

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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION
MOLECULAIRE, LATA2M

MEMOIRE

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MASTER en Chimie

Option : Chimie Physique et Analytique

Par

Mademoiselle **Chifaa Fatima Zohra Kherbouche**

sur le thème

**Investigation des propriétés thermodynamiques de mélanges
contenant des composées d'intérêt environnementale**

Soutenu publiquement le :21 /06 /2017 devant le jury d'examen composé de :

Président	Dr. Boucif Belhachemi	UABB-Tlemcen (Algérie)
Encadreur	Pr Latifa Negadi	UABB-Tlemcen (Algérie)
Examineur	Dr. Nouria Chiali-Baba Ahmed	UABB-Tlemcen (Algérie)

Année universitaire : 2016-2017

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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCCEN

FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION
MOLECULAIRE, LATA2M

MEMOIRE

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MASTER en Chimie

Option : Chimie Physique et Analytique

Par

Mademoiselle **Chifaa Fatima Zohra Kherbouche**

sur le thème

**Investigation des propriétés thermodynamiques de mélanges
contenant des composées d'intérêt environnementale**

Soutenu publiquement le :21 /06 /2017 devant le jury d'examen composé de :

Président	Dr. Boucif Belhachemi	UABB-Tlemcen (Algérie)
Encadreur	Pr Latifa Negadi	UABB-Tlemcen (Algérie)
Examineur	Dr. Nouria Chiali-Baba Ahmed	UABB-Tlemcen (Algérie)

Année universitaire : 2016-2017

Avant-propos

Ce travail enlevé au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance au Professeure Latifa Negadi, pour ses conseils, son soutien et son aide ainsi que pour la grande confiance et la gentillesse qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Boucif Belhachemi, Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement madame Nouria Chiali-Baba Ahmed, Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid qui a accepté d'examiner ma thèse.

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

Enfin, je dédicace ce travail à mes chers parents ainsi que mes frères et ma sœur.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : LES EQUATIONS D'ETAT.....	7
Introduction.....	7
I.1. Modèle du gaz parfait.....	8
I.2. Modèle du Van der Waals :.....	8
I.3. Les équations d'état cubiques généralisées :.....	10
<i>I.3.2. Equation de Soave-Redlich-Kwong.....</i>	<i>14</i>
I.3.3. L'équation de Peng Robinson.....	16
I.3.4. Translation de volume.....	17
I.4. Equation PSRK (Predictive Soave Redlich-Kwong).....	19
I.5. Equation VTPR (Volume Translated Peng Robinson).....	21
CHAPITRE II : MODELISATION DES DIAGRAMMES DE PHASES ELV.....	25
Introduction :.....	25
II.1. Critères d'équilibre entre les phases.....	25
II.2. Modélisation des équilibres entres phase a l'aide des équations d'état.....	27
II.2.1. Introduction.....	27
II.2.2. Systèmes étudiés.....	27
II.2.3. Présentation du programme Simulis (PROSIM).....	30
II.3. Résultats et discussion.....	31
II.3.1. Application de l'équation PSRK aux équilibres liquide-vapeur.....	33
II.3.2. Application de l'équation VTPR aux équilibres liquide-vapeur.....	43
II.3.3. Application de l'équation Peng Robinson.....	48
CONCLUSION GENERALE :.....	71

Introduction Générale

Introduction Générale

Pour la conception et l'optimisation des processus chimiques, et les opérations de séparation, les informations sur les équilibres entre phases et solubilités sont essentielles.

Il existe plusieurs méthodes permettant l'obtention d'informations sur les diagrammes de phases de mélanges de fluides ; La mesure directe des données des équilibres entre phases demeure une source importante d'information mais qui reste difficile et fort coûteuse. Ces informations sur les données expérimentales d'équilibre sont importantes, même si les modèles thermodynamiques sont utilisés pour calculer le comportement des phases d'un mélange.

Les modèles thermodynamiques peuvent aider à réduire le nombre de données expérimentales nécessaires pour un problème de conception spéciale, mais très souvent, au moins une partie des points expérimentaux sont nécessaires pour ajuster les paramètres d'interaction du modèle.

Parmi les outils utilisés dans la compréhension des diagrammes entre phases à hautes pressions, divers modèles et/ou équations d'état sont utilisées.

Les équations d'état permettent de caractériser l'état d'un fluide et constituent l'outil de base de l'étude des propriétés de gaz ou de liquides purs, ou de leurs mélanges, voire même des mélanges les plus complexes. L'équation d'état, dans sa forme usuelle, est une fonction mathématique qui relie les variables d'état d'un gaz : P, V, T et n. Elle prend la forme générale suivante :

$$f(P,V,T,n)=0$$

L'avantage de cette dernière est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses.

C'est en 1873 que Van der Waals a proposé la première équation d'état capable de prédire la coexistence liquide-vapeur. A partir de cette dernière, les équations d'état cubiques ont été le sujet fréquent de la recherche active.

Plusieurs équations d'état cubiques ont été proposées au cours du XX^{ème} siècle pour décrire le comportement de phases et les propriétés thermodynamiques des composés purs et de leurs mélanges.

En raison de leur simplicité et leur précision, les équations d'état cubiques sont les équations d'état les plus fréquemment utilisées pour la conception et l'étude des procédés chimiques à l'aide des ordinateurs. En effet, la précision des calculs des équilibres liquide-vapeur dépend de la précision des calculs de pressions de vapeur des composés purs et de la forme fonctionnelle des règles de mélange.

Il existe une grande variété d'équations d'état de forme cubique incluant un nombre plus ou moins important de paramètres. 0-+

n mentionnera l'usage courant de certaines d'entre elles en ingénierie pétrolière du fait de leur simplicité et de la rapidité de calcul qui en découle :

- l'équation de Redlich-Kwong (Redlich et Kwong, 1949);*
- l'équation de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972);*
- l'équation de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976);*
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Rauzy-Peneloux (Peneloux et al., 1982);*
- l'équation de Peng-Robinson corrigée par Stryjek-Vera (Peneloux et al., 1982).*

L'intérêt des équations cubiques, appréciées par leur simplicité d'utilisation, réside dans leur capacité à restituer correctement les équilibres liquide-vapeur.

L'objectif étant d'obtenir des résultats satisfaisants pour des mélanges avec un nombre quelconque de constituants en utilisant des informations dérivées exclusivement des constituants purs et des résultats expérimentaux de mélanges binaires.

L'application des équations d'état cubiques (entre autres) aux mélanges nécessite l'utilisation des règles mélanges plus ou moins complexes qui comprennent un (ou plusieurs) paramètres d'interaction binaires (k_{ij} , J_{ij} , ...). Ces derniers sont ajustés sur des données expérimentales de mélanges à deux constituants. Ils sont destinés à améliorer la qualité de restitution des équilibres liquide-vapeur des mélanges. Les règles de mélange de type van der Waals sont les plus largement utilisées bien qu'elles soient limitées aux mélanges non polaires ou faiblement polaires.

Au cours des dernières décennies, divers auteurs ont développé des équations d'état plus complexes dérivées des équations d'état cubiques. Ces équations utilisent la notion de contributions de groupes et sont prédictives (GCEOS group contribution equation of state). Parmi celles-ci citons les équations suivantes :

- PSRK(Predictive Soave Redlich-Kwong)
- VTPR(Volume Translate Peng Robinson)

Ces équations ont été développées par le groupe de recherche de Gmehling en 1991 pour PSRK (Holderbaum et al.) et 2001 pour VTPR (Schmid et al). Ces deux équations ont été établies pour améliorer la description des propriétés thermo physiques et diagrammes de phases de toutes les familles de molécules. Elles nécessitent la connaissance des propriétés de taille et de forme des groupements formant les molécules, ainsi que les paramètres d'interaction entre les groupements.

Néanmoins, à ce jour, les paramètres d'interaction pour plusieurs groupements restent encore non disponibles, ce qui implique une impossibilité d'application de ces équations, pour certaines familles de molécules.

Dans le présent travail, nous nous proposons d'étudier les diagrammes de phases d'équilibres liquide-vapeur de systèmes binaires en utilisant diverses équations d'état (Peng-Robinson, PSRK et VTPR.

Les systèmes choisis sont de deux types :

- *Mélanges contenant les molécules dérivées de la biomasse.*
- *Mélanges binaires contenant les perfluorocarbones en présence de gaz légers,*

On rappelle que les perfluorocarbones (PFC) présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes en raison des forces intramoléculaires et des forces intermoléculaires élevées qui les caractérisent. À la température ambiante, les perfluoro-n-alcane communs peuvent être groupés en composés gazeux et liquides en fonction de leurs points d'ébullition.

De nos jours, les molécules organiques perfluorocarbonées(PFC) sont d'une importance capitale dans une variété d'applications. Ils sont utilisés dans une variété de domaines allant des applications industrielles aux applications biomédicales, les sciences de l'environnement (les hydrocarbures perfluorés remplacent les chlorofluorocarbures (CFC)), les sciences des matériaux (les polymères d'alcane totalement et partiellement fluorés constituent des matériaux largement utilisés tels que le polytétrafluoroéthylène(PTFE, Teflon)). De plus, il a été constaté que la présence de chaînes perfluorées sur certaines molécules de tensioactifs augmente considérablement la solubilité des molécules dans le CO2 supercritique.

Les perfluorocarbones sont également au centre de l'intérêt pour la chimie pharmaceutique moderne, et l'incorporation de la teneur en fluor joue un rôle important dans le développement des médicaments. Ils sont actuellement utilisés dans l'oxygénation des tissus comme substituts du sang, d'excellents agents porteurs d'oxygène et de perfusats pour les organes isolés, les agents d'imagerie

diagnostique, la lubrification et le rembourrage pour les troubles articulaires, les milieux de culture cellulaire et les systèmes d'administration de médicaments.

Les PFC de masse moléculaire plus lourde ont montré une forte solubilité pour les gaz légers. Les PFC ne sont pas toxiques et présentent de faibles potentiels d'appauvrissement de l'ozone (ODPs).

Au contraire, ils possèdent un grand potentiel de réchauffement (GWP), ce qui limite l'utilisation des PFCs dans l'industrie à des chaînes de carbone plus longues. Cependant, la densité et la viscosité des PFCs augmentent avec une augmentation de la longueur de chaîne carbonée de la molécule. Une augmentation de ces propriétés peut réduire l'efficacité des processus de séparation multi-phases.

Par ailleurs, les molécules dérivées de la biomasse sont actuellement très étudiées en raison de leur intérêt environnemental, industriel ou surtout énergétique.

Parmi les différentes formes d'énergies renouvelables, on retrouve la biomasse. Ses ressources sont très diversifiées : elle peut être issue de l'agriculture, du bois et ses résidus, des algues, etc....

La biomasse est susceptible de fournir de la chaleur, de l'électricité, du gaz ou encore des biocarburants. L'intérêt pour la biomasse devient d'autant plus important qu'elle soit, à l'heure actuelle, la seule à pouvoir prétendre satisfaire la demande progressive en carburants pour les transports.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres :

- a. Dans le premier chapitre, nous avons présenté toutes les équations d'état cubiques dérivées du concept de van der Waals. Il s'agit des équations d'état cubiques de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng-Robinson (1976), ainsi que le concept de translation de volume. A cela, les équations prédictives utilisant la notion de contribution de groupes, à savoir PSRK (Prédictive Save Redlich Kwong, 1991) et VTPR (Volume Translate Peng Robinson, 2001) ont également été présentées en détail.*
- b. Le second chapitre est consacré à la modélisation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P-x-y) des systèmes binaire suivants :*
 - 1. CO₂+ perfluoro-n-octane ; + Perfluorodecaline ;+perfluorobenzene ; + perfluorotoluene ;+perfluoromethylcyclohexane ; +perfluorohexane ; + decafluorobutane ;*

2. Ethylène + perfluoro-n-octane ;+perluoro-n-heptane ; + perfluoro-n-nonane ; + decafluorobutane)
3. 2,5-Diméthylfurane (2,5-DMF) + 1-butanol ; + 2-Butanol ; + 1-hexanol ; + alcool furfurylique ; + méthyl isobutyl cétone ;
4. Alcool furfurylique + toluène ; + éthanol ;
5. Furfural + éthanol ; + butanol ; + toluène ; furfural+ méthyl isobutyl cétone ; + 2-methyl-2butanol

Les résultats obtenus à l'aide des différentes équations d'état aux données expérimentales disponibles dans la littérature (Tableau II.1, Tableau II.2)

Nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Les équations

d'état

Chapitre I : Les équations d'état

Introduction

Les équations d'état jouent un rôle important dans le domaine de la chimie et du génie chimique, en particulier dans la compréhension et dans l'étude des équilibres entre phases des fluides et des mélanges de fluides.

A l'origine, les équations d'état ont été utilisées, principalement, pour les composés purs. Lorsque la première équation d'état a été appliquée aux mélanges, ce fut uniquement pour les mélanges de composés non polaires (Soave, 1972 ; Peng et Robinson, 1976) et de composés légèrement polaires (Huron et al., 1978 ; Asselineau et al., 1978 ; Graboski et Daubert, 1978).

Depuis, les équations d'état ont été développées très rapidement pour le calcul des équilibres entre phases des mélanges non polaires et polaires.

L'avantage de l'équation d'état est son application dans un large intervalle de température et de pression pour divers composés, du gaz léger aux liquides denses. Elles peuvent être utilisées pour la représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide ainsi que des équilibres des fluides supercritiques.

Plusieurs équations d'état ont été proposées dans la littérature avec des bases empiriques, semi-empirique ou théoriques. Des revues importantes peuvent être trouvées dans les travaux de Martin (1979), Gubbins (1993), Tsonopoulos et Heidman (1985), Han et al. (1988), Anderko (1990), Sandler (1994) et Donohue et Economou (1995).

Le choix de telle ou telle équation reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée.

Dans ce chapitre nous allons passer en revue un certain nombre d'équations d'état utilisées dans ce travail pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires.

I.1. Modèle du gaz parfait

Le premier modèle thermodynamique qui a permis de décrire le comportement des gaz est le modèle du gaz parfait. Pour un nombre n de moles de gaz, on a :

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad (\text{I.1})$$

Où R est la constante molaire des gaz, égale à environ $8.315 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'élaboration de cette équation d'état repose sur la théorie cinétique dont les hypothèses sont les suivantes :

- le gaz est assimilé à un gaz monoatomique,
- l'isotropie des vitesses,
- la densité molaire uniforme ;
- aucune interaction entre les molécules (les pressions sont relativement faibles).

Ce modèle s'apparente à une équation d'état, car il relie les différentes variables intensives et spécifiques P , T , v . Une méthode simple d'application de la formule (I.1) consiste à se rappeler que dans les conditions normales de température et de pression ($T= 273 \text{ K}, P = 1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$) le volume occupé par 1 mol de gaz parfait est 22,4 L. En outre, il a une utilisation limitée aux gaz à basse pression. (Coquelet et *al.*, Année 2007).

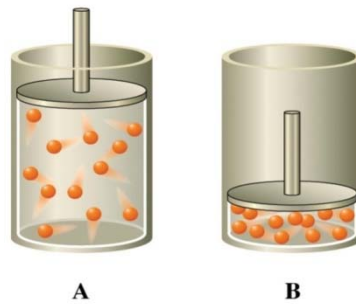
I.2. Modèle du Van der Waals :

Van der Waals a modifié l'équation d'état (I.1) en tenant compte des interactions entre les molécules. Il a effectué ces modifications car il y'a une utilisation limite aux gaz à base pression.

En considérant les forces de répulsion et d'attraction, il a proposé de modifier la pression cinétique par une pression moléculaire négative (les interactions attractives entre les molécules où a est le paramètre énergétique). L'expression de la pression moléculaire se déduit de l'expression du potentiel d'interaction entre les molécules. Les interactions répulsives sont également prises en compte *via* le covolume molaire b .

Selon le modèle de Van der Waals :

- Les molécules occupent un volume propre (volume exclu) incompressible.



- Les molécules sont soumises à des forces d'interaction.

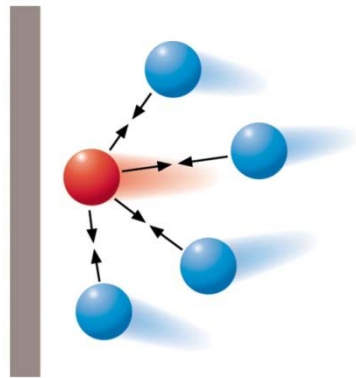


Figure I.1. Les interactions moléculaires

Donc l'équation s'écrit sous la forme suivante :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (\text{I.2})$$

Cette équation contient donc deux termes ; L'un attractif et l'autre répulsif. La détermination de a et b s'effectue au point critique (Cf. Figure I.3):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} = 0 \quad (\text{I.3})$$

Ainsi, on obtient :

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}, \quad (\text{I.4})$$

$$b = \frac{1 R T_c}{8 P_c}, \text{ et} \quad (\text{I.5})$$

$$Z_c = \frac{P_c T_c}{R T_c} = 0.375 \quad (I.6)$$

Cette équation fut la première à traduire l'existence d'une transition de phases de type « liquide-vapeur » et à rendre compte de l'existence d'un point critique. Elle représente moins bien les propriétés de la phase liquide que celles de la phase vapeur.

Afin de mieux rendre compte des propriétés thermodynamiques des fluides (tensions de vapeur et volumes), de nombreuses modifications de l'équation de van der Waals (VdW) ont été proposées. (Coquelet et al., 2007).

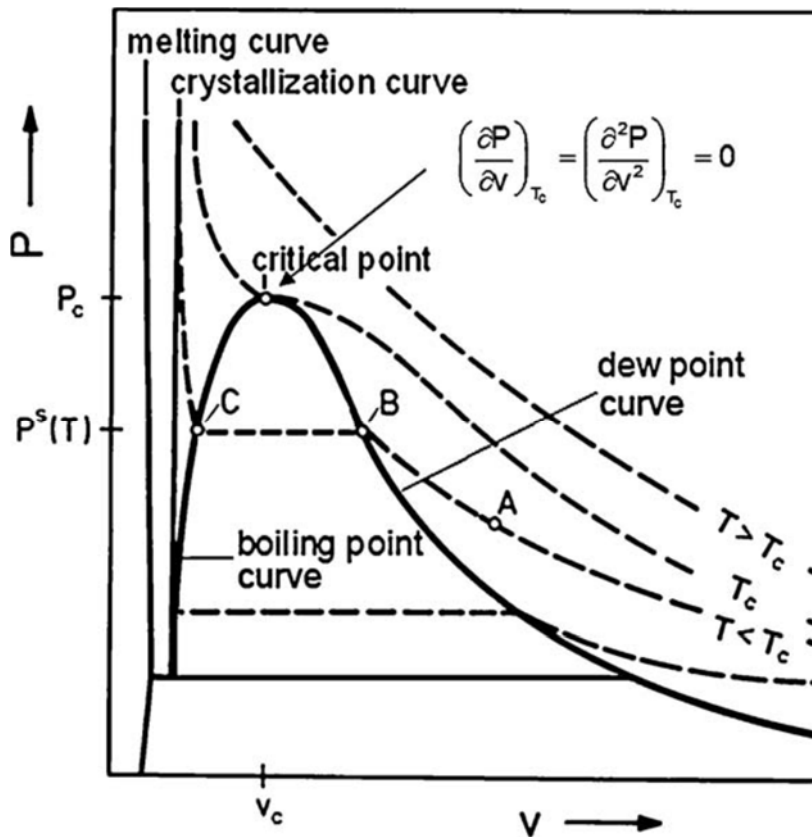


Figure I.2. Diagramme de phase d'un composé pur

I.3. Les équations d'état cubiques généralisées :

Depuis leur introduction, les équations d'état cubiques sont largement utilisées dans l'industrie chimique, en particulier celle du pétrole et du gaz. Le choix de ce type de modèle résulte principalement de sa simplicité et d'un large domaine d'application.

Cependant, ces modèles présentent des lacunes reconnues dans la prédiction des propriétés volumétriques pour les phases liquides. Chaque année, de nouvelles modifications sont proposées pour résoudre ces problèmes. Bien que les corrections des paramètres attractifs sont normalement liés au calcul de la pression de vapeur, une tendance qui a été suivie ; Elle concerne la correction du volume en utilisant la technique de translation de volume. L'autre option étant la proposition de fonctions co-volume dépendant de la température.(Young et al. 2016).

Ces équations ne sont que des améliorations de l'équation de Van der Waals(plus particulièrement de l'expression de la pression moléculaire qui comprend le paramètre attractif a).

Les équations d'état les plus fréquemment utilisées sont l'équation de Redlich-Kwong (RK), de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et de Peng Robinson (PR).

La forme générale des équations d'état cubiques est la suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + uV + wb^2} \quad (\text{I.10})$$

Pour chacune de ces équations d'état, les paramètres a , b , u , w sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.1 : Paramètres a , b , u et w des principales équations d'état cubiques utilisées dans ce travail :

Equation	u	W	B	A
VDW	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$
RK	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2 T_c^{2.5}}{P_c T^{1/2}}$
SRK	1	0	$\frac{0.08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0.42748R^2 T_c^2 [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2}{P_c}$ $f\omega = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
PR	2	-1	$\frac{0.07780R T_c}{P_c}$	$\frac{0.45724R^2 T_c^2 [1 + f\omega(1 - T_r^{1/2})]^2}{P_c}$ $f\omega = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$

1.3.1. Equation de Redlich-Kwong

En 1949, Redlich et Kwong ont proposé une première modification de l'équation de VDW. Il s'agit d'une équation empirique qui relie la température, la pression et le volume de gaz

Où P représente la pression, R est la constante du gaz, T est la température, V le volume molaire, a et b sont des paramètres de composants purs.

Cette équation est une modification thermique du terme attractif. L'équation de Redlich-Kwong fournit des résultats améliorés pour la phase vapeur par rapport au liquide. (Schmid et al.,2010). Cette équation est donnée par l'expression suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V+b)} \quad (I.7)$$

Le paramètre d'attraction "a" s'exprime sous la forme suivante :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (I.8)$$

Cette équation d'état peut être réécrite sous la forme :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (I.9)$$

avec :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (I.10)$$

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (I.11)$$

Alors que le covolume "b" garde la même expression que dans l'équation de Van der Waals.

Par application des contraintes critiques, on détermine les valeurs des paramètres Ω_a et Ω_b et du facteur de compressibilité critique. On trouve :

$$\Omega_a = 0,42748 \quad \Omega_b = 0.086640 \quad Z_c = \frac{1}{3} \quad (\text{I.12})$$

Les résultats, en ce qui concerne le calcul des masses volumiques, sont certainement améliorés en particulier ceux de la phase vapeur avec une meilleure estimation du facteur de compressibilité critique ($Z_c = 0.333$). Par contre, les prédictions de la masse volumique liquide et les tensions de vapeurs restent médiocres. L'équation d'état de Redlich–Kwong a cependant été l'une des plus utilisées, et constitue en particulier l'une des composantes de la méthode qui a été proposée par Chao et Seader (1961) pour le calcul des équilibres liquide vapeur.

Carnahan et Starling (1972) ont utilisé l'équation de Redlich–Kwong pour calculer les enthalpies de la phase vapeur pour différentes substances, la plupart étant polaires et/ou de symétrie non sphérique. Leurs résultats ont montré qu'elle constitue une amélioration significative de l'équation de Van der Waals.

Abbott (1979) a conclu que l'équation de Redlich–Kwong représente correctement les fluides simples tels que Ar, Kr et Xe (pour lesquels le facteur acentrique est nul), par contre elle n'est pas performante pour les fluides complexes (où le facteur acentrique est non nul).

L'équation d'état de Redlich–Kwong peut être utilisée pour les mélanges en appliquant les règles de mélange pour les paramètres de l'équation d'état. Elle constitue un remarquable succès par rapport à l'équation de van der Waals avec une meilleure description du terme attractif.

Joffe et Zudkevith (1966) ont montré qu'une amélioration substantielle dans la représentation de la fugacité des mélanges de gaz pouvait être obtenue en prenant les paramètres d'interaction comme des paramètres empiriques. Les calculs des propriétés critiques des mélanges binaires ont indiqué que l'ajustement de la valeur des paramètres d'interaction binaires dans les règles de mélange pour le paramètre "a" de l'équation de Redlich–Kwong pouvait réduire les erreurs relatives sur les propriétés critiques.

Spear et al. (1969) ont démontré que l'équation de Redlich–Kwong pouvait être utilisée dans les calculs des propriétés critiques liquide–vapeur pour les mélanges binaires.

Chueh et Prausnitz (1967a & 1967b) ont montré que l'équation de Redlich–Kwong peut être adaptée pour prédire aussi bien les propriétés vapeur que liquide. Plusieurs autres auteurs (Deiters et Schneider, 1976; Baker et Luks, 1980) ont appliqué l'équation de Redlich–

Kwong aux propriétés critiques et aux équilibres entre phases sous haute pression des mélanges binaires. Pour les systèmes ternaires, Spear et al. (1971) ont donné sept exemples pour lesquels les propriétés critiques liquide-vapeur des mélanges d'hydrocarbures ont été déterminées en utilisant l'équation de Redlich-Kwong : Les résultats montrant que la précision des calculs pour les systèmes ternaires est légèrement moins bonne que pour les systèmes binaires.

D'autre part, le succès de l'équation de Redlich-Kwong a permis le développement d'autres modifications pour améliorer sa précision, particulièrement pour la phase liquide.

1.3.2. Equation de Soave-Redlich-Kwong

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SRK) est une modification de l'équation Redlich-Kwong. Elle a été introduite En 1972. Soave a modifié l'expression du terme attractif en faisant intervenir une fonction α dépendant de la température. Cette modification permet d'améliorer le calcul des volumes des phases vapeur et liquide de certains fluides comme elle peut être appliqués pour les composés non polaires ou légèrement polaires. (Coquelet et al.,2007).

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (I.13)$$

$$\text{Avec : } T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et } m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega^2 \quad (I.14)$$

$$\text{Où : } M_0 = 0.48M_1 = 1.574M_2 = -0.176$$

L'équation de Soave-Redlich-Kwong est donnée comme suit :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)v} \quad (I.15)$$

La détermination des paramètres a et b de cette équation s'effectue de la même manière qu'avec celle de van der Waals. Au point critique les paramètres a et b sont donnés on fonction des température et pression critiques.

$$a = \Omega a \frac{R^2 (T_c^2)}{P_c} \quad (I.16)$$

$$b = \Omega b \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.17)$$

Cette équation permet de mieux corrélérer les données expérimentales dans un plus large domaine et d'améliorer la représentation de la zone critique. (Janecek et *al*, 2015)

Soave a permis d'obtenir une équation applicable tout le long de la courbe de saturation, par l'intermédiaire du terme correctif « alpha » qui tient compte, non seulement de l'influence de la température, mais aussi de la nature du fluide par l'intermédiaire du facteur acentrique ω .

Pour les températures supérieures à la température critique, il est admis que les expressions qui précèdent s'appliquent sans modification.

La valeur de Ω_a est bien entendue la même que celle attachée à l'équation d'état de Redlich-Kwong afin que les contraintes critiques soient respectées. Il en est de même du facteur de compressibilité critique découlant de l'équation d'état : sa valeur est égale à 1/3, donc nettement inférieure à celle qui correspond à l'équation d'état de Van der Waals, mais encore trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales qui, rappelons-le, se situent dans un intervalle 0.24 – 0.29.

Pour tester la précision de l'équation de Soave-Redlich-Kwong, les pressions de vapeur de nombreux hydrocarbures et plusieurs mélanges binaires ont été calculées et comparées avec les données expérimentales. Contrairement à l'équation originale de Redlich-Kwong, la modification de Soave a corrélé correctement la courbe expérimentale. Elle a également été capable de prédire les diagrammes de phase des mélanges dans la région critique.

Elliott et Daubert (1985) ont rapporté des calculs précis d'équilibres liquide-vapeur avec l'équation de Soave-Redlich-Kwong pour 95 systèmes binaires contenant les hydrocarbures, l'hydrogène, l'azote, le sulfure d'hydrogène, le monoxyde du carbone et le dioxyde du carbone.

Elliott et Daubert (1987) ont montré que l'équation de Soave-Redlich-Kwong améliore la précision des propriétés critiques pour ces mélanges. Des résultats précis (Han et al.; 1988) ont, également, été obtenus pour les calculs d'équilibres liquide-vapeur des mélanges symétriques et des mélanges contenant le méthane.

On ne s'étonnera donc pas de ce que la méthode de Soave-Redlich-Kwong conduise à un écart systématique par excès dans le calcul des volumes molaires, pour la phase liquide en

particulier : pour les hydrocarbures, cet écart est particulièrement sensible quand le poids moléculaire augmente.

Les tensions de vapeur, par contre sont assez bien représentées, comme le laisse prévoir le critère qui a été choisi pour la définition de la loi $a(T)$.

Entre la température d'ébullition sous pression atmosphérique et le point critique, les écarts sont de l'ordre de 1 à 2%. Par contre l'extrapolation vers les faibles températures réduites est mauvaise le plus souvent. Les nombreuses modifications qui ont été suggérées, depuis le travail de Soave, avaient essentiellement pour but d'améliorer le calcul des tensions de vapeur et de permettre une restitution acceptable des volumes molaires de la phase liquide. La première d'entre elles découle des travaux de Peng et Robinson (1976).

1.3.3. L'équation de Peng Robinson

En 1976, Peng et Robinson proposent un modèle légèrement différent, avec une fonction généralisée modifiée ce qui a conduit à des résultats légèrement améliorés pour les densités de liquide. (Schmid et *al.*,2010)

Cette équation est utilisée pour des composés polaires (ainsi que pour les hydrocarbures) et donne des résultats en général plus proches des résultats expérimentaux (principalement pour les propriétés volumétriques côté liquide) que l'équation SRK.(Coquelet et *al.*2007)

L'expression générale de l'équation de Peng-Robinson est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (I.18)$$

$$\alpha_{ii}(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26692\omega_i^2)(1 - T_{r,i}^{0.5})]^2 \quad (I.19)$$

Les paramètres a et b sont calculés au point critique :

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (I.20)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.21)$$

$$\text{avec } \Omega_a = 0.457240 \quad \text{et} \quad \Omega_b = 0.07780 \quad Z_c = 0.3074$$

Le facteur de compressibilité critique de l'équation Peng-Robinson ($Z_c=0.307$) est mieux estimé que celui de Redlich-Kwong ($Z_c=0.333$), mais reste encore surestimé par rapport aux données expérimentales. (Coquelet et *al.* 2007)

Peng et Robinson ont donné des exemples de l'utilisation de l'équation de pour prédire la pression de vapeur, le comportement volumétrique des systèmes binaires, ternaires et à plusieurs constituants. Ils ont conclu que l'équation peut être utilisée pour prédire, plus précisément, les pressions de vapeur des substances pures et les rapports d'équilibre des mélanges. L'équation de Peng-Robinson s'est avérée aussi performante sinon plus que l'équation de Soave-Redlich-Kwong. Han et al. (1988) ont indiqué que l'équation de Peng-Robinson est meilleure pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges contenant l'hydrogène et l'azote.

Les équations de Peng-Robinson et Soave-Redlich-Kwong sont utilisées largement dans l'industrie. Ces deux équations possèdent l'avantage de présenter correctement et facilement la relation entre la pression, la température et les compositions des phases dans les systèmes binaires ou à plusieurs constituants. En effet, elles nécessitent, uniquement, les propriétés critiques et le facteur acentrique, pour les généralisés, et un temps de calcul relativement court pour prédire correctement les équilibres entre phases.

Toutefois, le succès de ces modifications est limité à l'estimation de la pression de vapeur : Les calculs du volume du liquide saturé n'ont pas été améliorés.

I.3.4. Translation de volume

Afin de rendre compte de l'écart entre le volume molaire calculé et le volume molaire expérimental, la notion de translation de volume a été introduite par Pénélox *et al.* (1982).

Considérons l'équation cubique SRK et appliquons une translation de volume ($V + C$), nous aboutissons à :

$$P = \frac{RT}{V+c} + \frac{a(T)}{(V+C)(V+c+b)} \quad (\text{I.22})$$

C'est le troisième paramètre de l'équation cubique mettant en évidence la translation de volume et il est défini au point critique par :

$$V_c = V_c^{EdE} - V_c^{composé} \quad (I.23)$$

$V_c^{composé}$ est rapporté dans des tables thermodynamiques. Il est à noter que $a(T)$ est identique à celui présenté précédemment ;

De la même manière que pour le calcul des tensions de vapeur, une fonction bêta (β) qui modifie le terme $C_c a$ a été introduite. Le paramètre c dépend alors de la température :

$$c = c_c \beta(T_R) \quad (I.24)$$

Le paramètre c_c est déterminé en fonction des propriétés du composé au point critique :

$$c_c = (Z_c^{EdE} - Z_c) \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.25)$$

La fonction β a été définie par Ji et Lempe (1997) par la relation :

$$\beta(T_R) = \frac{0.35}{(0.35 + \eta |\alpha(T_R) - T_R|^x)} \quad (I.26)$$

η et χ sont les paramètres ajustés à partir des densités liquides. La fonction alpha utilisée dans l'équation est la fonction alpha généralisée dépendant du facteur acentrique correspondant à l'équation cubique utilisée.

L'étude des corps purs peut également être effectuée en considérant une autre approche qui repose sur le principe des états correspondants. (Coquelet et al., 2007).

Les améliorations obtenues par rapport à une translation de volume indépendante de la température sont significatives.

Enfin, d'autres auteurs comme Mathias et al. (1989) ou Chou et Prausnitz (1989) ont proposé des méthodes de translation de volume fonction de la température et de la densité. Cette approche fait perdre à l'équation d'état son caractère cubique à cause de la dépendance en densité (le volume n'est plus obtenu par une équation polynomiale de degré 3). La résolution de l'équation et le calcul des propriétés de phases deviennent plus complexes, ce qui n'est pas recherché pour les applications pétrolières.

Par ailleurs, d'autres auteurs ont développé des équations d'état cubiques prédictives utilisant le concept de la contribution des groupes (GC-CEOS). Parmi ces équations, nous passons en revue les équations PSRK et VTPR.

I.4. Equation PSRK (Predictive Soave Redlich-Kwong)

L'équation PSRK est basée sur la modification de l'équation de Soave-Redlich-Kwong qui donne de bons résultats pour les équilibres liquide-vapeur pour les mélanges polaires ou légèrement polaires. L'équation PSRK est donnée comme suit:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(v+b)v} \quad (\text{I.27})$$

Deux modifications ont été nécessaires pour obtenir une équation d'état qui prédit les équilibres liquide-vapeur de mélanges polaires et non polaires.

La première modification concerne la dépendance de la température du paramètre a du composé pur, initialement exprimé par Soave en fonction du facteur acentrique ω .

$$a_i = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} f(T) \quad (\text{I.28})$$

$$f(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (\text{I.29})$$

$$c_1 = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (\text{I.30})$$

Cette dépendance à la température produit des données de pression de vapeur, suffisamment précises, pour les composés non polaires, mais des améliorations sont encore nécessaires pour les composés polaires. Par conséquent l'expression proposée par Mathias et Copmann est utilisé dans l'équation PSRK comme suit :

$$f(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5}) + c_3(1 - T_r^{0.5})]^2 T_r < 1 \quad (\text{I.31})$$

$$f(T) = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5})]^2 T_r > 1 \quad (\text{I.32})$$

L'utilisation des trois paramètres ajustables améliore en particulier la description de la pression de vapeur des composés purs pour les composés polaires. Ceci est évidemment important lorsque la prédiction du comportement réel des mélanges polaires est nécessaire.

La deuxième modification concerne la règle de mélanges pour le paramètre a . De développements récents de Heidmann, et de Kokal(1990) et Michelsen(1990) qui relient le paramètre a à l'énergie de Gibbs d'excès g_0^E à pression nulle. La dépendance de pression de g^E est plus petite que la pression la plus faible. C'est pourquoi n'importe quelle méthode de contribution de groupes comme UNIFAC peut être utilisée pour le calcul de g_0^E .

Michelsen a proposé une règle de mélanges basée sur l'état de référence à pression nulle, avec une première et seconde approximation.

- La première inclut un schéma d'extrapolation qui est appelé «méthode d'extrapolation»,
- La deuxième approximation est appelée «modification de Huron et Vidal»

L'approximation de premier ordre est la plus simple. Elle est utilisée pour l'équation PSRK :

$$a = b \left[\frac{g_0^E}{A_1} + \sum X_i \frac{a_i}{b_i} + \frac{RT}{A_1} \sum X_i \ln \frac{b}{b_i} \right] \quad (\text{I.33})$$

Elle est basée sur l'approximation précédente avec la règle de mélange. Michelsen a recommandé une valeur de $A_1 = -0.593$ cette valeur est changée en $A_1 = -0.65663$ pour PSRK qui donne de meilleurs résultats à des pressions plus élevées, donc PSRK est particulièrement adaptée aux conditions, d'où l'utilisation d'une approche $\gamma - \phi$ est difficile c'est-à-dire lorsque le comportement réel de la phase vapeur est inconnue et non négligeable ou insuffisant.

Lorsque des composants supercritiques sont présents, l'équation PSRK est utilisée comme un modèle supplémentaire pour prédire les équilibre liquide-vapeur ou les solubilités des gaz, car elle n'est pas conçu pour remplacer des méthodes bien connues et utiles comme UNIFAC.

L'équation (I.26) est utilisée avec le modèle UNIFAC et la règle de mélange linéaire pour le calcul du paramètre b . (Holderbaum et *al.* 1991)

$$b = \sum X_i b_i \quad (\text{I.34})$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{I.35})$$

Dans le modèle VTPR, l'équation d'état Peng-Robinson a été modifiée en introduisant un paramètre de translation afin d'améliorer la description des densités du liquide. L'expression générale de l'équation VTPR est donnée par :

$$P = \frac{RT}{(v+c-b)} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)} \quad (I.36)$$

Comme pour l'équation de VDW, le paramètre attractive a_{ii} et le co-volume b_{ii} pour les composés purs peuvent être calculés directement à partir du point critique

$$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (I.37)$$

$$b_{ii} = 0.0778 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (I.38)$$

La dépendance par rapport à la température du paramètre attractif est prise en compte par la fonction α de Twu

$$a_{ii} = a_{c,i} \alpha_i(T) \quad (I.39)$$

Avec l'introduction de la fonction α de Twu, tous les « problèmes » causés par la fonction α de Mathias Copman ont été résolus.

Le paramètre α dépend de l'état considéré. Pour une température réduite, $T_r < 1$, Twu et al (2001) ont proposé l'équation suivante :

$$\alpha_i(T) = T_{r,i}^{Ni(M_i-1)} \exp[L_i(1 - T_{r,i}^{NiM_i})] \quad (I.40)$$

Les paramètres requis L, M et N sont adaptés au composé pur. Les pressions de vapeur et parfois, les capacités calorifiques du liquide sont utilisés. Ces dernières fournissent des informations fiables sur la pente de la courbe de pression de vapeur surtout à basse température, où les pressions de vapeur sont difficiles à mesurer avec la précision requise.

A $T_r > 1$, une forme généralisée de la fonction α a été suggérée par Twu

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (I.41)$$

Dans la forme généralisée, la valeur de la fonction α est calculée en tenant compte du facteur acentrique et des paramètres L, M, et N généralisés dérivés des solubilités des gaz

Azote et Hydrogène dans les alcanes à longues chaînes. Le passage entre les états sous et supercritique provoque une discontinuité de la fonction α . (Schmid et *al.* 2011).

Comme pour PSRK, des groupements ont été établis pour décrire les molécules. Bien qu'elle soit moins fournie que celle de l'équation PSRK, la banque de données des paramètres de VTPR est régulièrement mise à jour.

Chapitre II

Modélisation des

diagrammes de phases

ELV

Chapitre II : Modélisation des diagrammes de phases ELV

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons l'essentiel des résultats obtenus dans le présent travail qui a été consacré à la détermination des diagrammes de phases d'équilibre liquide-vapeur à différentes températures pour deux types de systèmes :

- les mélanges contenant des molécules dérivées de la biomasse.
- les mélanges contenant les perfluorocarbones (PFCs) en présence de gaz légers,

Pour ce faire, l'équation d'état cubique Peng-Robinson (avec deux règles de mélange), et les équations d'état prédictives utilisant la notion de contribution de groupes; à savoir PSRK et VTPR, ont été appliquées pour modéliser et prédire les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P - x - y) des systèmes binaires. Les calculs ont été effectués en utilisant le programme Simulis (PROSIM).

II.1. Critères d'équilibre entre les phases

Il est bien établi qu'une phase liquide d'un mélange binaire ou à plusieurs constituants est en équilibre avec sa vapeur lorsque :

- La température (T) et la pression (P) des deux phases sont égales.
- Le potentiel chimique (μ) des phases liquide et vapeur sont équivalents cela veut dire :

$$T' = T'' = T'''$$

$$P' = P'' = P''' \tag{II.1}$$

$$\mu_1' = \mu_1'' = \mu_1'''$$

$$\mu_m' = \mu_m'' = \mu_m'''$$

Où les « primes » distinguent entre les phases liquides et vapeur, respectivement.

Les potentiels chimiques sont simplement reliés à la fonction de Gibbs par :

$$G = \sum_{i=1}^m X_i \mu_i \quad (\text{II.2})$$

$$\text{Avec } x = 1 - \sum_{i=1}^m x_i$$

En utilisant le critère précédent ($G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2$, $x_1 = 1-x_2$, $\mu'_1 = \mu''_1$, $\mu'_2 = \mu''_2$), la condition d'équilibre pour un mélange binaire peut être exprimée en terme de la fonction de Gibbs comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' \quad (\text{II.3})$$

$$G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' \quad (\text{II.4})$$

La transformation des équations précédentes en termes de la fonction d'Helmholtz (équation (II.2)), nous donne :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)'' = \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)'' \quad (\text{II.5})$$

$$\left[A + PV - x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)'' \right]' = \left[A + PV - x_2 \left(\frac{\partial A}{\partial x_2} \right)'' \right]'' \quad (\text{II.6})$$

Où les paramètres A, V et x représentent la fonction d'Helmholtz, le volume et la fraction molaire, respectivement.

De la même façon, nous pouvons déterminer les conditions d'équilibre d'un système à divers constituants sous deux phases en utilisant $G = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 + x_3\mu_3$, $x_1 = 1-x_2-x_3$, $\mu'_1 = \mu''_1$, $\mu'_2 = \mu''_2$, $\mu'_3 = \mu''_3$). Les critères d'équilibre sont alors exprimés comme suit :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)'' \quad (\text{II.7})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)' = \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)'' \quad (\text{II.8})$$

$$G' - x_2' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}' - x_3' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}' = G'' - x_2'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_2} \right)_{T,P}'' - x_3'' \left(\frac{\partial G}{\partial x_3} \right)_{T,P}'' \quad (\text{II.9})$$

II.2. Modélisation des équilibres entre phase a l'aide des équations d'état

II.2.1. Introduction

Pour pouvoir effectuer les calculs à l'aide des équations d'état, il est nécessaire d'appliquer les critères d'équilibres entre phases citées précédemment. Pour cela, on peut procéder de deux manières :

- Calcul éclair « flash/éclair » : Dans ce cas, la température et la pression sont données. Le calcul se fera pour les compositions des deux phases (s'il s'agit d'équilibres diphasiques) ou celles des trois phases (s'il s'agit d'équilibres triphasiques).
- Calcul du point de bulle ou du point de rosée : Dans ce cas, la température et la composition de l'une des phases sont données. On calcule alors la pression d'équilibre et la composition de l'autre phase.

Dans le cadre de notre travail, nous avons réalisé, pour tous les systèmes binaires, le calcul « éclair » puisqu'il permet de rapporter les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur pour tout l'intervalle de composition.

II.2.2. Systèmes étudiés

Comme signalé précédemment, deux types de mélanges ont été traités dans ce travail.

Il s'agit

- des mélanges contenant des molécules dérivées de la biomasse, et
- des mélanges contenant les perfluorocarbones (PFCs) en présences de gaz légers.

qui sont rapportés dans les tableaux II.1 et II.2.

Ces systèmes ont été traités à l'aide d'un programme disponible au sein de notre laboratoire : Simulis (PROSIM)

Tableau II.1. Systèmes binaires contenant les PFC

Systèmes	T(K)	Références
CO ₂ (1) + perfluoro-n-octane(2)	293.15-253.15	Dias <i>et al.</i> , Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (7), pp 2341–2350
CO ₂ (1) + perfluorodecaline(2)	293.15-253.15	Dias <i>et al.</i> , Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (7), pp 2341–2350
CO ₂ (1) + perfluorobenzene(2)	293.15-253.15	Dias <i>et al.</i> , Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (7), pp 2341–2350
CO ₂ (1) + perfluorotoluene(2)	293.15-253.15	Dias <i>et al.</i> , Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (7), pp 2341–2350
CO ₂ (1) + perfluoromethylcyclohexane(2)	293.15-253.15	Dias <i>et al.</i> , Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45 (7), pp 2341–2350
CO ₂ (1) + perfluorohexane(2)	303.15-323.15	Tochigi <i>et al.</i> , J. of Supercritical Fluids 55 (2010), pp 682–689
CO ₂ (1) + decafluorobutane(2)	268.15-293.15	Valtz <i>et al.</i> ; Fluid Phase Equilibria 304 (2011), pp 44–51
Ethylène(1) + perfluoro-n-octane(2)	293.27-353.23	Nelson <i>et al.</i> ; Fluid Phase Equilibria 408 (2016), pp 33–37
Ethylène(1) + decafluorobutane(2)	268.15-298.13	Köster <i>et al.</i> ; Fluid Phase Equilibria 336 (2012), pp 104–112
Ethylène(1) + perfluoro-n-heptane(2)	308.2-338.18	Tebbal <i>et al.</i> , Fluid Phase Equilibria 429 (2016), pp 37–44.
Ethylène(1) + perfluoro-n-nonane(2)	293.21-353.21	Nelson <i>et al.</i> ; Fluid Phase Equilibria 429 (2016), pp 37–44.

Tableau II.2. Systèmes binaires contenant les molécules dérivées la biomasse

Systèmes	T(K)	Références
2,5-Dimethylfurane(1) + 1-butanol(2)	313.15-393.15	Kara Zaitri et al. ; Fuel 95 (2012) 438–445
2,5-Dimethylurane(1) + 2-butanol(2)	313.15-393.15	Kara Zaitri et al. ; Fuel 95 (2012) 438–445
2,5-Dimethylfurane(1) + 1-hexanol(2)	313.15-393.15	Kara Zaitri et al. ; Fuel 95 (2012) 438–445
2,5-Dimethylfurane(1) + alcool furfuryl(2)	273.15-393.15	Negadi et al. ; J. Chem. Thermodynamics 70 (2014) 233–238
2,5-Dimethylfurane(1) + isobutyl cétone(2)	273.15-393.15	Negadi et al. ; J. Chem. Thermodynamics 70 (2014) 233–238
Alcool furfurylique(1) + toluene(2)	273.15-363.15	Bendiaf et al. ; Fuel 122 (2 ;014) 247–253
Alcool furfurylique(1) + ethanol(2)	273.15-363.15	Bendiaf et al. ; Fuel 122 (2 ;014) 247–253
Furfural(1) + ethanol(2)	283.15-363.15	Negadi et al. ; Communication privée.
Furfural(1) + 2-butanol(2)	283.15-363.15	Negadi et al. ; Communication privée.
Furfural(1) + toluene(2)	273.15-363.15	Bendiaf et al. ; Fuel 122 (2014) 247–253
Furfural(1) + méthyl isobutyl cétone(2)	353.2	Zaitseva et al. ; Fluid PhaseEquilibria 372 (2014) 85–99
Furfural(1) + 2-methyl-2-butanol(2)	353.2	Zaitseva et al. ; Fluid PhaseEquilibria 372 (2014) 85–99

II.2.3. Présentation du programme Simulis (PROSIM)

Le programme Simulis développé par la société PROSIM permet de calculer les propriétés physico-chimiques, thermodynamiques, de transfert et d'équilibres entre phases pour les corps purs et les systèmes à plusieurs constituants.

Les calculs peuvent être effectués en utilisant l'interface proposée par le logiciel, ou à une feuille de calcul Microsoft Excel préparée préalablement et qui permet d'accéder au programme à travers le calculateur.

Une copie feuille de calcul Microsoft Excel est présentée ci-après :

The screenshot displays an Excel spreadsheet with the following sections:

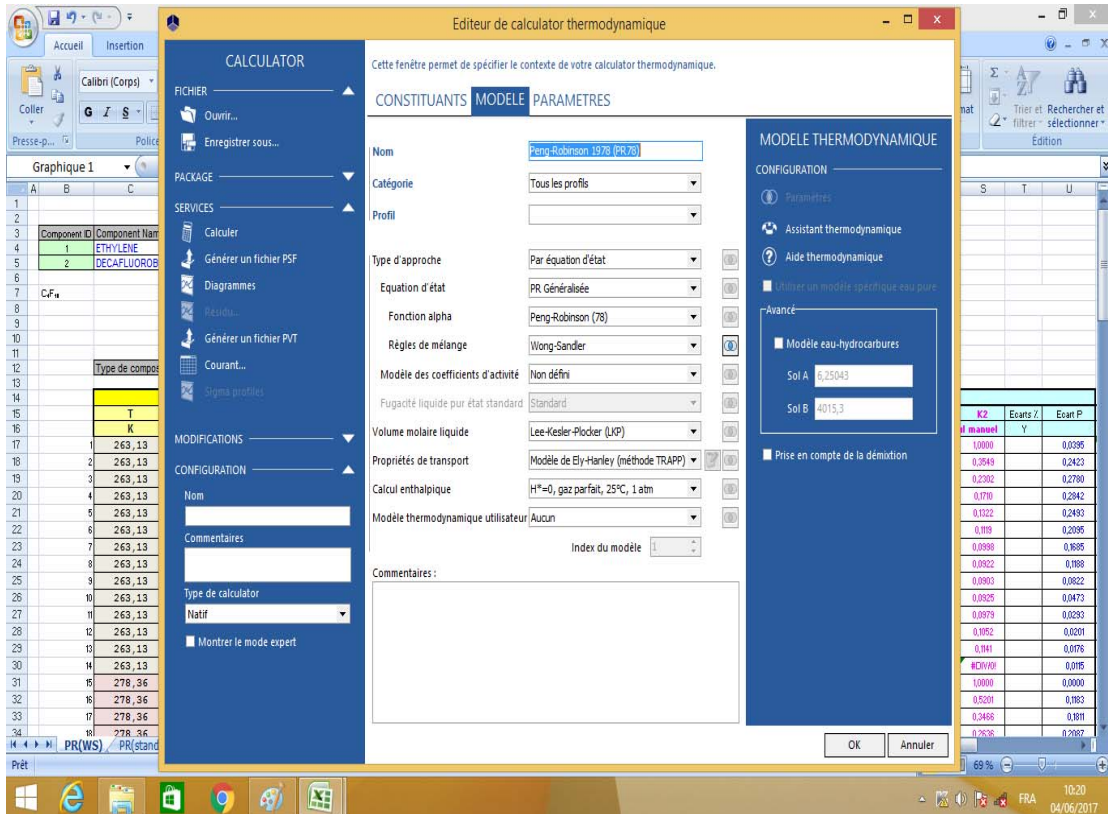
- Component List:** Component 1: ETHYLENE, Component 2: DECAFLUOROBUTANE.
- Model Selection:** Nom: C1, Modèle: Peng-Robinson 1978 (PR).
- Input Parameters:** Type de composé: 0, Type de ml: 0, 1, 0.
- Table 1: Données Expérimentales**

T	P	x	x	y	T	P	
K	MPa	ETHYLENE	FLUOROBI	ETHYLENE	K	P	
1	263.13	0.05106	0.000	1.000	0.000	263.13	0.0910
2	263.13	0.43406	0.066	0.304	0.744	263.13	0.4340
3	263.13	0.76325	0.137	0.373	0.840	263.13	0.7632
4	263.13	1.11148	0.194	0.366	0.880	263.13	1.1114
5	263.13	1.4808	0.283	0.717	0.911	263.13	1.4808
6	263.13	1.791	0.371	0.629	0.926	263.13	1.7910
7	263.13	2.0789	0.463	0.537	0.931	263.13	2.0789
8	263.13	2.3778	0.575	0.425	0.941	263.13	2.3778
9	263.13	2.5953	0.666	0.334	0.947	263.13	2.5953
10	263.13	2.8595	0.775	0.225	0.955	263.13	2.8595
11	263.13	3.0621	0.851	0.149	0.957	263.13	3.0621
12	263.13	3.2471	0.908	0.092	0.967	263.13	3.2471
13	263.13	3.4556	0.952	0.040	0.981	263.13	3.4556
14	263.13	3.6495	1.000	0.000	1.000	263.13	3.6495
15	278.36	0.13406	0.000	1.000	0.000	278.36	0.1340
16	278.36	0.41811	0.049	0.951	0.636	278.36	0.4181
17	278.36	0.76446	0.105	0.885	0.794	278.36	0.7644
18	278.36	1.1391	0.164	0.836	0.857	278.36	1.1391
- Table 2: Modèle Thermodynamique - Peng-Robinson 1978 (PR178)**

Prb	u1	u2	u3	u4	u5	K1	K2	K3	K4	K5	Ecart Z	Ecart P
MPa	ETHYLENE	FLUOROBI	ETHYLENE	FLUOROBI	FLUOROBI	Cal par fonce	Cal par fonce	# par calcul manuel	K1	K2	Y	Y
0.0929	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	29.846	0.000	#CIV02	0.000	0.000	0.0295	
0.2094	0.066	0.304	0.666	0.304	0.034	10.294	0.369	#CIV02	0.369	0.000	0.2423	
0.3920	0.137	0.373	0.798	0.289	0.282	6.298	0.232	#CIV02	0.232	0.000	0.2780	
0.5295	0.194	0.366	0.882	0.179	0.4442	0.170	0.4442	#CIV02	0.170	0.000	0.2942	
0.744	0.283	0.717	0.952	0.084	0.398	0.122	0.398	0.122	0.398	0.122	0.2493	
0.970	0.371	0.629	0.926	0.074	0.307	0.109	0.307	0.109	0.307	0.109	0.2096	
1.2256	0.463	0.537	0.944	0.036	0.2441	0.088	0.2441	0.088	0.2441	0.088	0.1635	
1.552	0.575	0.425	0.968	0.032	0.1670	0.082	0.1670	0.082	0.1670	0.082	0.1089	
1.952	0.666	0.334	0.989	0.020	0.1452	0.080	0.1452	0.080	0.1452	0.080	0.0822	
2.2774	0.775	0.225	0.972	0.020	0.1263	0.082	0.1263	0.082	0.1263	0.082	0.0473	
2.5375	0.851	0.149	0.984	0.046	0.0879	0.0879	0.0879	0.0879	0.0879	0.0879	0.0293	
2.7882	0.908	0.092	0.992	0.097	0.0607	0.0607	0.0607	0.0607	0.0607	0.0607	0.0201	
2.9975	0.952	0.040	0.945	0.095	0.0447	0.0447	0.0447	0.0447	0.0447	0.0447	0.0175	
3.2590	1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.0195	
0.13406	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000	20.594	0.000	#CIV02	0.000	0.000	0.0000	
0.41811	0.049	0.951	0.050	0.4447	0.3322	0.5201	0.3322	0.5201	0.3322	0.5201	0.0000	
0.76446	0.105	0.885	0.088	0.792	0.2626	0.346	0.2626	0.346	0.2626	0.346	0.0000	
1.1391	0.164	0.836	0.164	0.7204	0.2502	0.258	0.2502	0.258	0.2502	0.258	0.2091	

Comme montré ci-dessous, les différentes étapes précédant les calculs consistent à :

- Définir les constituants formant le mélange à étudier.
- Veiller à introduire tous les paramètres physiques, chimiques et physico-chimiques des constituants (T_c , P_c , ω , T_{eb} , P - T , M , ϵ , ...).
- Choisir le modèle ou l'équation à utiliser. Dans ce cas, il est impératif de vérifier que les paramètres nécessaires aux calculs soient bien disponibles. Auquel cas, il est impératif qu'ils le soient autrement les calculs ne pourront être effectués.
- Vérifier que les unités dans lesquelles les résultats peuvent être donnés.



Par ailleurs, pour les équations d'état PSRK et VTPR, une base de données concernant le découpage des composés étudiés a été créée. Les détails sont rapportés dans les Tableaux II.3 et II.4.

II.3. Résultats et discussion

Dans cette partie, les résultats obtenus après modélisation à l'aide des équations d'état PSRK, VTPR et PR (avec deux règles de mélange différentes : standard et Wong-Sandler) des équilibres liquide-vapeur pour différents mélanges binaires sont présentés.

Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales pour vérifier la capacité de prédiction des équations d'état utilisées. Pour la plupart des systèmes étudiés, et selon la disponibilité des données expérimentales, la modélisation des systèmes binaires a été faite pour différentes températures

Tableau II.3. Découpage pour les composés dérivé de la biomasse :

Composés	CAS#	Découpage PSRK	Découpage VTPR
2,5-Dimethyl furane	625-63-2	ACH[2] ACCH3[2]	ACH[2]ACCH3[2]
1-Butanol	71-36-3	CH3[1] CH2[3]OH[1]	CH3[1]CH2[3]OH[1]
2-Butanol	78-92-2	CH3[2]CH2[1]CH[1]OH[1]	CH3[2]CH2[1]CH[1]OH[1]
1-Hexanol	111-27-3	CH3[1]CH2[5]OH[1]	CH3[1]CH2[5]OH[1]
Alcoolfurfurylique	98-00-0	ACH[3]ACCH2[1]OH[1]	ACH[3]ACCH2[1]OH[1]
Methylisobutylcetone	108-10-1	CH3[2]CH2[1]CH[1]CH3C O[1]	CH3[2]CH2[1]CH[1]CH3C O[1]
Toluene	108-88-3	ACH[5]ACCH3[1]	ACH[5] ACCH3[1]
Ethanol	64-17-5	CH3[1]CH2[1]OH[1]	CH3[1]CH2[1]OH[1]
Furfural	98-01-1	Furfural[1]	Furfural[1]
2-Methyl-2-butanol	75-85-4	CH3[3]CH2[1]C[1]OH[1]	CH3[3]CH2[1]C[1]OH[1]

Tableau II.3. Découpage des composées PFC :

Composés	CAS#	Découpage PSRK	Découpage VTPR
Dioxyde de carbone	124-38-9	CO2[1]	/
Perfluoro-n-octane	307-34-6	CF3[2]CF2[6]	/
Perfluorodecaline	306-94-5	CF2[8]CF[2]	/
Perfluorobenzène	392-56-3	ACF[6]	/
Perfluorotoluène	434-64-0	AC[1]ACF[5]CF3[1]	/
Perfluorométhylcyclohexane	355-02-2	CF3[1]CF2[5]CF[1]	/
Perfluorohexane	355-02-2	CF3[2]CF2[4]	/
Decafluorobutane	355-25-9	CF3[2]CF2[2]	/
Perfluoro-n-heptane	142-82-5	CF3[2]CF2[5]	/
Perfluoro-n-nonane	375-96-2	CF3 [2]CF2[7]	/

II.3.1. Application de l'équation PSRK aux équilibres liquide-vapeur

Comme le montrent les Figures II.1 à II.10, pour quasiment tous les mélanges contenant les molécules dérivées de la biomasse, une bonne concordance est observée entre les valeurs expérimentales ($P-x-y$) et celles obtenues par modélisation PSRK.

Par contre, pour les mélanges contenant les PFCs en présence de gaz légers, l'équation PSRK s'est révélée incapable de reproduire les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur, excepté pour les systèmes (CO_2 + perfluorotoluène), et (CO_2 + perfluorobenzène). (Cf. Figures II.11 à II.18).

Ce comportement est observé à toutes les températures. Cela pouvant être expliqué par la qualité des paramètres d'interaction de PSRK pour les PFCs malgré la puissance de l'équation PSRK.

En effet, les auteurs recommandent que la banque de données ELV soient enrichies pour que les prédictions des diagrammes (P-x-y) soient améliorées pour plusieurs familles de molécules.

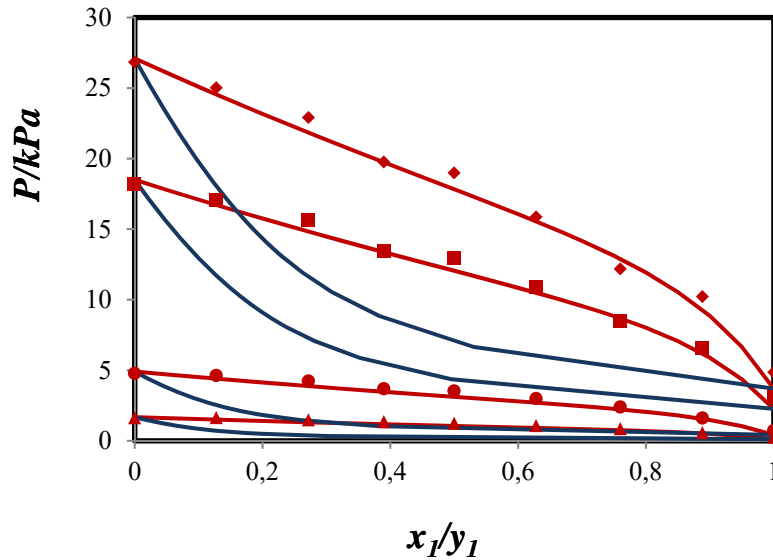


Figure II.1. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfural+ toluene Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 313.15 K ;●, 323.15 K ;■, 333.15 K ;◆ : 393.15 K ;—, valeurs calculée.

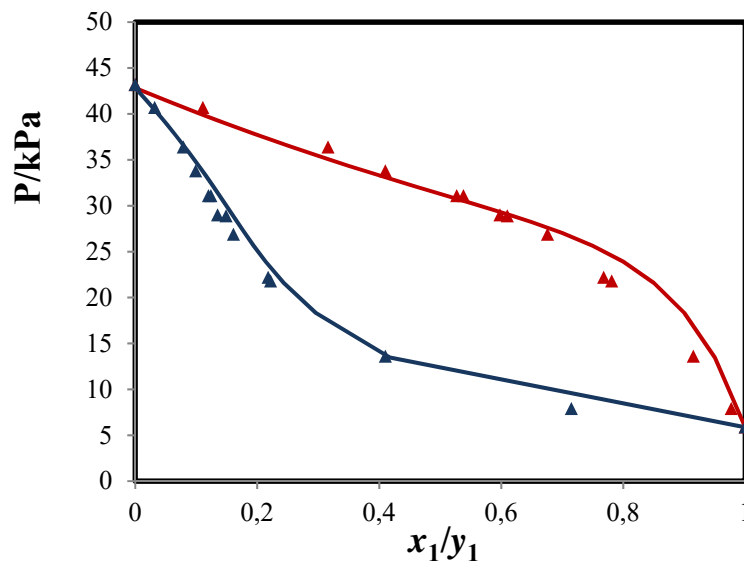


Figure II.2. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + tert-Butanol à la température de 353.2 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 353.2 K; —, valeurs calculée

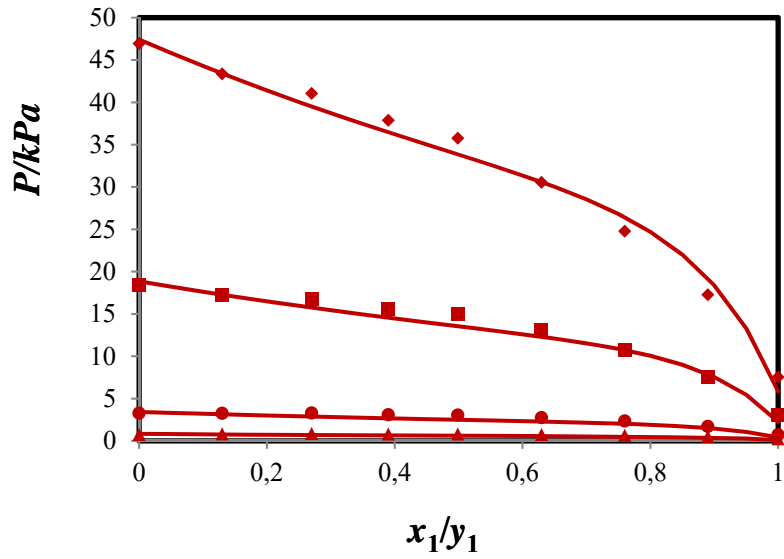


Figure II.3. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfural+ 2-butanol
 Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 283.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 333.15 K ; ◆ : 353.15 K ; —, valeurs calculée.

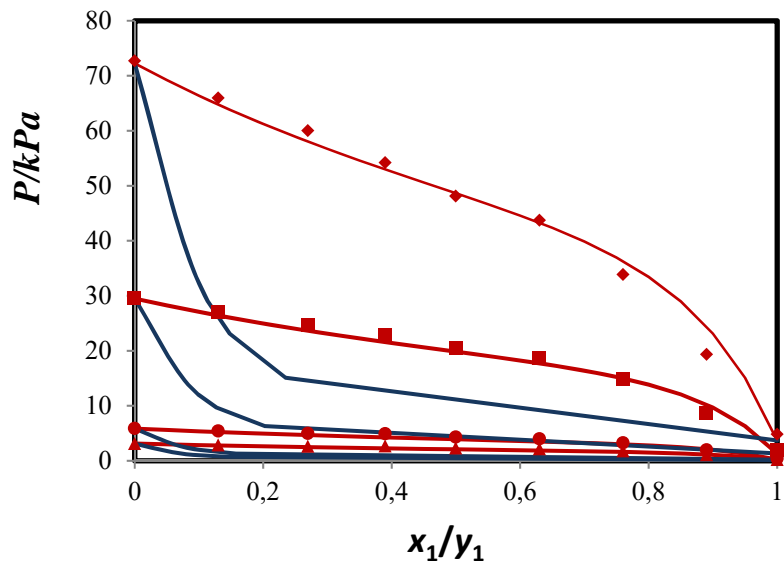


Figure II.4. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfural+ ethanol
 Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 283.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 333.15 K ; ◆ : 353.15 K ; —, valeurs calculée.

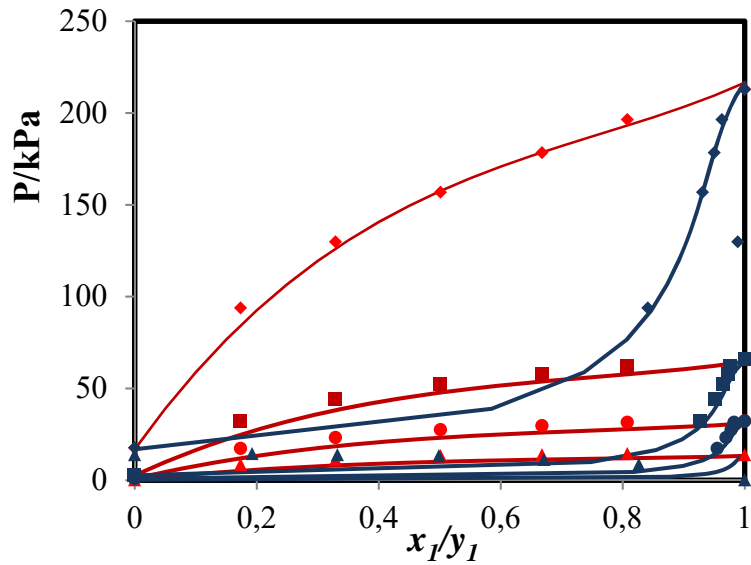


Figure II.5. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool 2,5 MDF+ alcool furfurylique. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆ : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

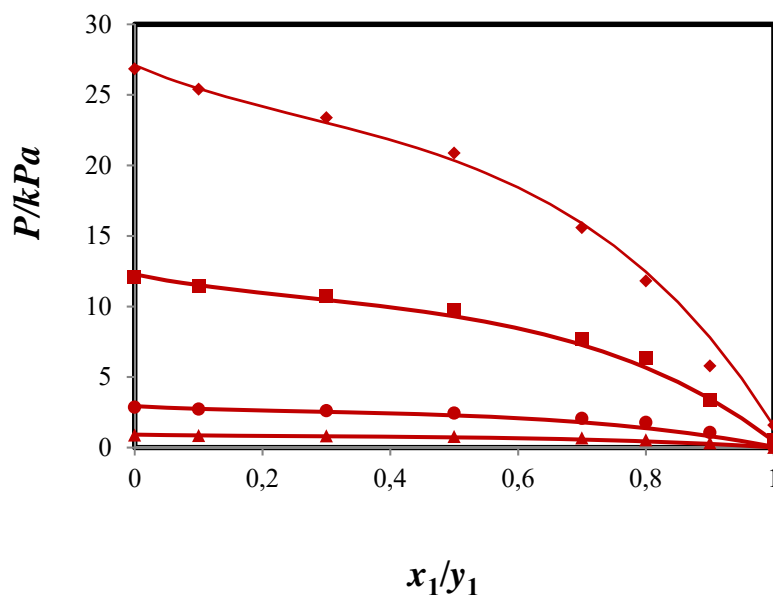


Figure II.6. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfurylique+ toluene. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 273.15 K ; ●, 293.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆ : 343.15 K ; —, valeurs calculée.

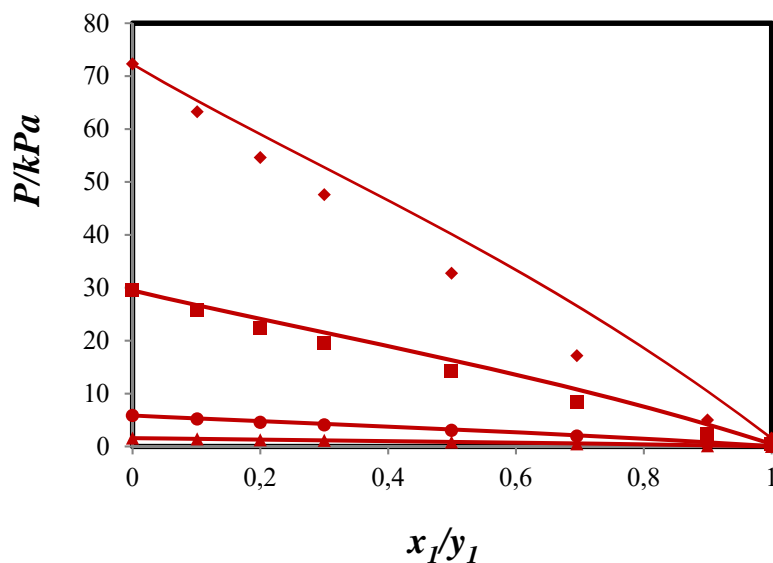


Figure II.7. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfurylique+ ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 313.15 K ; ●, 273.15 K ; ■, 293.15 K ; ◆ : 323.15k ; ◆ : 343.15 K ; —, valeurs calculée.

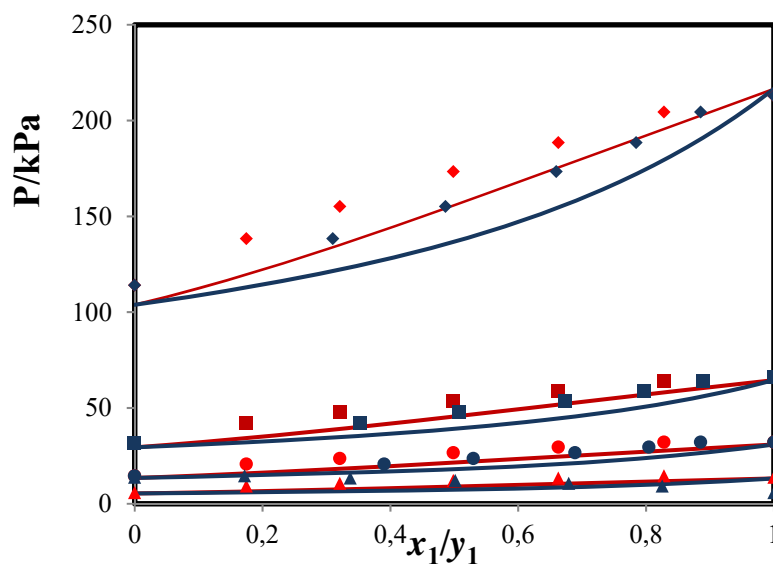


Figure II.8. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ MIBK. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆ : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

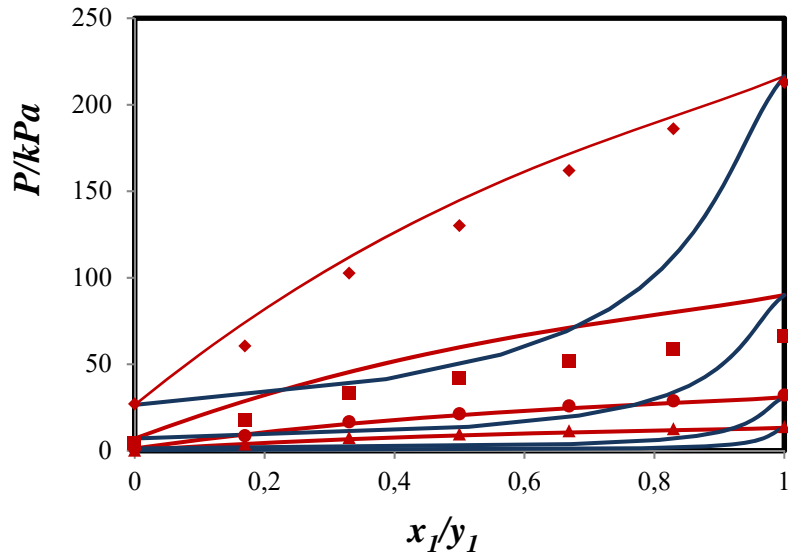


Figure II.9. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-hexanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆ : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

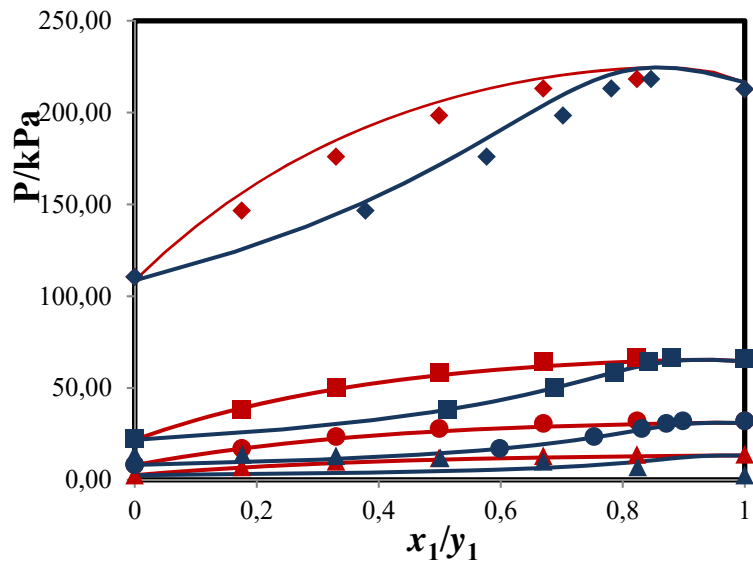


Figure II.10. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-butanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆ : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

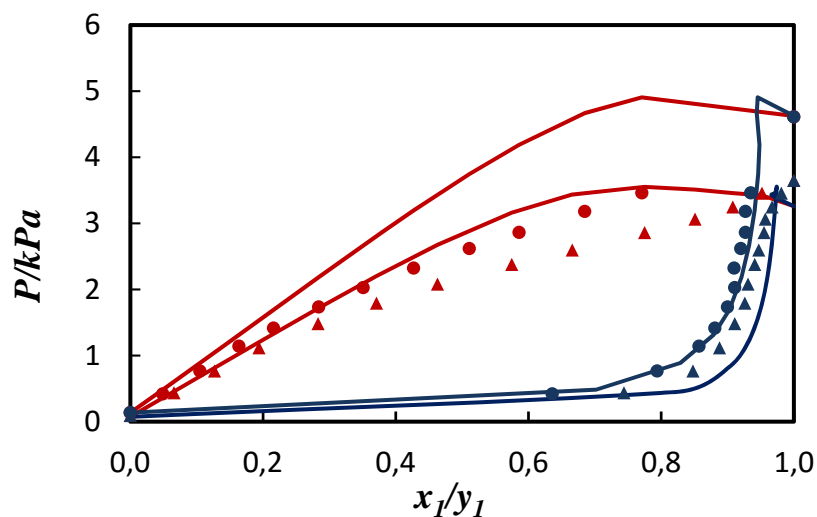


Figure II.11. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂+perfluorobutane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 263.15 K; ●, 303.15 K ; —, valeurs calculée.

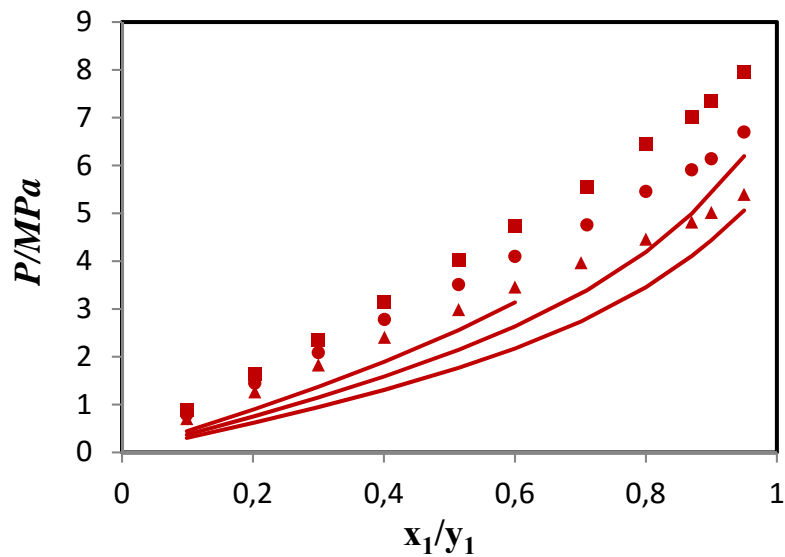


Figure II.12. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂+perfluorohexane Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 303.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 323.15 K ; —, valeurs calculée.

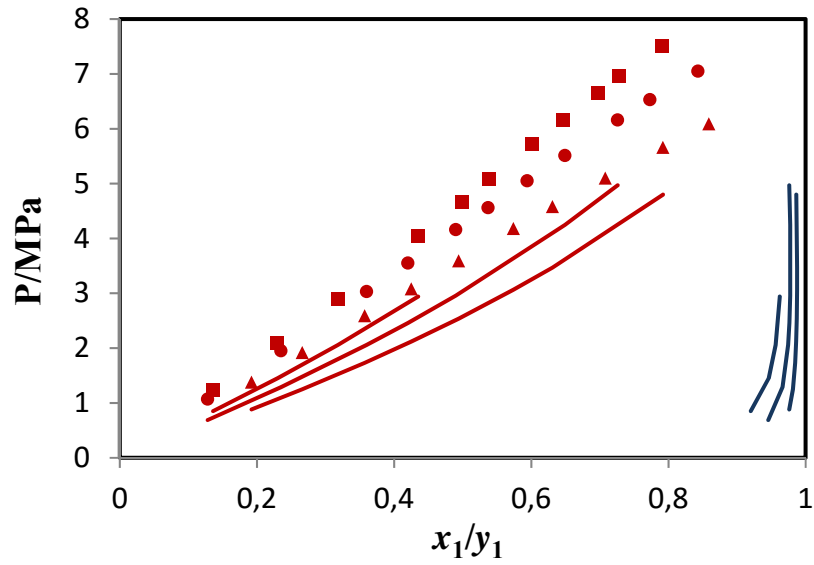


Figure II.13. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluoro-n-heptane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. \blacktriangle , 308.15 K ; \bullet , 323.15 K ; \blacksquare , 338.15 K ; —, valeurs calculée.

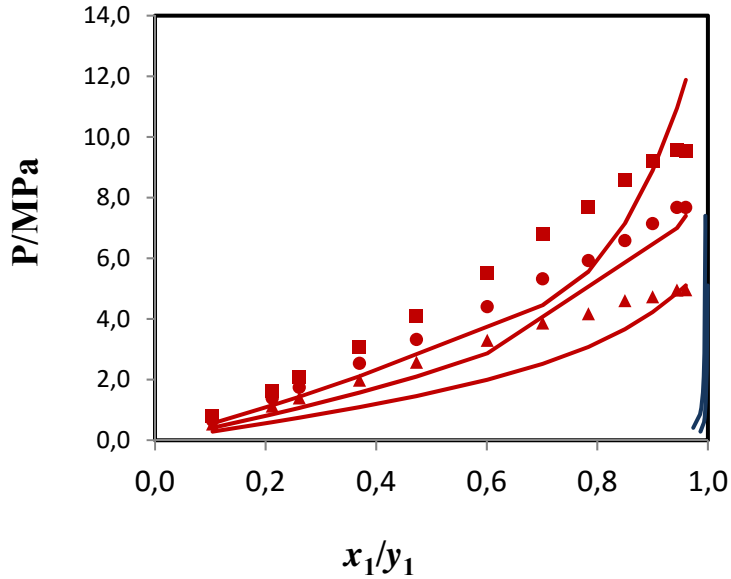


Figure II.14. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluoro-n-octane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. \blacktriangle , 303.15 K ; \bullet , 313.15 K ; \blacksquare , 323.15 K ; —, valeurs calculée.

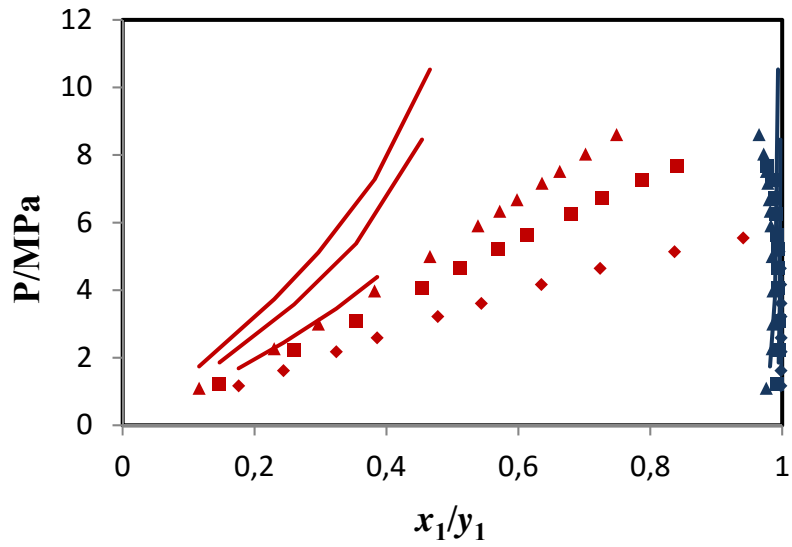


Figure II.15. Equilibre liquide-vapeur du système binaire ethylene+ perfluoro-n-nonane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 293.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 353.15 K ; —, valeurs calculée.

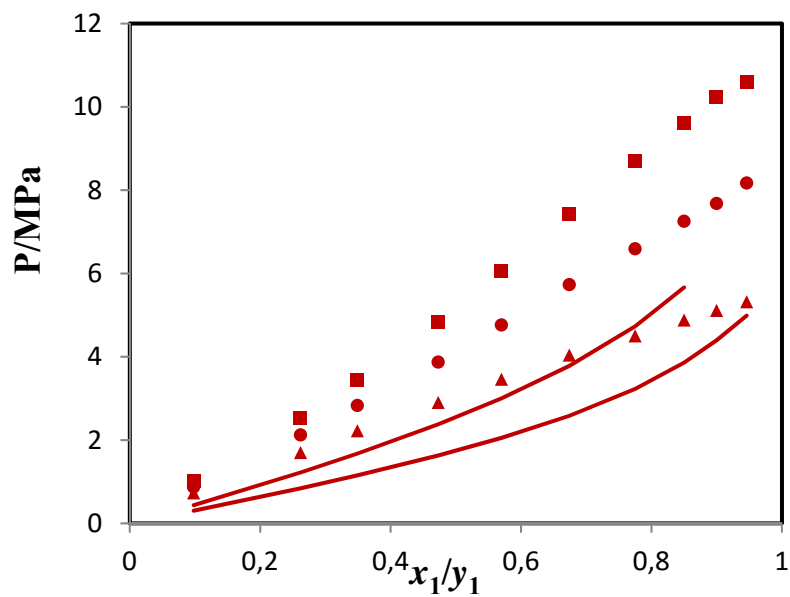


Figure II.16. Equilibre liquide-vapeur du système binaire ethylene+ perfluorodecaline. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. ▲, 293.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 333.15 K ; —, valeurs calculée.

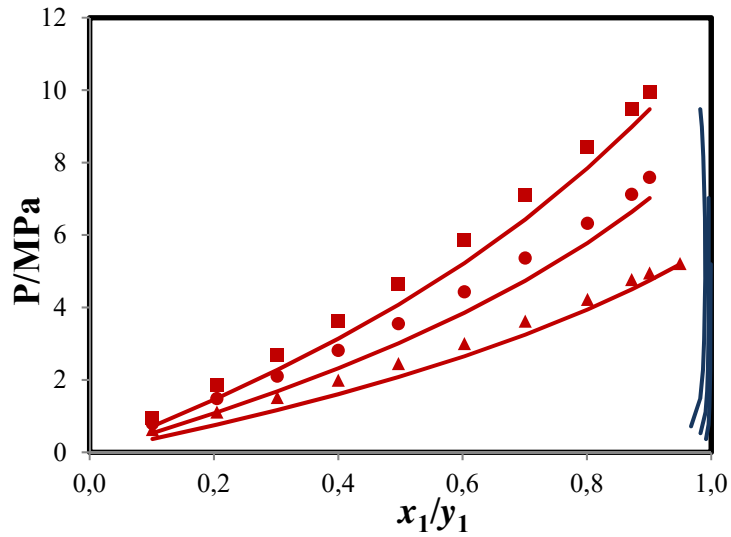


Figure II.17. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool CO_2 +perfluorotoluene. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. \blacktriangle , 293.15 K ; \bullet , 313.15 K ; \blacksquare , 333.15 K ; —, valeurs calculée.

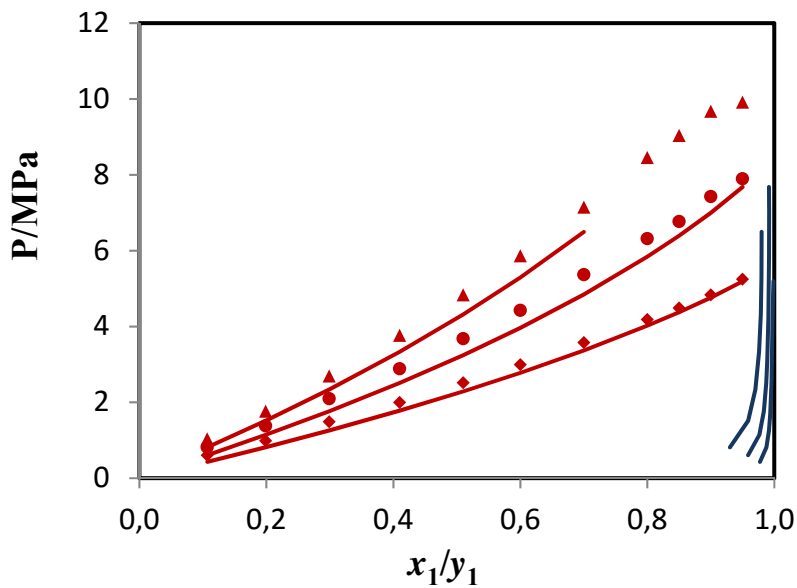


Figure II.18. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool CO_2 +perfluorobenzene. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PSRK. \blacktriangle , 313.15 K ; \bullet , 333.15 K ; \blacksquare , 323.15 K ; \blacklozenge : 339.15 K ; —, valeurs calculée.

II.3.2. Application de l'équation VTPR aux équilibres liquide-vapeur

Dans une deuxième étape, l'équation VTPR a été utilisée pour la modélisation des systèmes listés dans les tableaux II.1 et II.2.

Pour les mélanges contenant les molécules dérivées de la biomasse, l'équation a été capable de reproduire correctement les diagrammes (P - x - y) pour toutes les températures considérées. Ce qui met en évidence la force de ce type d'équation. L'intérêt est de montrer qu'il est possible de d'effectuer la modélisation même en absence de données expérimentales

Par contre pour les systèmes (PFC + gaz léger), les calculs n'ont pu être faits puisque les découpages VTPR n'existent pas pour les molécules de PFCs.

Les résultats de la modélisation sont rapportés dans les Figures II.19 à II.28.

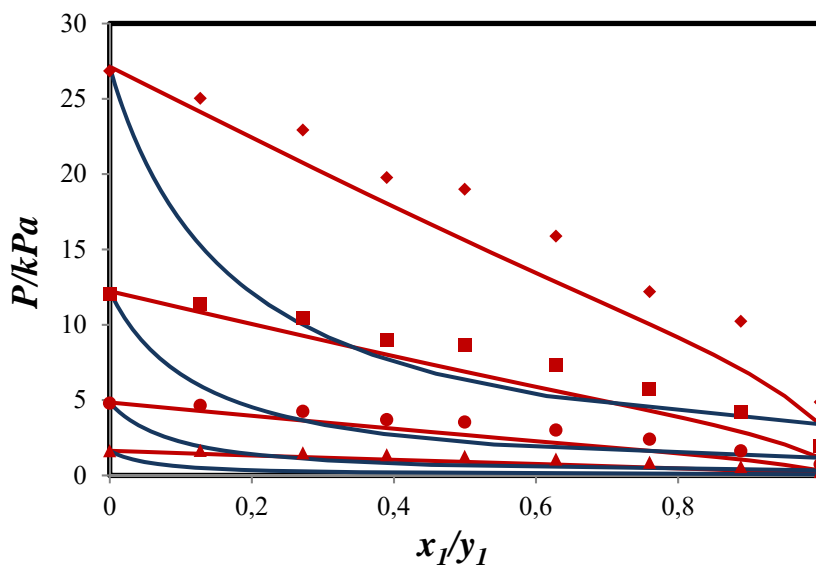


Figure II.19. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + Toluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 313.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 333.15 K ; ◆ : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

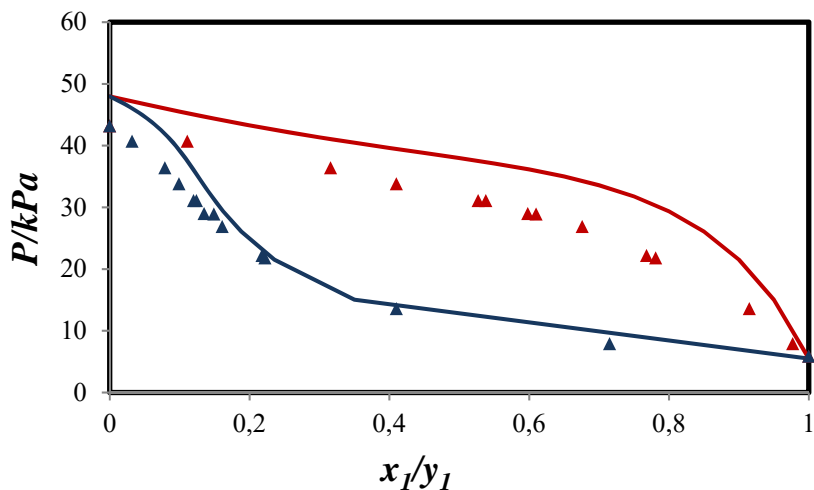


Figure II.20. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + tert-Butanol à la température de 353.2 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 353.2 K; —, valeurs calculée

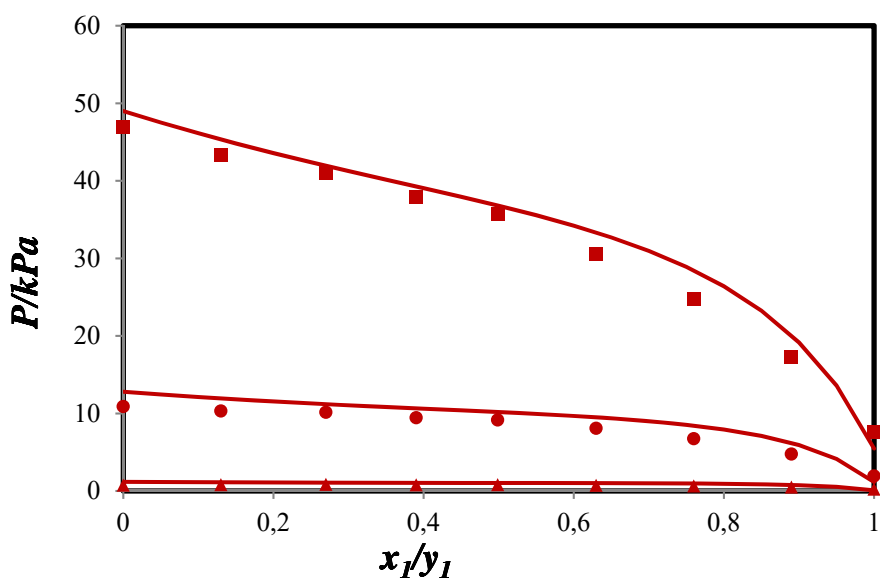


Figure II.21. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + Toluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 283.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 333.15 K ; —, valeurs calculée.

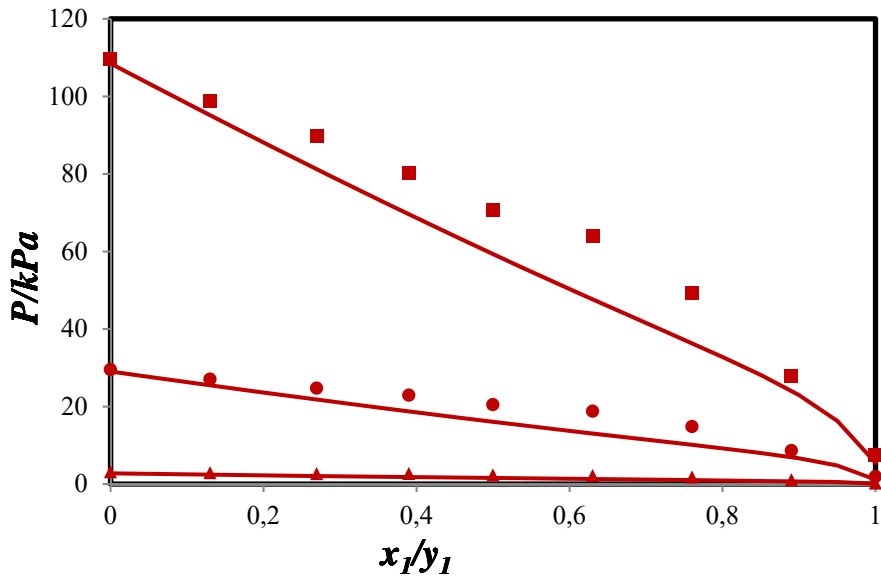


Figure II.22.Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 283.15 K ;●, 323.15 K ;■, 333.15 K ;◆, 353.15 K ;—, valeurs calculée.

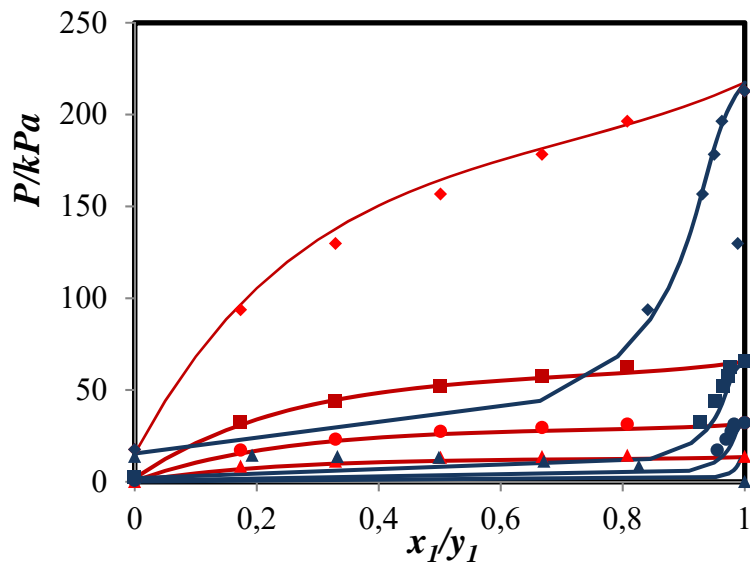


Figure II.23.Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ alcool furfurylique. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 313.15 K ;●, 323.15 K ;■, 333.15 K ;◆, 393.15 K ;—, valeurs calculée.

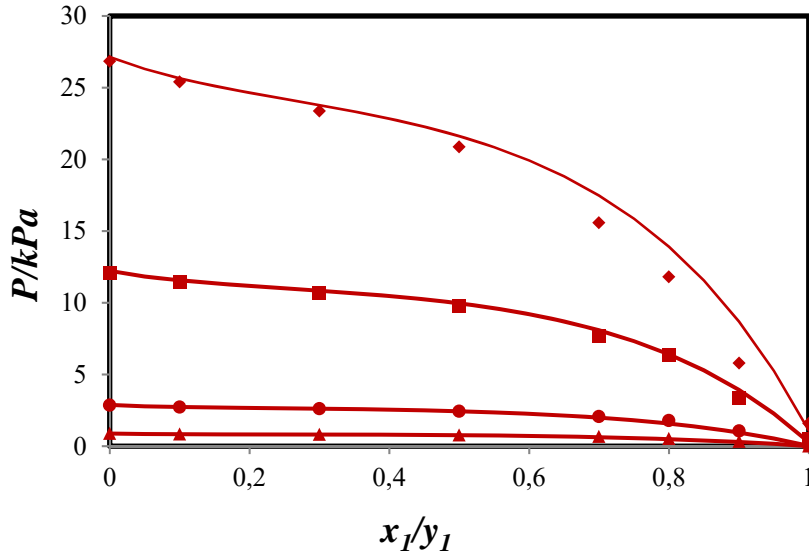


Figure II.24. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfurylique+ toluene. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 273.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 343.15 K ; —, valeurs calculée.

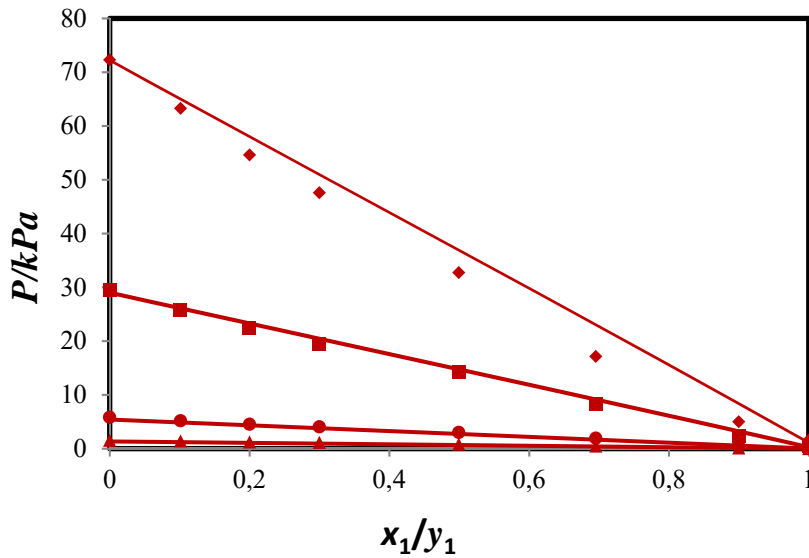


Figure II.25. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfurylique + ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 273.15 K ; ●, 293.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 343.15 K ; —, valeurs calculée.

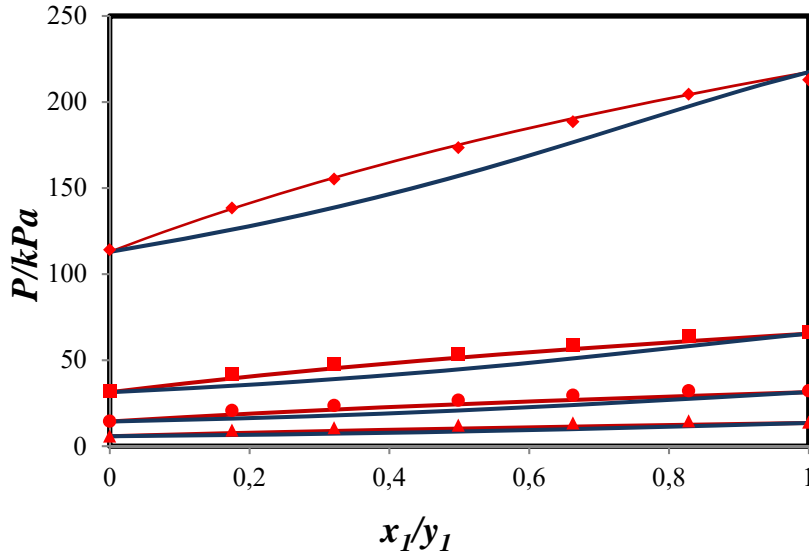


Figure II.26. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ MIBK. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

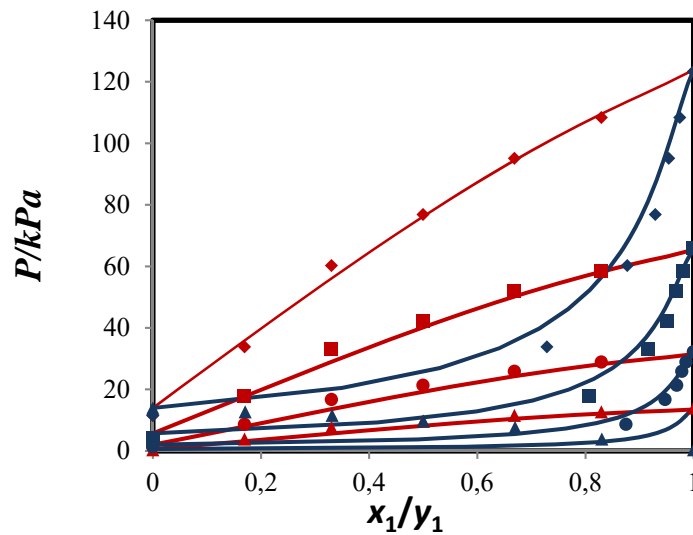


Figure II.27. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-hexanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

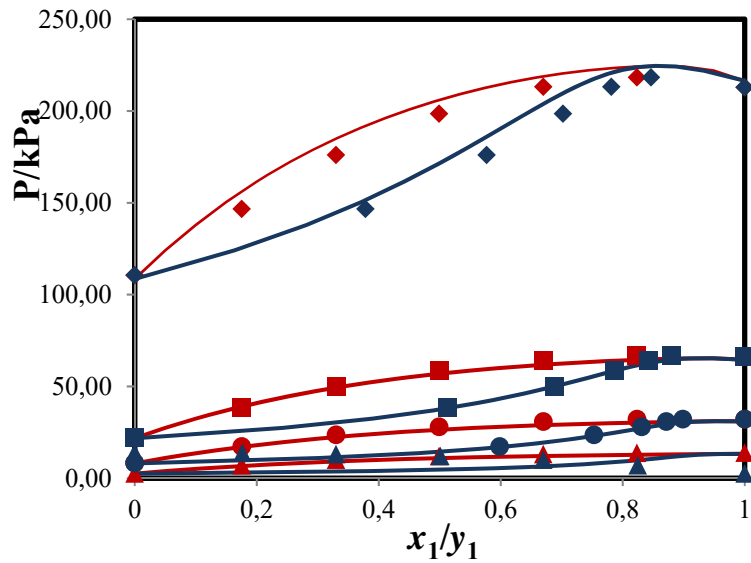


Figure II.28. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-butanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation VTPR. ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

II.3.4. Application de l'équation Peng Robinson

Pour chaque système étudié, l'équation d'état Peng Robinson a été appliquée avec les deux règles de mélanges suivantes :

1. Les règles de mélange standard
2. Les règles de mélange Wong-Sandler

Pour la première application (PR avec les règles de mélange standard), les calculs ont été effectués avec $k_{ij} = 0$, dans une première étape, afin de vérifier la capacité de l'équation à prédire les diagrammes liquide-vapeur sans correction.

Nous avons constaté que pour un certain nombre de mélanges étudiés, le coefficient $k_{ij} = 0$ était suffisant pour représenter les diagrammes (P-x-y).

Pour les systèmes, où cela s'est avéré insuffisant, nous avons introduit, dans une seconde étape, une valeur appropriée pour k_{ij} .

Nous avons constaté que les valeurs de k_{ij} sont *relativement faibles et ne dépendent pas de la température pour quasiment tous les systèmes étudiés*. Ce qui met en évidence la

grande faculté de l'équation de Peng-Robinson à modéliser des diagrammes liquide –vapeur même pour les molécules complexes malgré sa simplicité (Cf. Tableaux II.5 et II.6). Ceci est particulièrement le cas pour les systèmes contenant les PFCs.

Ces valeurs de k_{ij} , relativement faibles et donc indépendantes de la température, peuvent être utilisées pour corrélérer ou prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures (modérées).

Les résultats de la modélisation ainsi que les valeurs expérimentales sont rapportés graphiquement sur les Figures (II.29) à (III.46), pour les diagrammes (P-x-y).

La dernière modélisation a été effectuée à l'aide de l'équation d'état cubique Peng Robinson en utilisant les règles de mélange de Wong-Sandler (PR(WS)). Les résultats sont montrés dans les Figures II.47 à II.63.

Pratiquement les mêmes résultats ont été observés pour tous les systèmes que pour l'équation cubique avec les règles de mélange standard.

Ces résultats restent particulièrement très intéressants pour les mélanges (PFCs + gaz légers) qui possèdent des pressions très élevées

En conclusion, nous pouvons dire que les résultats obtenus, dans ce travail, sont d'une importance particulière aussi bien du point de vue fondamental, pour la compréhension des équilibres entre phases et des interactions moléculaires, que pratique puisque les ingénieurs des industries pétrolière et chimique dépendent des capacités prédictives des équations d'état.

Tableau II.5. Paramètres binaires utilisés pour l'équation cubique PR pour les mélanges contenant les PFCs.

Binaire	k_{ij0}	k_{ijT}
CO ₂ +C ₄ F ₁₀	0.20	0
CO ₂ +C ₆ F ₆	0.01	0
CO ₂ +C ₆ F ₁₄	0.08	0
CO ₂ +C ₇ F ₈	0.00	0
CO ₂ +C ₇ F ₁₄	0.09	0
CO ₂ +C ₇ F ₁₆	0.10	0
CO ₂ +C ₈ F ₁₈	0.07	0
Ethylène+C ₈ F ₁₈	0.10	0
Ethylène+C ₉ F ₂₀	0.10	0
Ethylène +C ₁₀ F ₁₈	0.08	0

Tableau II.6. Paramètres binaires utilisés pour l'équation cubique PR pour les mélanges contenant les molécules dérivées de la biomasse

Binaire	K_{ij0}	K_{ijT}
2,5-DMF+1-butanol	0.02	0
2,5-DMF+2-butanol	0	0
2,5-DMF+1-hexanol	0.07	0
2,5-DMF+alcoolfurfurylique	0.05	0
2,5-DMF+MIBK	0.1	0
Alcoolfurfurylique+ethanol	0	0
Alcoolfurfurylique+toluene	0.04	0
Furfural+2-butanol	0.04	0
Furfural+ethanol	0.06	0
Furfural+MIBK	0	0
Furfural+tert-butanol	0.02	0
Furfural+toluene	0.01	0

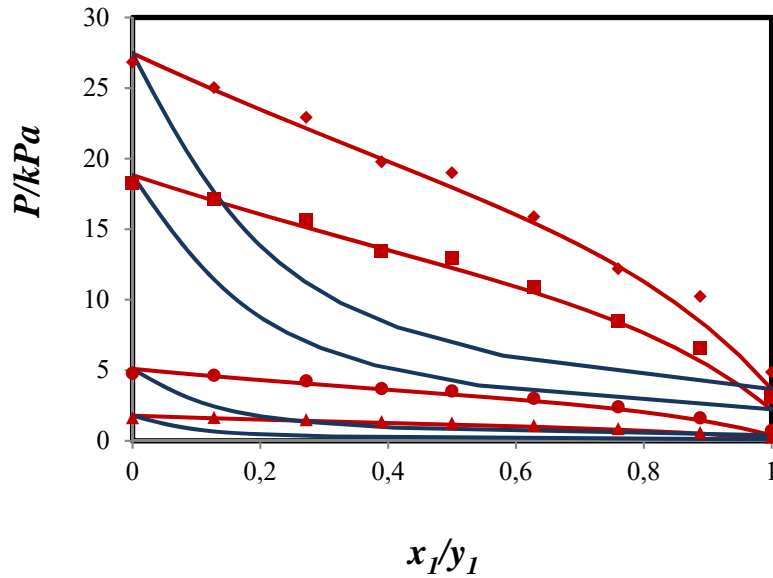


Figure II.29. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + Toluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

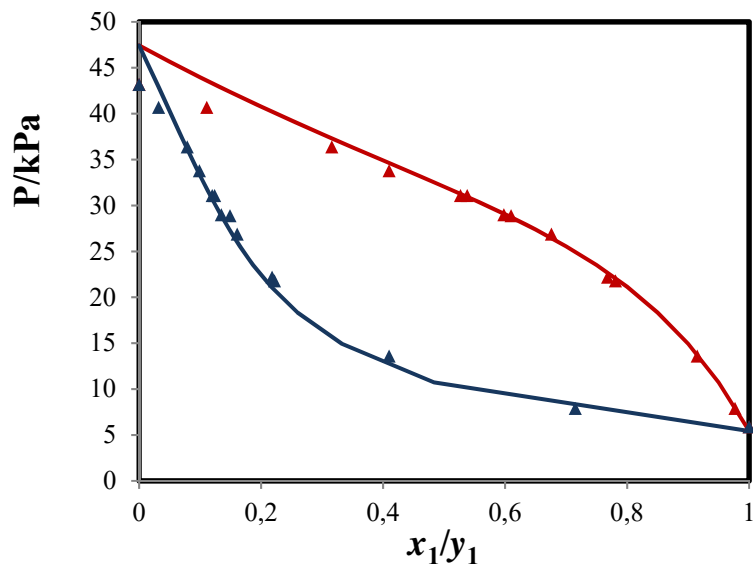


Figure II.30. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + tert-Butanol à la température de 353.2 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 353.2 K ; —, valeurs calculée.

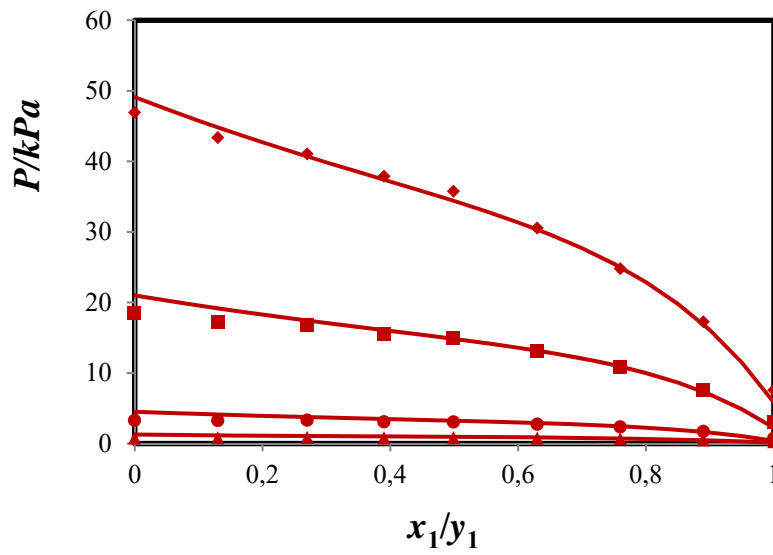


Figure II.31. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + 2-butanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 283.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 333.15 K ; ◆, 353.15 K ; —, valeurs calculée.

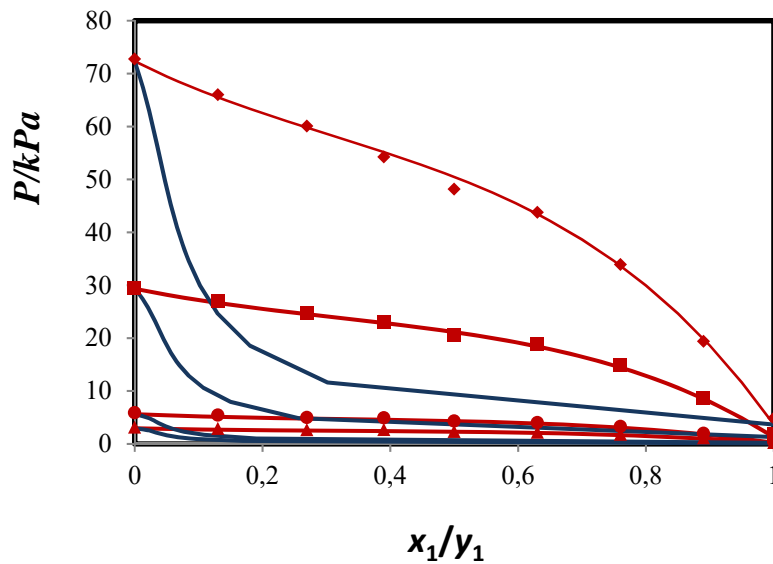


Figure II.32. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 283.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 333.15 K ; ◆, 353.15 K ; —, valeurs calculée

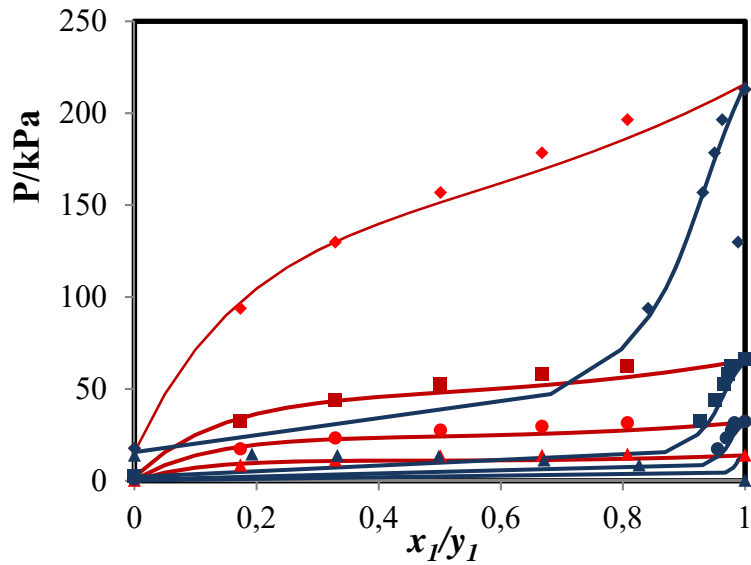


Figure II.33. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5DMF+ alcool furfurylique. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 313.15 K; ●, 333.15 K; ■, 323.15 K; ◆, 393.15 K; —, valeurs calculée.

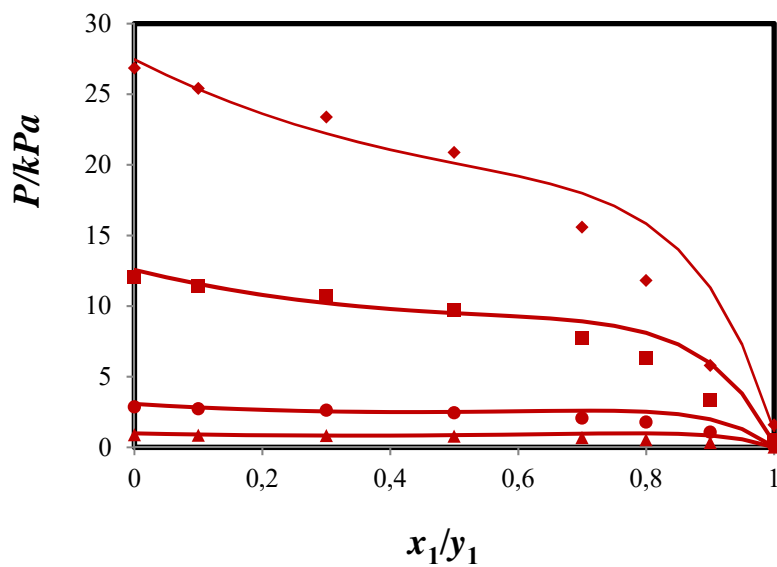


Figure II.34. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfurylique + Toluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 273.15 K; ●, 293.15 K; ■, 323.15 K; ◆, 343.15 K; —, valeurs calculée.

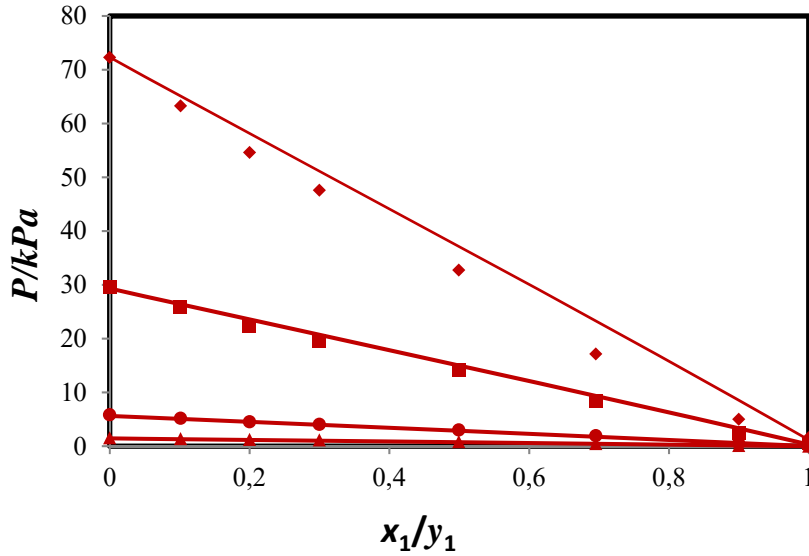


Figure II.35. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool fufurylique+ ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 273.15 K ; ●, 293.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 343.15 K ; —, valeurs calculée.

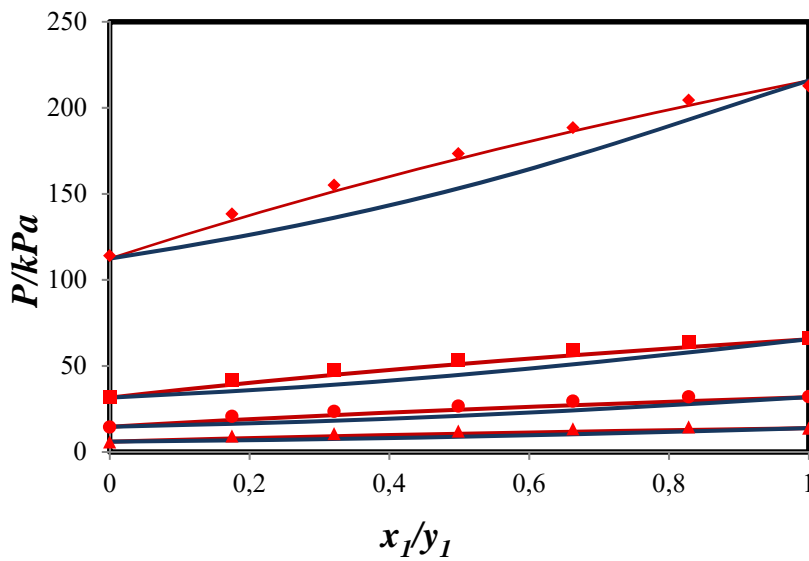


Figure II.36. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ MIBK. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

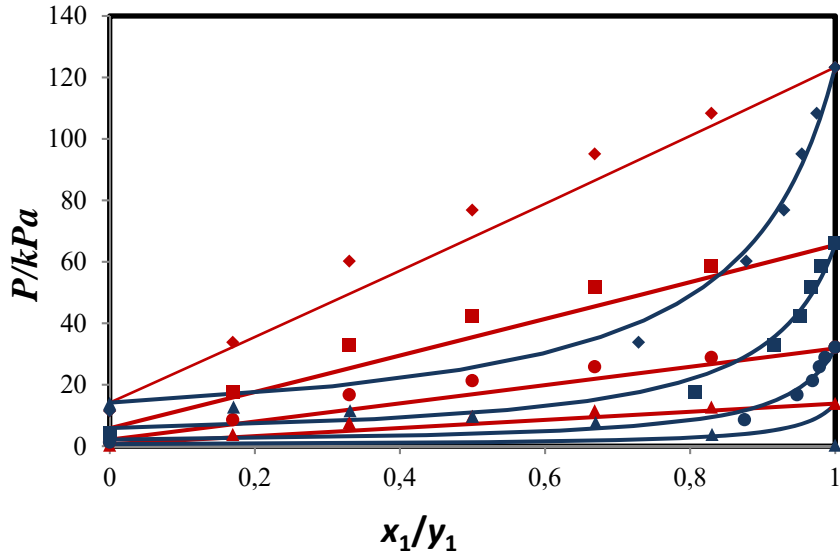


Figure II.37. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-hexanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculées.

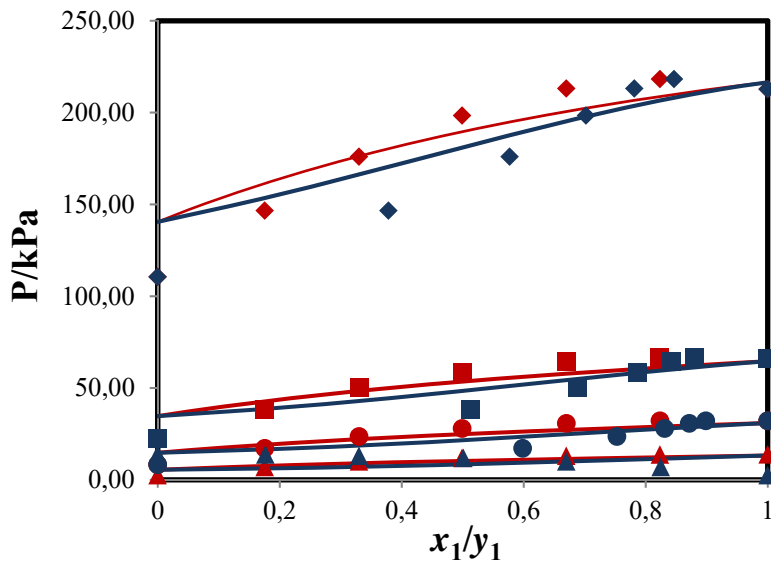


Figure II.38. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-butanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculées.

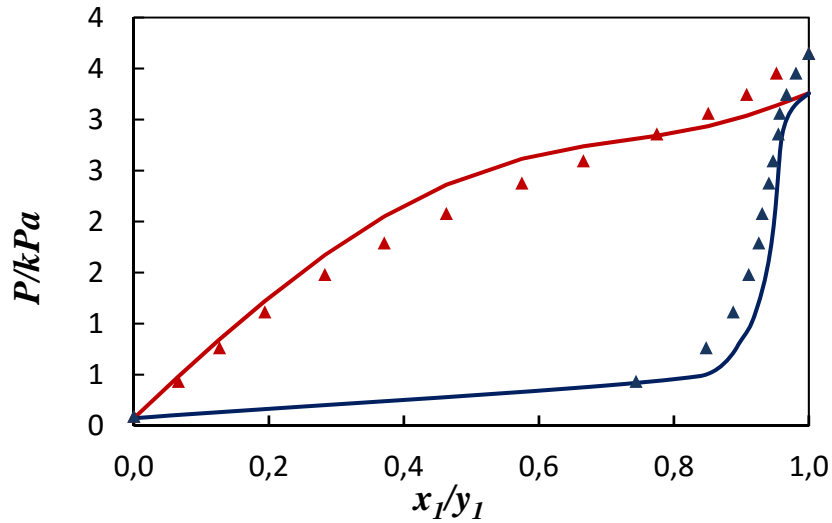


Figure II.39. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +decafluorobutane à la température de 263.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). \blacktriangle , 353.2 K; —, valeurs calculée.

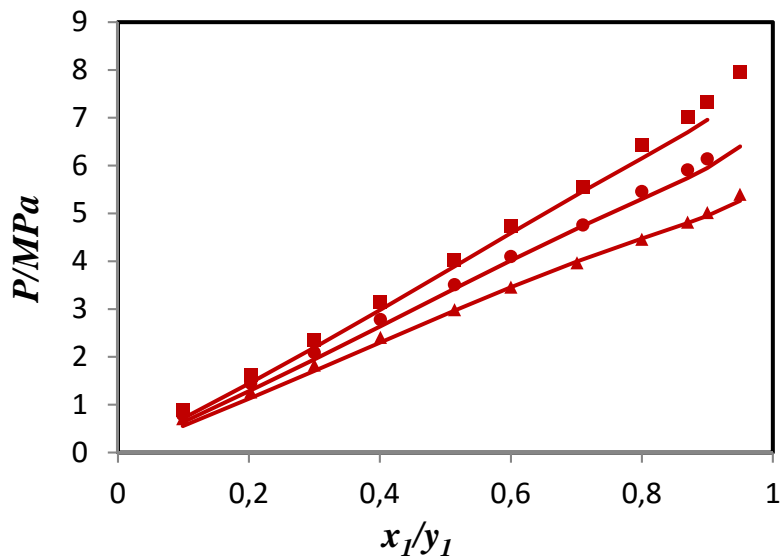


Figure II.40. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluorohexane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). \blacktriangle , 303.15 K ; \bullet , 313.15 K ; \blacksquare , 323.15 K ; —, valeurs calculée

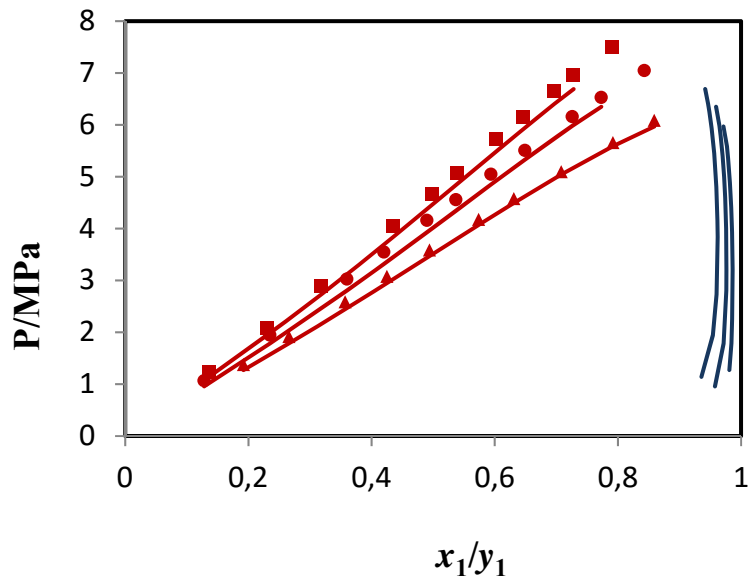


Figure II.41. Equilibre liquide-vapeur du système binaire éthylène +perfluoroheptane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 308.15 K ; ●, 323.15 K ; ■, 338.15 K ; —, valeurs calculée.

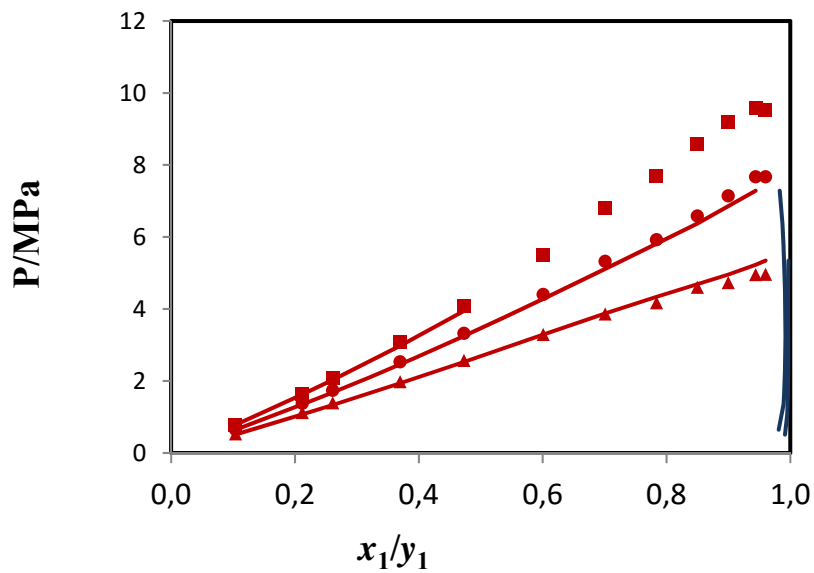


Figure II.42. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluoro-n-octane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 313.15 K ; ●, 303.15 K ; ■, 313.15 K ; ◆, 323.15 K ; —, valeurs calculées

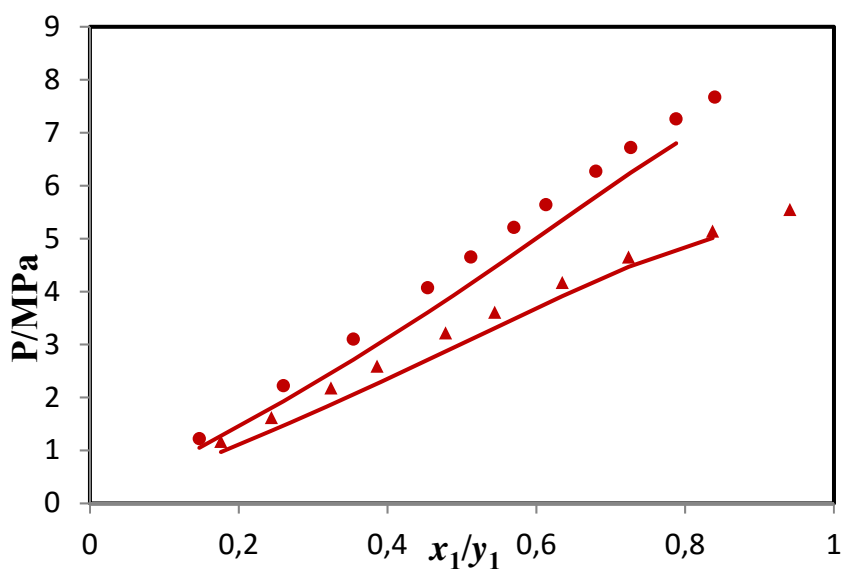


Figure II.43. Equilibre liquide-vapeur du système binaire ethylene+ perfluoro-n-nonane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 293.15 K ; ●, 323.15 K ; —, valeurs calculées.

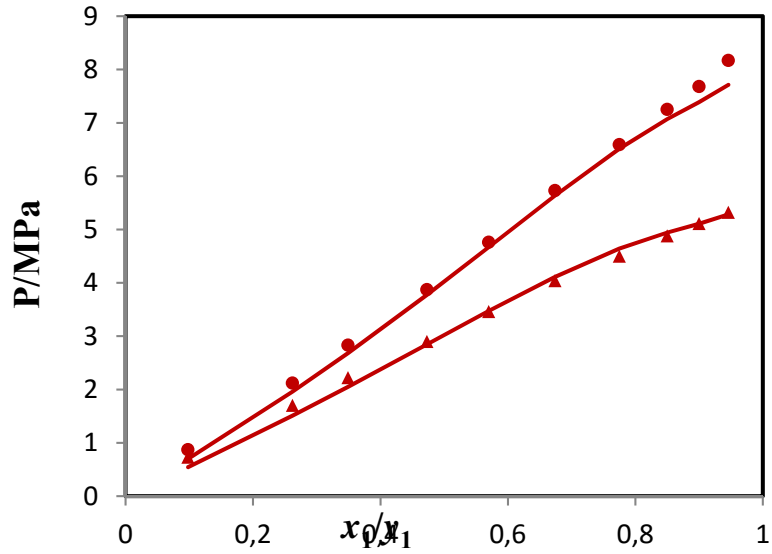


Figure II.44. Equilibre liquide-vapeur du système binaire ethylene+perfluorodecaline. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 293.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 333.15 K ; —, valeurs calculée.

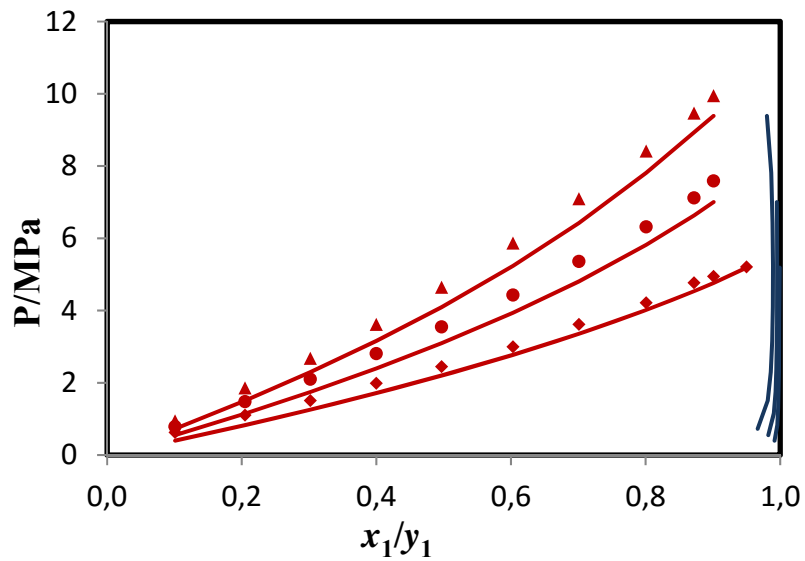


Figure II.45. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂+ perfluorotoluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). ▲, 293.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 333.15 K ; —, valeurs calculée.

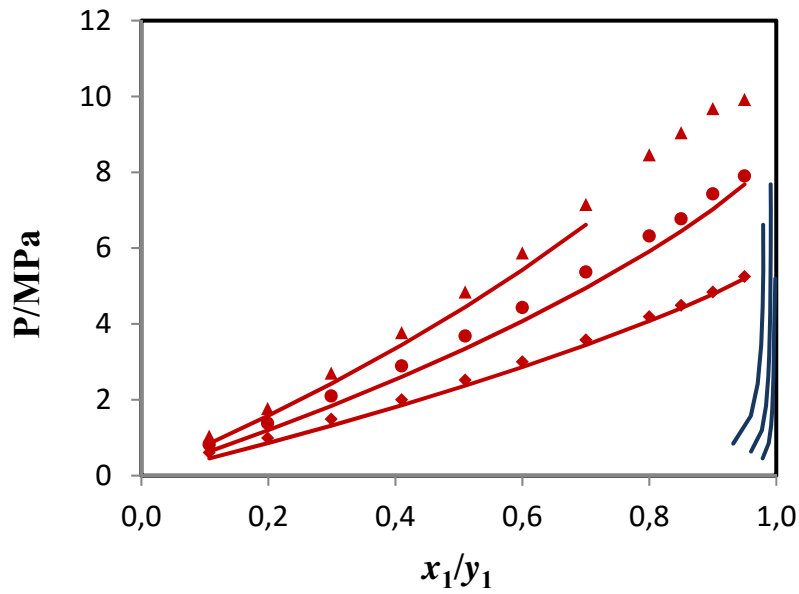


Figure II.46. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluorobenzene. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (règle de mélange standard). \blacktriangle , 293.15 K ; \bullet , 313.15 K ; \blacksquare , 333.15 K ; —, valeurs calculée.

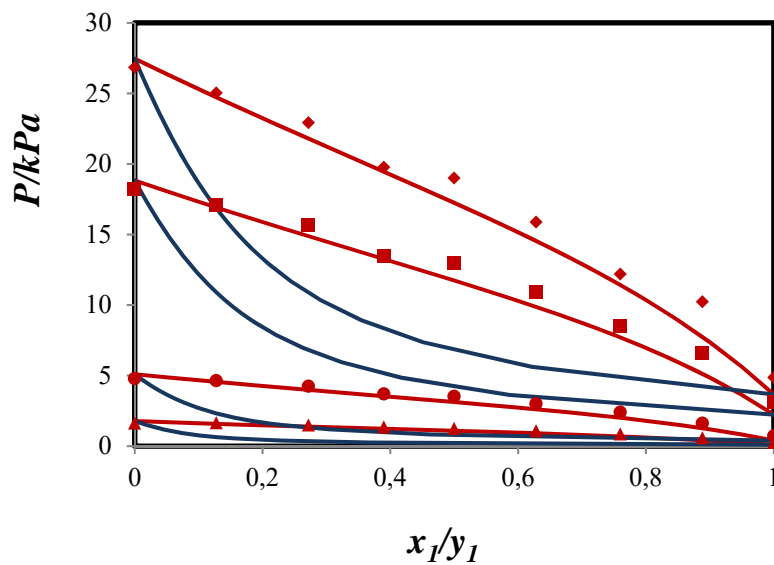


Figure II.47. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + Toluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). \blacktriangle , 313.15 K ; \bullet , 333.15 K ; \blacksquare , 353.15 K ; \blacklozenge , 393.15 K ; —, valeurs calculée.

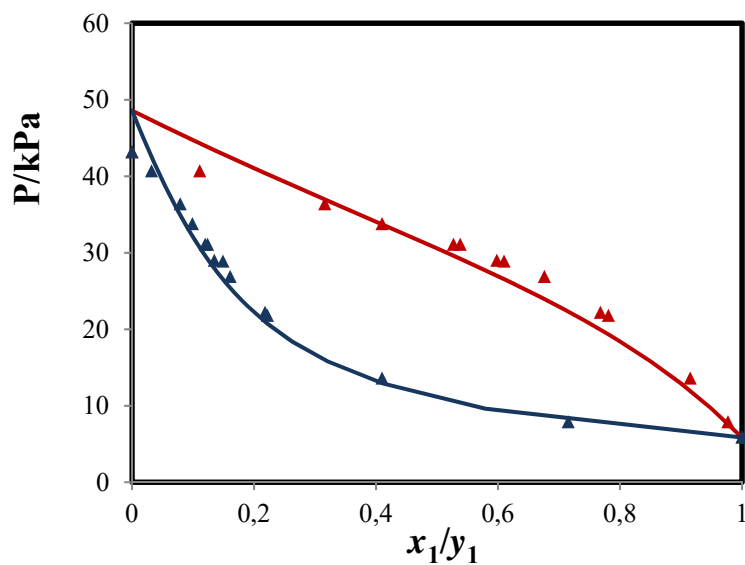


Figure II.48. Equilibre liquide-vapeur du système binaire Furfural + tert-Butanol à la température de 263.15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 353.2 K; —, valeurs calculée.

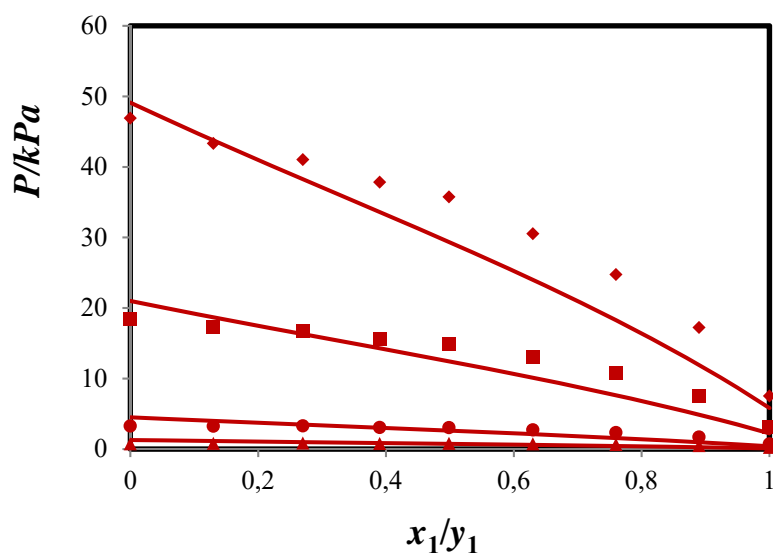


Figure I.49. Equilibre liquide-vapeur du système binaire furfural+ 2-butanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 283.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 333.15 K ; ◆ : 353.15k ; —, valeurs calculée.

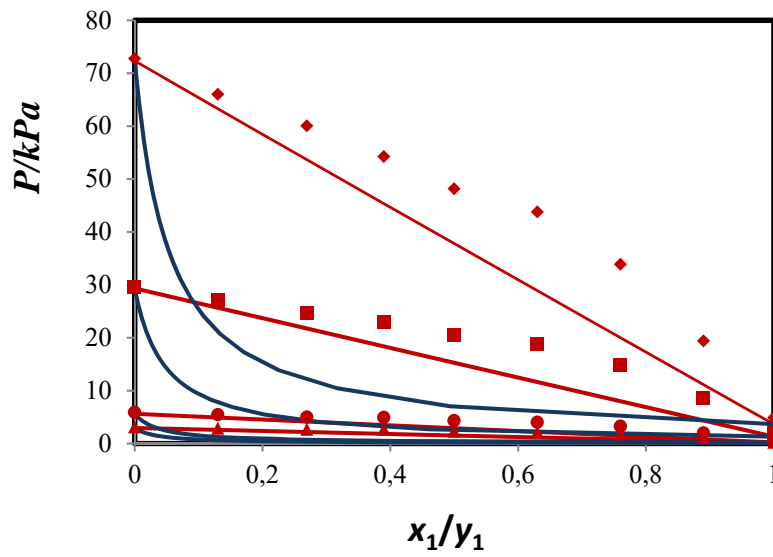


Figure II.50. Equilibre liquide-vapeur du système binaire furfural+ ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 283.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 333.15 K ; ◆ : 353.15k ; —, valeurs calculée.

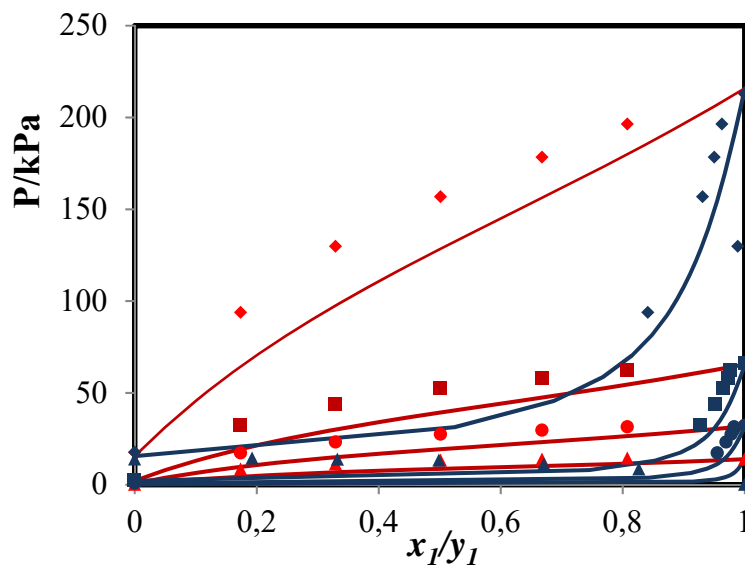


Figure II.51. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ alcool furfurylique. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 333.15 K ; ◆ : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

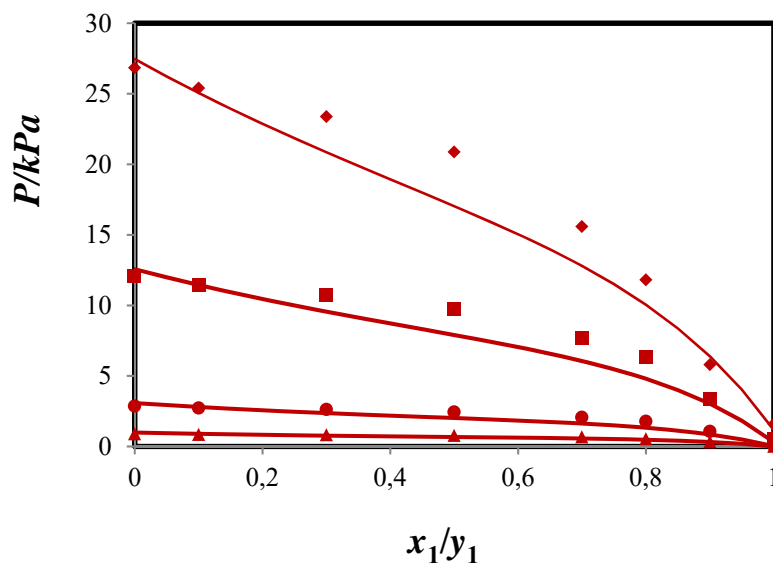


Figure II.52. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool furfurylique + toluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 273.15 K ; ■, 293.15 K ; ◆, 323.15 K ; ◆ : 343.15 K ; —, valeurs calculée.

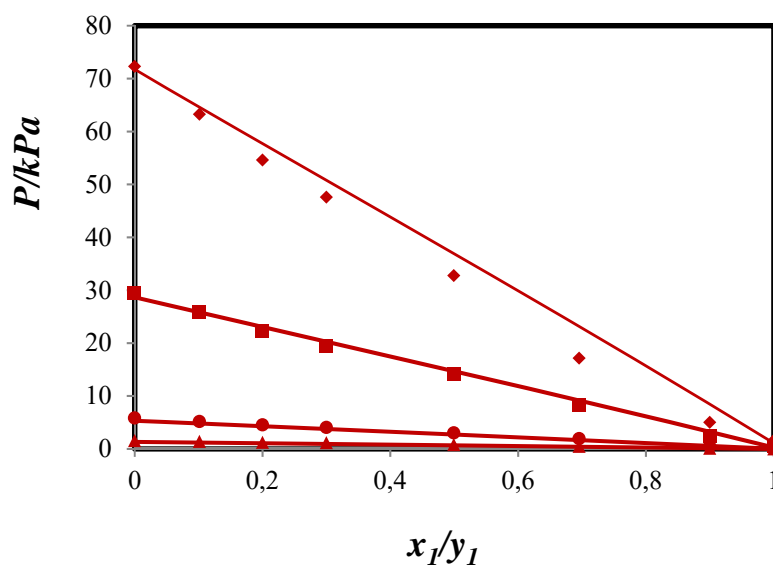


Figure II.53. Equilibre liquide-vapeur du système binaire alcool Furfurylique + ethanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 273.15 K ; ●, 293.15 K ; ■, 323.15 K ; ◆, 343.15 K ; —, valeurs calculée.

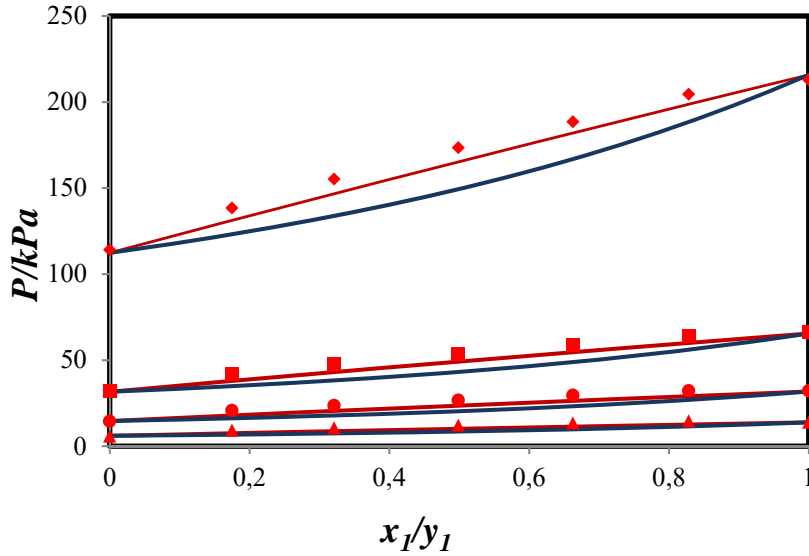


Figure II.54 Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ MIBK. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 333.15 K ; ◆, 353.15 K ; ◆ : 393.15k ; —, valeurs calculée.

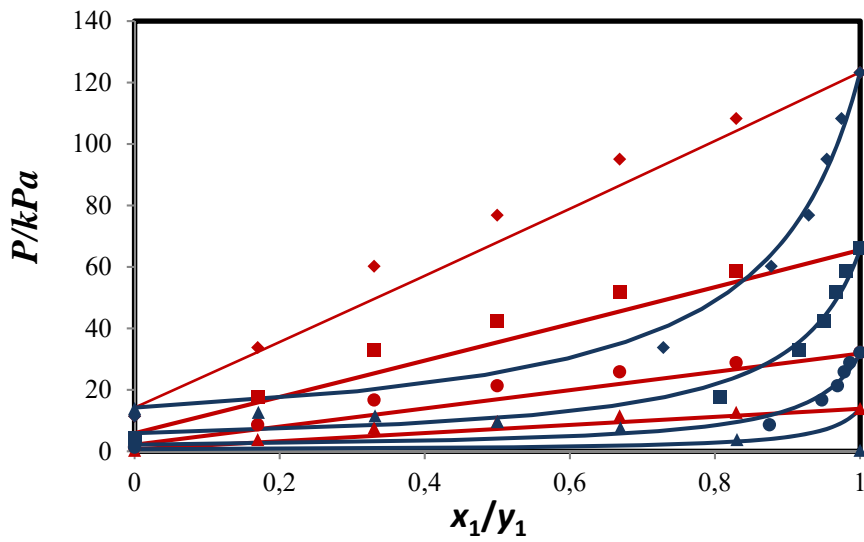


Figure II.55. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-hexanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

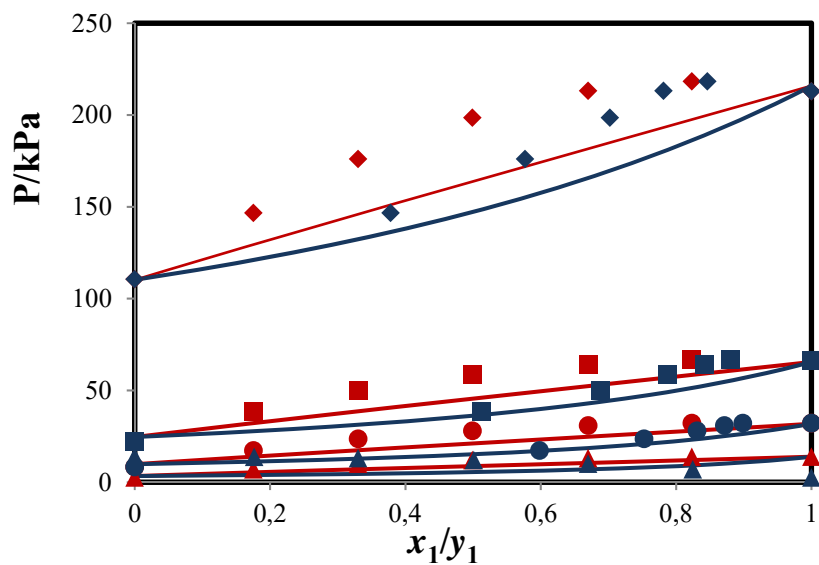


Figure II.56. Equilibre liquide-vapeur du système binaire 2,5 DMF+ 1-butanol. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 313.15 K ; ●, 333.15 K ; ■, 353.15 K ; ◆, 393.15 K ; —, valeurs calculée.

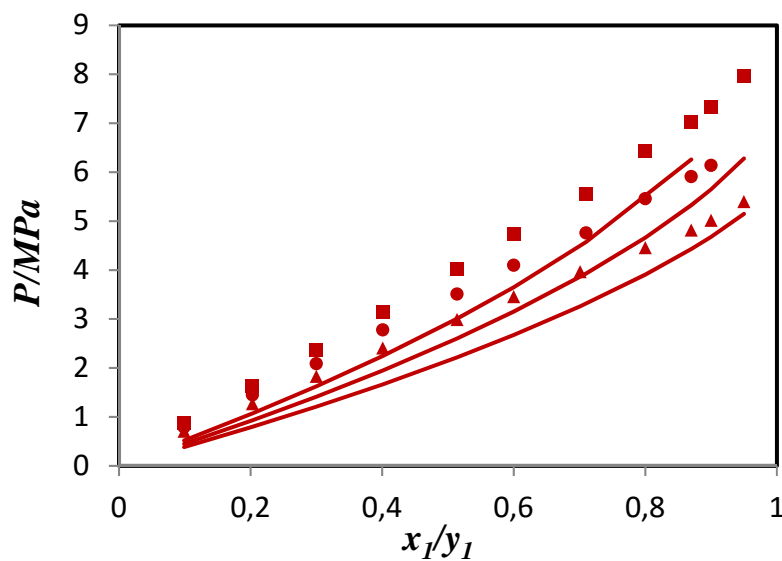


Figure II.57. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO₂+perfluorohexane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 303.15 K ; ●, 313.15 K ; ■, 353.15 K ; —, valeurs calculée.

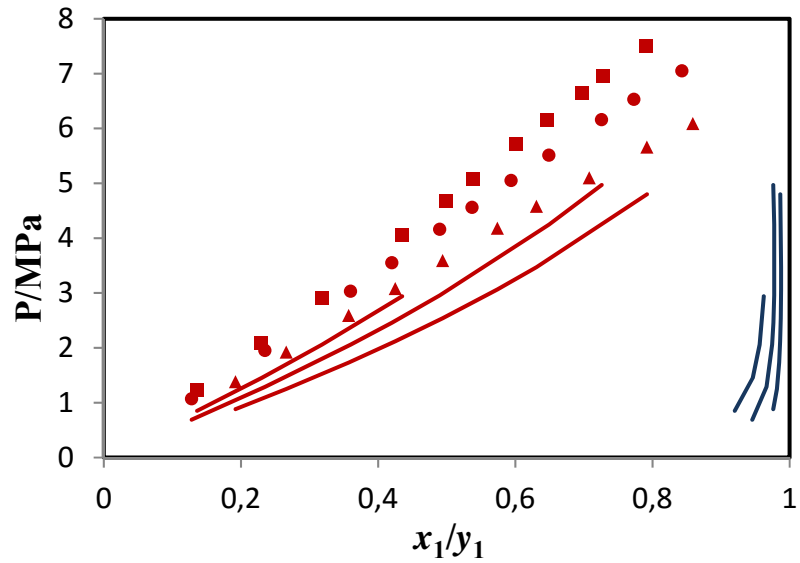


Figure II.58. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluoro-n-heptane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). \blacktriangle , 303.15 K ; \bullet , 323.15 K ; \blacksquare , 338.15 K ; —, valeurs calculée.

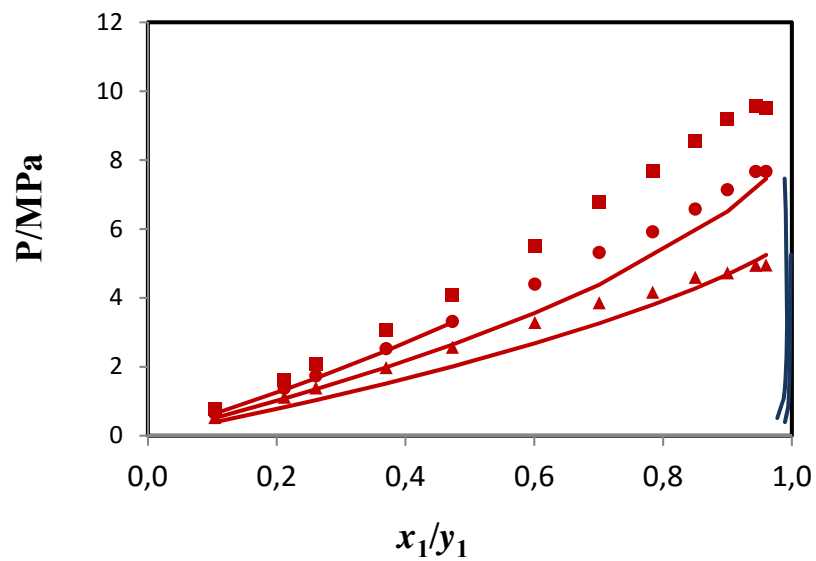


Figure II.59. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluoro-n-octane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). \blacktriangle , 303.15 K ; \bullet , 313.15 K ; \blacksquare , 323.15 K ; —, valeurs calculée.

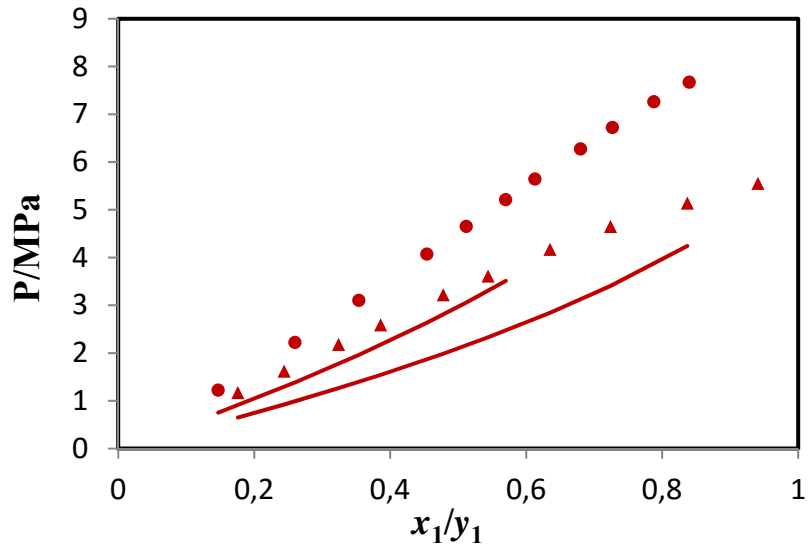


Figure II.60. Equilibre liquide-vapeur du système binaire ethylene+ perfluoro-n-nonane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 293.15 K ; ●, 323.15 K ; —, valeurs calculée.

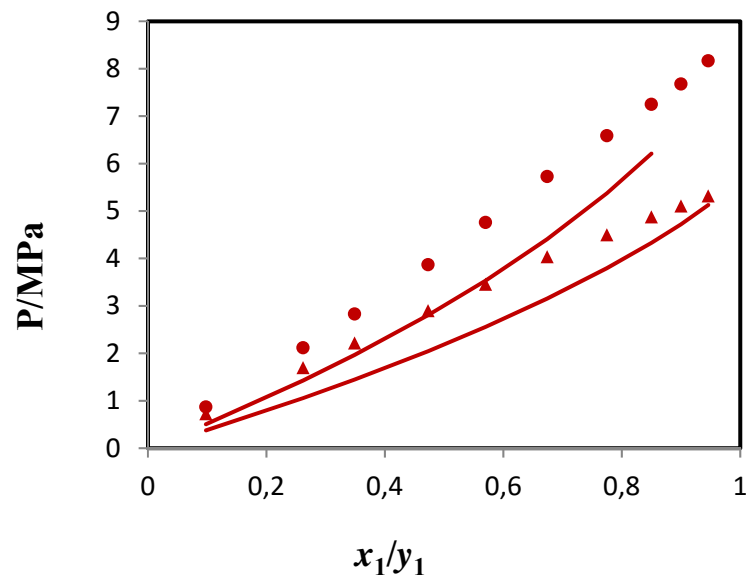


Figure II.61. Equilibre liquide-vapeur du système binaire ethylène+ perfluoro-n-octane. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). ▲, 293.15 K ; ●, 313.15 K ; —, valeurs calculée.

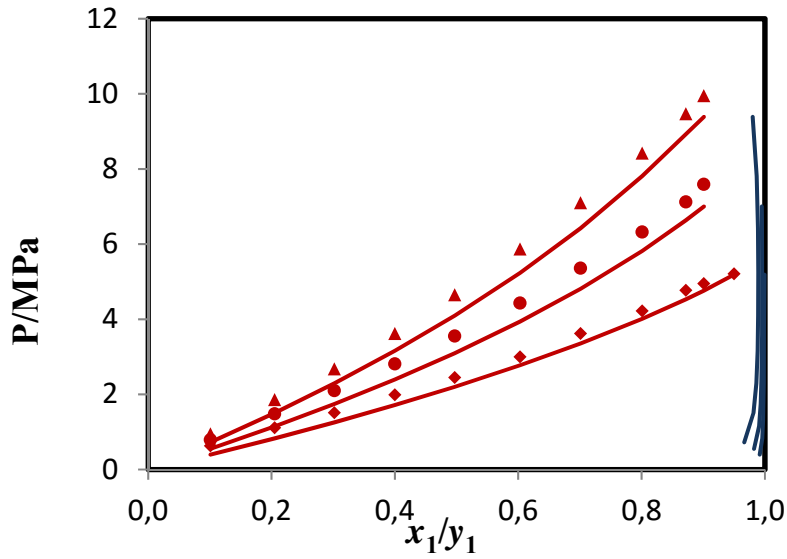


Figure II.62. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 + perfluorotoluène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). \blacktriangle , 313.15 K ; \bullet , 293.15 K ; \blacksquare , 313.15 K ; \blacklozenge , 333.15 K ; —, valeurs calculée.

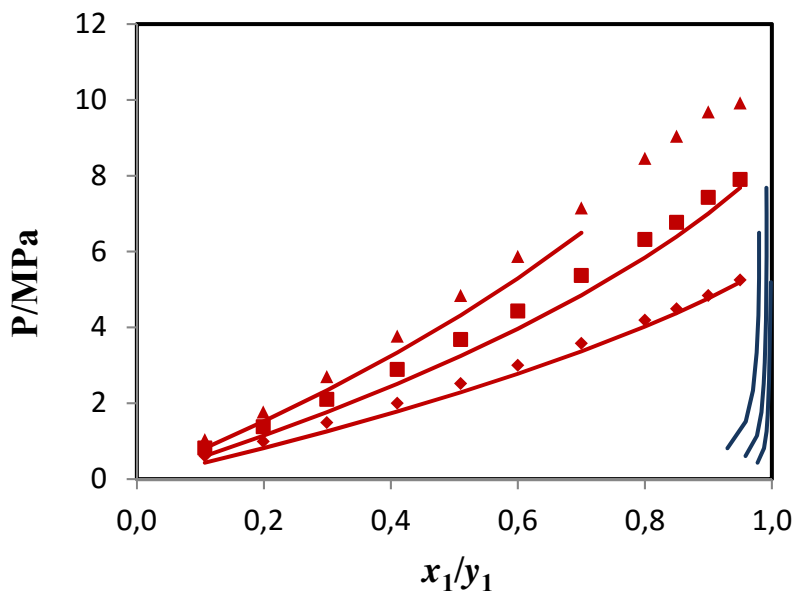


Figure II.63. Equilibre liquide-vapeur du système binaire CO_2 +perfluorobenzène. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction de l'équation PR (WS). \blacktriangle , 313.15 K ; \bullet , 313.15 K ; \blacksquare , 323.15 K ; \blacklozenge , 333.15 K ; \blacklozenge : 393.15 K ; —, valeurs calculée.

Conclusion générale

Conclusion générale

Une équation d'état joue un rôle important dans la prédiction des équilibres entre phases des systèmes à deux ou plusieurs composants comme elle permet d'évaluer les fonctions thermodynamiques des fluides et en particulier les grandeurs résiduelle.

L'objectif principal de ce travail a été de mettre en évidence la capacité de prédiction de quelques équations en modélisant les diagrammes de phases d'équilibres liquide-vapeur de mélanges binaires contenant ; d'une part des PFCs en présence de gaz légers, et d'autre par des molécules dérivées de la biomasse.

Dans un premier temps, nous avons présenté une revue bibliographique des équations d'état cubiques (van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson), ainsi que deux équations d'état prédictives utilisant la notion de contribution de groupes (PSRK, et VTPR).

Pour l'équation de Peng-Robinson, les calculs ont été faits en considérant deux règles de mélanges ; standard et Wong-Sandler.

La modélisation a été faite en utilisant un programme (Simulis, PROSSIM) disponible au niveau du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M).

Dans une seconde étape, nous avons appliqué les équations PR, PSRK, et VTPR pour modéliser et prédire les diagrammes de phases d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires. Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

Cette prédiction a permis de montrer que les équations d'état (PR, PSRK, et VTPR) étaient capables de représenter correctement les courbes d'ébullition pour tous les systèmes contenant les molécules dérivées de la biomasse. Ce qui ne fut pas le cas pour les systèmes (PFC + gaz léger), pour lesquelles, à l'exception de l'équation d'état cubique Peng-Robinson (avec les deux règles de mélange), les résultats étaient soit très différents des données expérimentales (PSRK), soit impossibles à effectuer (VTPR) en raison du manque de paramètres d'interactions pour les groupements formant ces molécules.

Ces résultats mettent en évidence l'importance des équations d'état dans le domaine de la modélisation des diagrammes de phases de systèmes comprenant des molécules plus ou moins complexes. Cette modélisation permettant soit de compléter des données expérimentales et enrichir des travaux originaux en vue de leur publication, soit de pallier au manque de données expérimentales dans le cas où des informations concernant les propriétés thermodynamiques sont requises particulièrement dans le domaine industriel.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Alain Valtz, Xavier Cotial, Erik Johansson, Christophe Coquelet, Deresh Ramjugernath. Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the carbon dioxide (R744) + decafluorobutane (R610) system at temperatures from 263 to 353 K. *fluid phase equilibria*. 2011 ; 304 ; 44-51

Ana M.A. Dias, Hervé Carrier, Jean-L. Daridon, Josep C. Parrales, Lourdes F. Vega, Joas A.P. Coutinho, Isabel M. Marrucho. Vapor-liquid equilibrium of carbon dioxide-perfluoroalkane mixtures: experimental data and soft modeling. *Ind. Eng. Chem.* 2006 ; 45 ; 2341-2350

Andreas Koster, Prabir Nandi, Thorsten Windmann, Deresh Ramjugernath, Jadran Vrabc. Vapor-liquid equilibria of ethylene (C₂H₄) + decafluorobutane (C₄F₁₀) at 268 to 298 K from experiment, molecular simulation and the Peng-Robinson equation of state. *Fluid phase equilibria*. 2012 ; 336 ; 104-112

André F. Young, Fernando L.P. Pessoa, Victor R.R. Ahon. Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections. *fluid phase equilibria*. 2017 ; 435 ; 73-87

Anna Zaitseva, Helena Laavi, Juha-Pekka Pokki, Petri Usi-Kyyny, Ville Alopaeus. Isothermal vapor-liquid equilibrium and excess molar enthalpies of the binary mixtures furfural + methyl isobutyl ketone, +2-butanol and +2-methyl-2-butanol. *fluid phase equilibria*. 2014 ; 372 ; 58-99

Bastian Schmid, Jürgen Gmehling. From van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state. *supercritical fluids*. 2010 ; 55 ; 438-447

Bernard CLAUDEL. Propriétés thermodynamiques des fluides. *technique de l'ingénieur*. 2015 ; 1-47

Christophe Coquelet, and Dominique RICHON. Propriétés thermodynamique détermination pour les fluides purs. *technique de l'ingénieur*. 2007 ; 1-8

Jiri Janecek, Patrice Paricaud, Moussa Dick. A generalized Kiselev crossover approach applied to Soave-Redlich-Kwong equation of state. *fluid phase equilibria*. 2015 ; 1-39

Katsumi Tochigi , TooruNalae , TooruSuga , Hiroyuki Matsuda ,KiyofumiKurihara , M.Carolina dos Ramos, Clare Mcbe. Measurement and prediction of high pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures of carbon dioxide+ n-octane, methanol, ethanol, and perfluorohexane. *Supercritical fluids*.2010 ; 55 ;682-689

Lamia Kara Zaitri, LatifaNegadi, IlhamMokbel, NizarMsakni, Jacques Jose. Liquid–vapor equilibria of binary systems containing alcohols (1-butanol, or 2-butanol or 1-hexanol) present in the production by chemical process of 2,5-dimethyl furan from biomass. *Fuel*. 2012 ;95 ; 438-445

Latifa Bendiaf , Amina Negadi, IlhamMokbel ,LatifaNegadi. Isothermal vapor–liquid equilibria of binary systems containing green solvents derived from biomass: (Furfuryl alcohol + toluene), (furfuryl alcohol + ethanol), or (furfural + toluene). *Fuel*. 2014 ; 122 ; 247-253

Latifa Negadi ,IlhamMokbel ,NouriaChiali-Baba-Ahmed,Lamia Kara-Zaitri. Phase equilibrium properties of binary mixtures containing 2,5-dimethylfuran and furfuryl alcohol or methyl isobutyl ketone at several temperatures. *Chemthermodynamics*.2014 ;70 ; 233-238

T. Holderbaum ,and J . Gmehling . PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UIVIFAC. *fluid phase* .1991; 70; 251-265

Wayne Michael Nelson ,ZoubirTebbal , Paramespri Naidoo , LatifaNegadi , DereshRamjugernath. High-pressure phase equilibria data for mixtures involving ethane and perfluoro-n-octane from 293 to 353K. *fluid phase equilibria*. 2016; 408; 33-37

ZoubirTebbal, Wayne Michael Nelson, Paramespri Naidoo, LatifaNegadi, DereshRamjugernath. Binary vapour-liquid equilibrium data for C7 and C9 straight-chain perfluorocarbons with ethylene. *Fluid phase equilibria*. 2016 ; 429; 37-44

Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire entre dans le cadre d'une étude des propriétés thermodynamique de composé d'intérêt environnemental.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté toutes les équations d'état cubiques dérivées du concept de van der Waals. Il s'agit des équations d'état cubiques de Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng-Robinson (1976), ainsi que le concept de translation de volume. A cela, les équations prédictives utilisant la notion de contribution de groupes, à savoir PSRK (Prédictive Soave Redlich Kwong, 1991) et VTPR (Volume Translate Peng Robinson, 2001) ont également été présentées en détail

Le second chapitre est consacré à la modélisation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur (P-x-y) des systèmes binaire suivants :

6. CO₂+ perfluoro-n-octane ; + Perfluorodecaline ;+perfluorobenzene ; + perfluorotoluene ;+perfluoromethylcyclohexane ; +perfluorohexane ; + decafluorobutane ;
7. Ethylène + perfluoro-n-octane ;+perluoro-n-heptane ; + perfluoro-n-nonane ; + decafluorobutane)
8. 2,5-Diméthylfurane (2,5-DMF) + 1-butanol ; + 2-Butanol ; + 1-hexanol ; + alcool furfurylique ; + méthyl isobutyl cétone ;
9. Alcool furfurylique + toluène ; + éthanol ;
10. Furfural + éthanol ; + butanol ; + toluène ; furfural+ méthyl isobutyl cétone ; + 2-methyl-2butanol

Abstract

The work presented in this memory between in the framework of a study of the thermodynamic properties of composed of environmental interest.

In the first chapter, we presented all equations of state derived cubic of the concept of van der Waals. It is of the equations of state cubic Redlich-Kwong (1949), Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng-Robinson (1976), as well as the concept of translation of volume. Has this, the predictive equations using the concept of contribution groups, namely PSRK (PrédictiveSoaveRedlich Kwong, 1991) and VTPR (Volume Translate Peng Robinson, 2001) have also been presented in detail

the second chapter is devoted to the modeling of the charts of the vapor-liquid equilibria (P-x-y) of binary systems:

1. CO₂ perfluoro-n-octane; Perfluorodecaline; perfluorobenzene; perfluorotoluene; perfluoromethylcyclohexane; perfluorohexane; decafluorobutane;
2. Ethylene perfluoro-n-octane; perluoro-n-heptane; perfluoro-n-nonane; decafluorobutane)
3. 2.5-Diméthylfurane (2.5-DMF) 1-butanol; 2-butanol; 1-hexanol; furfuryl alcohol; Methyl isobutyl ketone;

4. Furfuryl alcohol TOLUENE ; ethanol;

5. Furfuraldehyde ethanol; butanol; TOLUENE ; furfuraldehyde methyl isobutyl ketone; 2-methyl-2butanol