l'équilibre vapeur-liquide.

Nous avons utilisé trois différents modèles, à savoir (NRTL, UNIQUAC) lesquels ont donné des résultats similaires entre eux avec une légère différence, et les résultats des deux étaient cohérents avec les données de la littérature. Quant au modèle (UNIFAC modifiée (Do)), il a donné des résultats complètement différents des données de la littérature. De cela, nous concluons que la modélisation en générale aide beaucoup à étudier beaucoup de données de la littérature, et cette modélisation peut être hautement compatible avec la littérature, et elle peut également ne pas être compatible.

Le travail effectué durant ce laps de temps nous a permis d'acquérir des connaissances supplémentaires à la théorie acquise pendant notre formation. Il aurait été souhaitable d'étudier la variation des paramètres d'interactions dans le cas de NRTL et UNIQUAC en fonction de la température, notre choix s'est porté sur l'acquisition d'une quantité de donnée importante et l'étude de plusieurs systèmes. En plus le temps imparti ne nous a pas permis de le faire.

## *References Bibliographiques*

- **N.L. Benkalfet Seladji, F. Ouaar, A. Hernandez, N. Munoz-Rujas, I. Bahadur, N. Chiali-Baba Ahmed, E. Montero, L. Negadi**, Measurements and modeling of physicochemical properties of pure and binary mixtures containing 1,2-dimethoxyethane and some alcohols, journal volume, **2021**
- **I. Mozo, An. García de la Fuente, I. González, A. Jua., and C. Cobos, José** Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. xxiv. densities, excess molar volumes, and speeds of sound at (293.15, 298.15, and 303.15) k and isothermal compressibilities at 298.15 k for 2-(2-alkoxyethoxy) ethanol+ 1-butanol systems, journal volume, **2007**.
- **F. Ouaar A. Negadi I. Bahadur L. Negadi**, Thermophysical approach to understand the nature of molecular interactions and structural factor between methyl isobutyl ketone and organic solvents mixtures, journal volume, **2020**.

# **Conclusion Générale**

## Conclusion Générale

---

Le présent travail entre dans le cadre d'un programme de modélisation sur les propriétés thermodynamique et thermo physiques des mélanges binaires contenant des composés dérivés des éthers de glycol et de leurs mélanges

Ce programme est développé au sein du laboratoire de thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire (LATA2M) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Les différences de comportement des substances sont dues à leurs propriétés physiques et chimiques telles que les propriétés thermodynamiques. L'intérêt de ce mémoire était, d'une part, de recueillir directement les données littéraires et exploitables et d'observer les tendances générales, et d'autre part, d'essayer d'obtenir de nouvelles informations.

L'objectif principal de ce travail de mémoire est la modélisation des propriétés thermo physiques et thermodynamique des systèmes contenant (22EE, 2EE, DME, 22MEE) et de leurs mélanges dans les divers alcools.

A cet effet, nous avons présentés une bibliographie sur les éthers de glycol et leurs importances dans le Domaine de l'industrie.

Ensuite nous avons passé en revue des différentes définitions sur les propriétés thermo physique et thermodynamique et nous avons expliqué l'équilibre liquide- vapeur et leur différentes équations d'états : Van Der Waals, Redlich-Kwonget (RK), Soave-Redlich-Kwonget (SRK), Peng-Robinson (PR), PSRK.

Nous passons ensuite à la présentation des résultats de la modélisation de la masse volumique «  $\rho$  » pour 14 systèmes binaires (22EEE, 2EE, 22MEE, DME) et des diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur de quatre systèmes binaires dans différents solvants alcooliques au différentes températures et à l'aide des modèle (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC Do) et l'équation d'état PSRK.

Cette étude nous a permis de montrer que les deux modèles (NRTL, UNIQUAC) étaient capables de présenter correctement le comportement des systèmes binaires étudiés par contre le modèle UNIFAC (Do) n'imite pas les données de la littérature.

L'équation de PSRK donne des bons résultats et représente les systèmes étudiés à l'exception de système [DME (1) + Méthanol (2)] un mauvais lissage a été observé pour cette équation lorsqu'on calcule la masse volumique.

# *Références Bibliographiques*

- **A. Ayad** , Contribution à l'étude des diagrammes de phases des mélanges contenant les polymère, thèse de magister, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, **2012**.
- **L.Bendiaf**, Contribution à l'étude de l'adsorption des polymères et des fluides dans des milieux confinés, Thèse de magister, **2009**.
- **H. Benyoucef**, Etude thermodynamique à l'aide des diverses équations d'état des mélanges binaires biodiesel / gazole : esters / n-alcane, Mémoire de Master, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, **2020**.
- **N.L. Benkalfet Seladji, F.Ouaar, A. Hernandez, N.Munoz-Rujas, I. Bahadur, N.Chiali-Baba Ahmed, E. Montero, L. Negadi**, Measurements and modeling of physicochemical properties of pure and binary mixtures containing 1,2-dimethoxyethane and some alcohols, journal volume,**2021**
- **A. Belkadi**, Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis thermodynamics, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2008**.
- **J-M. Brignon, C. Lenoble et A. Gouzy**, Ether de glycol, INERIS, **2015**
- **Caducee.net**, éthers de glycol, **2022**.
- **Comité de rédaction**. Produits cosmétiques - Interdiction de certains composants. Les Nouvelles pharmaceutiques,**2004**.
- **A. Cicoella**, Effets des éthers de glycol sur la reproduction Glycol ethers reproductive risks, INERIS, Parc Alata, BP2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France,**2006**
- **M.Z.D. Daouadji**, Propriétés thermodynamique, volumétrique et acoustique de système binaire contenant des composés dérivés de la production du biodiesel, Université Abou Bekr Belkaid- Tlemcen, **2016**
- **J. Etiemble**, Les éthers de glycol Une toxicité variable selon les composés, Centre d'expertise collective Inserm, **2003**.
- **Groupe d'experts du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de Franc**, Les éthers de glycol dans les produits de consommation et la santé, Rapport d'avancement.
- **Groupe d'experts du CSHPF**, Les éthers de glycol dans les produits de consommation : un état des lieux. In. Les éthers de glycol dans les produits de consommation et la santé, rapport d'avancement au directeur de santé. Paris : direction générale de la santé ,**2002**.
- **A. Hassen Bey**, Etude thermodynamique des mélanges ternaires (alcools+N-N diméthyleformamide+ chloroforme, Thèse de doctorat, Université de science de la technologie Houari Boumediene, **2017**.
- **T. Holderbaum et J. Gmehling**, PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC, University of Oldenburg, Chair of Industrial Chemistry, PO Box 2503, D2900 Oldenburg (FRG).

- **INRS**: Institut National de Recherche et de Sécurité, Ether de glycol, **2011**.
- **P. D. Ketttenis**, L'utilisation historique et actuelle des éthers de glycol, Oxygenated Solvents Producers Association, CEFIC, 4 Avenue Van Nieuwenhuysse, B-1160 Brussels, Belgium, **2003**.
- **R.E KIRK et D.F. OTHMER**. Encyclopaedia of Chemical Technology. Vol. 2, 3ème édition. New York: Wiley-Interscience, **1980**.
- **N. Kouadria**, Etudes de l'effet thérapeutique du pollen de palmier dattier sur quelques paramètres biochimiques contre la toxicité d'un solvant chez le lapin male, Université Biskra, **2020**.
- **I.Mozo, An.García de la Fuente, I.González, A. Jua., and C. Cobos, José** Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. xxiv. densities, excess molar volumes, and speeds of sound at (293.15, 298.15, and 303.15) k and isothermal compressibilities at 298.15 k for 2-(2-alkoxyethoxy) ethanol+ 1-butanol systems. **2007**
- **F. Ouaar**, Contribution à l'investigation des propriétés thermodynamique et thermo physique de mélange des constituants des molécules issues de la biomasse, Doctorat LMD, Université Abou-Bekr Belkaid-Tlemcen, **2020**.
- **O. Redlich; J.N.S Kwong**, On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions. Chem. Rev, **1949**.
- **L.Sahraoui**. Caractérisation Thermodynamique Des Binaires Esters Méthyliques/n-Alcanes Représentatifs Des Mélanges Biodiesel/Gazole. PhD Thesis, **2018**.
- **N. Simonet**, Evaluation et prévention des risques liés à l'utilisation de produits contenant des éthers de glycol, Mémoire de diplôme de doctorat en pharmacie, Université Henri Poincare-Nancy 1, **2005**.
- **G. Soave**. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. **1972**.
- **R. Sylvaine**, Evaluation de l'exposition professionnelle a l'Ethylène glycol n Butyl Ether et son acétate. Thèse de Doctorat en médecine diplôme d'état, Grenoble, 156, **2005**.
- **Van der Waals**. The equation of state of gases and liquids. Nobel Lectures in Physics **1873**.
- **A. A Yoskoimi et S. Nabil**, Etude thermodynamique de l'équilibre liquide-vapeur dans une unité de fabrication du bioéthanol par le modèle NRTL, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, **2014**.
- <https://www.mordorintelligence.com>

• [HTTPS://WWW.CADUCEE.NET](https://www.caducee.net)

## Résumé

Les éthers de glycol sont parmi les constituants les plus utilisés dans les industries, et répondent aux exigences de toutes les industries. Dans le cadre de ce mémoire l'objectif est une initiation à la recherche, à savoir apprendre à faire une recherche bibliographique, résumer les informations collectées, essayer de maîtriser l'utilisation des Logiciels, dans notre cas le Logiciel Similus (Prosim) tout en utilisant des équations d'état et des modèles de coefficients d'activité.

Par le biais de ces outils de travail, nous avons modélisé une quantité importante de données de la littérature. Certaines des équations et des modèles de coefficients d'activités lissent correctement les données des équilibres de vapeur liquide et des masses volumiques de nombreux systèmes binaires constitués d'éthers de glycol et d'alcools. Les Calculs ont été effectués à l'aide d'une équation PSRK et cela afin d'ajuster la masse volumique. Nous tenons à préciser que d'autres équations testés (VTPR, PR,) n'ont pas permis de représenter les valeurs de la masse volumique de la littérature. Trois modèles de coefficients d'activité semi-prédictifs (NRTL, UNIQUAC) et prédictifs UNIFAC (Do) ont permis de lisser les données des équilibres liquide-vapeur à différentes températures.

**Mots clés :** modélisation, masse volumique, équilibre liquide-vapeur, les éthers de glycol, équations d'état, les modèles de coefficients d'activités.

## Abstract

Glycol ethers are among the most used constituents in industries, and meet the requirements of all industries. As part of this thesis, the objective is an introduction to research, namely learning to do a bibliographical search, summarizing the information collected, trying to master the use of software, in our case the Similus Software (Prosim) while using state equations and activity coefficient models.

Through these working tools, we have modeled a large amount of data from the literature. Some of the activity coefficient equations and models correctly smooth the data for liquid- vapor equilibria and densities of many binary systems consisting of glycol ethers and alcohols.

The calculations were carried out using a PSRK equation and this in order to adjust the density. We would like to point out that other equations tested (VTPR, PR,) did not make it possible to represent the density values of the literature. Three semi-predictive (NRTL, UNIQUAC) and predictive UNIFAC (Do) activity coefficient models smoothed the liquid-vapor equilibrium data at different temperatures. Keywords: modeling, density, liquid-vapor equilibrium, glycol ethers, equations of state, activity coefficient models.

Keywords: modeling, density, liquid-vapor equilibrium, glycol ethers, equations of state, activity coefficient models.

## المخلص

تعتبر إثيرات الجليكول من بين المكونات الأكثر استخدامًا في الصناعات، وتفي بمتطلبات جميع الصناعات. كجزء من هذه الأطروحة، الهدف هو Similus Software مقدمة للبحث، أي تعلم إجراء بحث ببليوغرافي، وتلخيص المعلومات التي تم جمعها، ومحاولة إتقان استخدام البرنامج، في حالتنا أثناء استخدام معادلات الحالة والنشاط نماذج المعامل. من خلال أدوات العمل هذه، قمنا بنمذجة كمية كبيرة من البيانات من الأدبيات. (Prosim) تعمل بعض معادلات ونماذج معامل النشاط بشكل صحيح على تسوية البيانات الخاصة بتوازن بخار السائل وكثافة العديد من الأنظمة الثنائية التي وذلك لضبط الكثافة. نود أن نشير إلى أن المعادلات الأخرى التي PSRK تتكون من إثيرات الجليكول والكحول. تم إجراء الحسابات باستخدام معادلة ونماذج معامل (NRTL، UNIQUAC) لم تجعل من الممكن تمثيل قيم الكثافة للأدبيات. ثلاثة نماذج شبه تنبؤية (VTPR، PR) تم اختبارها التنبؤية سهلت بيانات توازن البخار السائل عند درجات حرارة مختلفة. الكلمات المفتاحية: النمذجة، الكثافة، توازن بخار UNIFAC (Do) نشاط السائل، إثيرات الجليكول، معادلات الحالة، نماذج معامل النشاط.

الكلمات المفتاحية: النمذجة، الكثافة، توازن بخار السائل، إثيرات الجليكول، معادلات الحالة، نماذج معامل النشاط.