



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

MEMOIRE

Présenté à

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Filière : **Chimie**

Option : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

Melle ADNANE Meriem

Sur le thème

**Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques
des binaires de composés énergétiques**

Soutenu publiquement le ... Novembre 2020 devant le jury composé de :

Mr MESSAOUDI Boulanouar	Maître de Conférences B	ESSA de Tlemcen	Président
Melle BELABBACI Aouicha	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examinateur
Melle AYAD Amel	Maître de Conférences B	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme GHELLAI Saâdiya	Maître de Conférences B	ESSA de Tlemcen	Encadrant
Mme KHELASSI Asma	Maître de Conférences B	C.U. Maghnia	Co-Encadrant

Remerciements

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire LATA2M de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

En premier lieu, j'exprime ma reconnaissance à mon encadreur Mme GHELLAI Saâdiya, Maitre de conférences classe B à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen, pour la grande qualité scientifique de son encadrement, sa disponibilité, ses précieux conseils et son encouragement qui ont contribué efficacement à l'avancement de ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon co-encadreur de mémoire, Madame KHELASSI Asma, Maitre de conférences classe B au centre universitaire de Maghnia. Je la remercie pour son aide pour mener à bien ce travail de mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur MESSAOUDI Boulanouar, Maitre de conférences classe B à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen, qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Mme BELABBACI Aouicha, Maitre de conférences classe B à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen et Mme AYAD Amel, Maitre assistant classe A à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec l'aide de Dieu clément miséricordieux j'ai pu achever ce
modeste travail que je dédie à :

Mes chers parents.

Mes frères et mes sœur, Asma, Mohamed, Abdelkader, Fatima, Maghnia ,
Ghizlane, Ayoub.

Mon entourage familial

Mes amies

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations utilisés	01
Introduction	04
Références bibliographiques	05
Chapitre I : les biocarburants	05
I.1. Qu'est-ce que la biomasse ?	06
I.2. Les biocarburants	09
I.3. Butanol	09
I.4. Propriétés et utilisations du butanol	12
I.5. Les voies de production du butanol	12
I.5.1. A partir de dérivés fossiles (voie chimique)	14
I.5.2. A partir de la biomasse (voie biologique)	17
Références bibliographiques	23
Chapitre II : les équations des états	23
I. Les équations d'état (Equations of state (EOS))	24
II. Les équations d'état dérivées du développement du viriel	25
III. Les équations d'état cubiques	

Sommaire

III.1. Equation d'état de Van der Waals 1873	25
III.2. Equation de Redlich-Kwong 1949 (RK)	28
III.3. Equation de Soave-Redlich-Kwong 1972 (SRK)	28
III.4. Equation de Peng-Robinson 1976 (PR)	29
III.5. L'équation d'état CPA "Cubic Plus Association"	32
III.6. Les équations de type "Statistical Associating Fluid Theory" (SAFT)	33
III.7. Equation de PC-SAFT	34
III.7.1. Terme de chaîne dure	34
III.7.2. Terme de dispersion	35
III.7.3. Terme d'association	37
Références bibliographiques	43
Chapitre III : Modélisation des diagrammes d'équilibre liquide – vapeur à l'aide équations CPA & PC – SAFT	47
III.1. Les équilibres liquide-vapeur	44
III.2. Application des équations d'état CPA et PC-SAFT pour les calculs des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires	44
III.2.1. Présentation du logiciel utilisé	45
III.2.1.1. Sélection des composants	46
III.2.1.2. Sélection du modèle thermodynamique	47
III.2.1.3. Sélection de la tâche à effectuer	47
III.2.2. Les systèmes étudiés	50
III.2.3. Les paramètres nécessaires pour le calcul	52
III.3. Résultats et discussion	

Sommaire

Références bibliographiques	65
Conclusion	67

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Comparaison des isomères du butanol

Tableau I.2: Comparaison des propriétés des carburants

Tableau II.1: Principales modifications du terme attractif de l'équation de Van der Waals

Tableau III.1: Tableau récapitulatif des systèmes étudiés par les équations d'état

Tableau III.2 : Les constantes relatives aux composés étudiés

Tableau III.3: Paramètres des composés purs pour l'équation d'état CPA

Tableau III.4: Paramètres des composés purs pour l'équation d'état PC- SAFT

Tableau III. 5: Les kij des systèmes binaires étudiés.

Liste des figures

- Figure I.1:** La biomasse : bilan en CO₂ nul
- Figure I.2 :** Constitution de la biomasse
- Figure I.3 :** L'origine de biomasse pour les biocarburants.
- Figure I.4 :** Les différentes applications du butanol
- Figure I.5 :** voie chimique pour la production du butanol
- Figure I.6 :** Voie chimique de production du butanol à partir de l'éthanol
- Figure I.7 :** Hydratation des n-butènes 1 et 2
- Figure I.8 :** Production de l'acétone, butanol et l'éthanol par fermentation ABE
- Figure I. 9:** Mécanisme métabolique simplifié pour la famille Clostridia
- Figure II.1 :** Illustration des deux termes correctifs de l'équation de Van der Waals La forme de cette équation est donnée par:
- Figure II-2 :** Représentation d'une molécule d'alcool ayant deux sites d'association
- Figure II.3 :** Illustration du modèle SAFT.
- Figure II.4:** Paramètres spécifiques de l'équation d'état PC-SAFT
- Figure III.1:** La sélection des composés
- Figure III.2:** La sélection du modèle thermodynamique
- Figure III.3:** La sélection de la tâche à effectuer
- Figure III.4:** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.5 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + heptane (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.6 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + cyclohexane (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.7 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + toluène (2) à la température de 313,15 K..
- Figure III.8 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K..
- Figure III.9:** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.10 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + heptane (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.11:** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + cyclohexane (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.12 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + toluène (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.13 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K.
- Figure III.14 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + octane (2) à la température de 373,15 K.
- Figure III.15 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + octane (2) à la température de 358,15 K.
- Figure III.16 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + toluène (2) à la pression de 56,4kPa.
- Figure III.17 :** Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la pression de 101,3kPa.

Liste des figures

Figure III.18 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la pression de 2MPa.

Figure III.19 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + heptane (2) à la pression de 1,5MPa.

Figure III. 20 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + cyclohexane (2) à la pression de 40kPa.

Liste des abréviations utilisées

GES : Gaz à effet de serre

ABE : Acétone-Butanol-Éthanol

EOS : Equation d'état

VLE: Les équilibres liquide-vapeur

Vdw: Equation d'état de Van der Waals

R-K: Equation d'état Redlich-Kwong

S-R-K: Equation d'état Soave- Redlich-Kwong

PR: Equation d'état de Peng-Robinson

CPA : Cubic Plus Association

SAFT: Statistical Associating Fluid Theory

LJ-SAFT: Lennard-Jones SAFT

SAFT-VR: Variable Range

PC-SAFT: Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory

Introduction Générale

Introduction Générale

La demande en énergie mondiale est croissante et très largement dépendante des sources d'énergie fossiles. Les carburants pétroliers sont actuellement utilisés en quantité importante dans le secteur du transport (Tran, L. S., 2013). Ce qui favorise d'une part l'émission et l'accumulation des gaz à effet de serre, à l'instar du CO₂, SO₂ et des NO_x, cause principale de la pollution environnementale et des changements climatiques et d'autre part l'épuisement des réserves en pétrole (Türe, S., 1997).

Ces dernières décennies, La production de biocarburants et de produits chimiques à partir de ressources renouvelables constitue un des enjeux majeurs, notamment avec l'augmentation du prix des ressources pétrolières et la nécessité d'effectuer une transition vers des énergies plus "vertes" et renouvelables (Dusseaux, S., 2015).

En effet, le butanol, naturellement produit par *Clostridium acetobutylicum*, est connu pour être une très bonne alternative au pétrole comme carburant, avec des propriétés énergétiques plus intéressantes que celles de l'éthanol. Le n-butanol peut être mélangé dans des proportions plus élevées que l'éthanol avec de l'essence pour voitures et cela tout en gardant un contenu énergétique plus proche de celui de l'essence.

L'étude des équilibres entre phases des systèmes est très importante dans le domaine de séparation. Dans la littérature, on trouve plusieurs ouvrages et travaux qui traitent ce domaine et qui touchent un grand nombre d'exemples, surtout point de vue expérimentales. Cependant vue la variation des conditions opératoires d'un procédé à l'autre, il est pratiquement impossible de cerner tous les cas possibles.

Par conséquent, il est indispensable d'avoir des modèles mathématiques thermodynamiques fiables pour la prédiction de ces équilibres entre phases.

Introduction Générale

Les équations d'état sont considérées comme étant l'outil préféré dans l'industrie pour modéliser les équilibres entre phases et les propriétés thermophysiques de fluide et de leurs mélanges.

L'objectif de ce mémoire est consacré à la modélisation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges contenant des alcools (1-Butanol ou le 2-Butanol) en présence des hydrocarbures (alcanes, alcène, cycloalcane, aromatique) (cas isotherme et isobare). A cet effet deux équations d'état, à savoir CPA et PC-SAFT ont été choisies pour cette étude.

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Après cette introduction générale qui donne déjà une idée sur l'importance du thème abordé, ainsi que l'objectif visé, le manuscrit présente le premier chapitre qui donne quelques généralités sur les biocarburants un accent particulier est porté sur le butanol.

Le deuxième chapitre est dédié au modèles thermodynamiques utilisés dans le cadre de ce travail pour l'étude des équilibres liquide- vapeur, il s'agit des équations d'état (les équations d'état cubiques et les équations basées sur la théorie d'association).

Dans le chapitre III, nous présentons les résultats de la modélisation des équilibres liquide-vapeur des isothermes et des isobares des mélanges binaires contenant 1- /2- Butanol en présence d'hydrocarbures par le biais des équations d'état CPA "Cubic Plus Association" et PC-SAFT "Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory"

Dans un premier temps, nous utilisons les résultats du calcul des équations CPA et PC-SAFT en comparaison avec les données expérimentales rapportées dans la littérature pour tester la capacité de ces modèles à prédire les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur des systèmes étudiés c-à-d que les calculs ont été effectués avec un paramètre d'interaction binaire $k_{ij}=0$.

Introduction Générale

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons essayé de corrélérer les données expérimentales en introduisant des valeurs appropriées pour le paramètre d'interaction binaire pour mieux restituer des données.

Enfinement ce mémoire est terminé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude.

- Dusseaux, S., **2014**. Ingénierie métabolique de *Clostridium acetobutylicum* pour la production d'isopropanol. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- Ghellai, S. ; Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Martin, M. C.; Villamañán, M. ;
Negadi, L , **2013**, Vapour-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing 1-Butanol, 2,2,4-Trimethylpentane and 1-Hexene at 313.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*. 63, 164–168.
- GHELLAI-BESSAID, S., **2017**. Contribution à l'Etude des Propriétés Thermodynamique des Mélanges Binaires et Ternaires Contenant des Composés Oxygénés. Thèse de Doctorat, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- TRAN, L. S., **2013**. Etude de la formation de polluants lors de la combustion de carburants oxygénés. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Ecole doctorale RP2E LRGP - ENSIC - Nancy.
- Türe, S. Uzun, D. and Türe, I.E. The potential use of sweet sorghum as a non-polluting source of energy, *Energy*, **1997**, Vol. 22, n° 1.

Chapitre I :
Généralités sur le butanol

L'énergie est un enjeu vital pour la planète (Aboud, J., 2019). Elle constitue un facteur du développement économique et social des sociétés. En effet, les activités humaines font appel à l'énergie (l'industrie, l'éclairage, l'agriculture, les transports ou encore la santé). Cela nécessite un recours accru aux énergies fossiles.

La production et l'usage de ces dernières favorisent l'émission et l'accumulation des gaz à effet de serre (GES), à l'instar du CO₂, SO₂ et des NO_x, cause principale de la pollution environnementale et des changements climatiques (Türe et al, 1997).

De plus, l'augmentation de la consommation de l'énergie participe à l'épuisement des ressources en combustibles fossiles, le recours à des sources d'énergie renouvelables demeure indispensable satisfaire les besoins énergétiques mondiaux tout en préservant l'environnement (Khila, 2014).

Les biocarburants apparaissent comme un des solutions permettant à la fois de réduire l'impact néfaste sur l'environnement et de diminuer la dépendance au pétrole. Les biocarburants sont considérés donc comme de l'énergie renouvelable et qui peuvent être produits à partir de la biomasse alimentaire ou non-alimentaire. (Tran, L.S, 2013)

I.1. Qu'est-ce que la biomasse ?

Représente l'ensemble de la matière organique, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. Elle peut être issue de forêts, milieux marins et aquatiques, parcs et jardins, industries générant des co-produits, des déchets organiques ou des effluents d'élevage.

L'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques permet de diversifier les sources d'énergie (Khila, 2014), de plus elle constitue un « puits » de CO₂ par photosynthèse, elle utilise pour sa croissance le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère Figure (I.1).

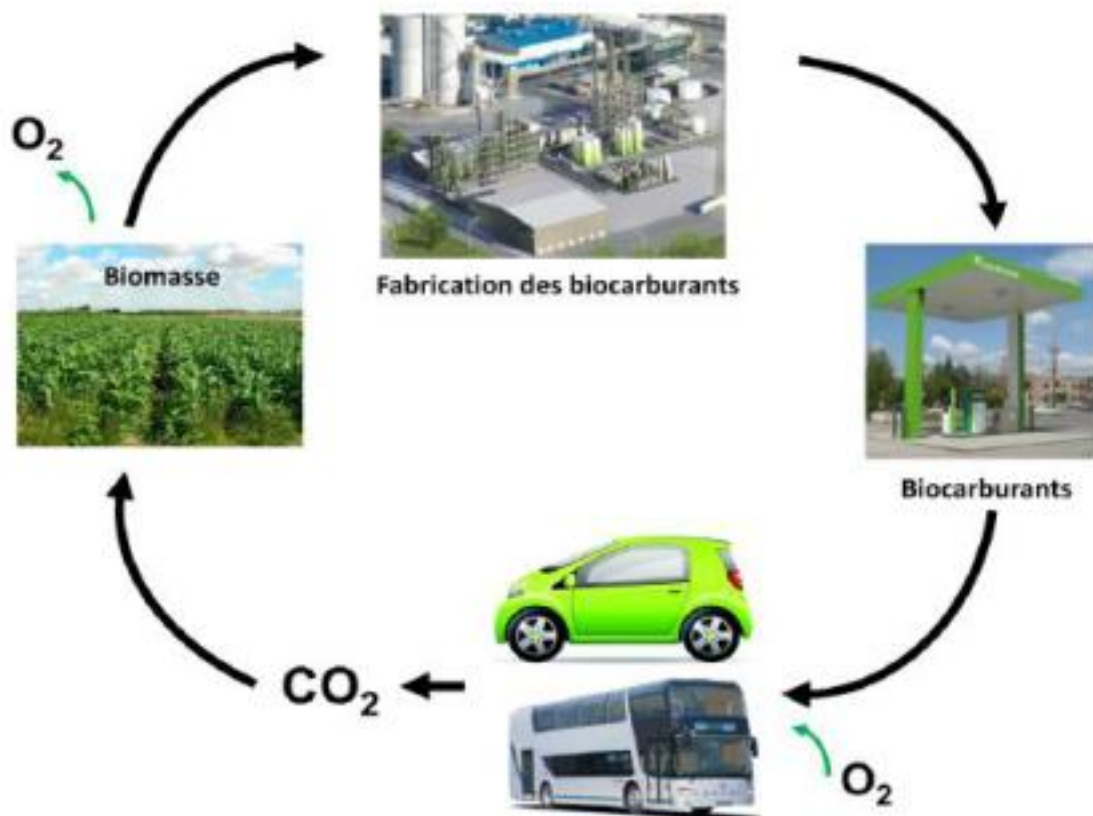


Figure I.1: La biomasse : bilan en CO₂ nul (Ballerini, 2007).

I.2. Les biocarburants

Appelés également « carburants verts » sont des carburants issus de matériaux organiques renouvelables et non fossiles. La production de ces derniers peut se faire à partir d'huile, d'alcool obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé, de carburants gazeux (dihydrogène ou méthane) obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale ou de charbon de bois. (Sahraoui. L, 2018)

Trois générations de biocarburants sont distinguées (selon l'origine de biomasse Figure I.3) : Première, deuxième et troisième génération (Cheng et al, 2002 et 2008). L'éthanol, le biodiesel et le biogaz font partie de la première génération et sont produits à partir des substrats comestibles comme l'amidon, les lipides et les sucres. Mais, la compétition aigüe avec l'alimentation et les terres cultivables induit une augmentation des coûts des produits alimentaires (Adour et al, 2005). Donc, il

conviendra de focaliser les recherches sur les biocarburants de deuxième et troisième générations.

L'éthanol est un biocarburant de première génération dont la production est largement dominée par le Brésil et les Etats-Unis. Il est obtenu par fermentation de sucres simples provenant des plantes (canne à sucre et betterave), ou de l'amidon issu des céréales (maïs et blé) sous l'action des levures. Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26% ou à des taux encore plus élevés pour les véhicules dits flexibles introduits avec succès au Brésil (Ndayishimiye, 2010).

Les biocarburants de deuxième génération sont produits à partir de la biomasse lignocellulosique (lignine et cellulose) (Hoekman, 2012) qui est moins coûteuse, renouvelable, abondante et pas comestible. Tels que les résidus agricoles (pailles, tiges de maïs), forestiers et des récoltes lignocellulosiques (Imade et al, 1993).

La matière lignocellulosique forme les parois des cellules végétales. Elle est constituée principalement de polysaccharides de composition massique variable selon l'espèce végétale (Sahraoui, 2018):

<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cellulose 40-60%, ▪ Hémicellulose 10-30%, ▪ Lignine 20-25% 	<p>: Il s'agit du polysaccharide le plus abondant sur Terre polymère linéaire de glucose.</p> <p>Les hémicelluloses sont composées de différents monosaccharides: les hexoses et les pentoses.</p> <p>La lignine est composée d'unités phénylpropane liées entre elles par des ponts éther pour former un polymère complexe. C'est le seul composant capable de produire des composés aromatiques similaires à ceux produits par la pétrochimie. (Namysl, 2019)</p>
--	--

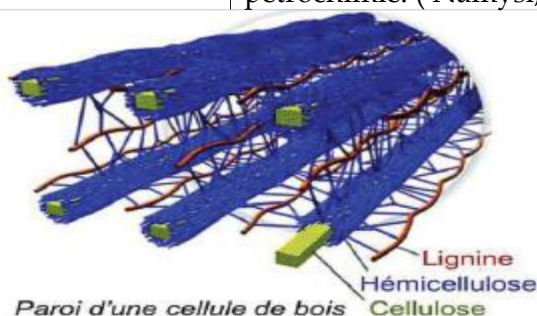


Figure 1.2 : Constitution de la biomasse (Source : CEA-IRAMIS, 2015).

La cellulose c'est le constituant du squelette de la paroi cellulaire, l'hémicellulose assure la cohésion de la structure végétale et la lignine rigidifie l'ensemble.

L'avantage de ces biocarburants est que leur production est réalisée à partir d'une variété importante de cultures non-alimentaires. Ils représentent alors une option avantageuse au niveau économique et environnemental. Le biobutanol, en particulier, a suscité l'intérêt de la communauté scientifique et industrielle comme biocarburant prometteur grâce à ses différentes caractéristiques (possibilité de mélange à des pourcentages élevés avec gazoline, pouvoir énergétique élevé, faible volatilité, etc.) (Thieri, 2017).

Les plantes aquatiques alors (i.e. algues) représentent des sources potentielles des biocarburants de troisième génération (biobutanol, bioéthanol et biogaz) grâce à leur performance élevée de production de biomasse et leur caractéristique non compétitive à l'alimentation et aux terres cultivables (Cheng et al, 2002). Mais, les étapes de récolte de la biomasse et de la production (Zinaman et al, 1996) et de l'extraction des hydrocarbures sont coûteuses (Sandhaus et al, 2017). De plus, une consommation importante d'énergie thermique est nécessaire pour le séchage des algues (Zinaman, 1996).

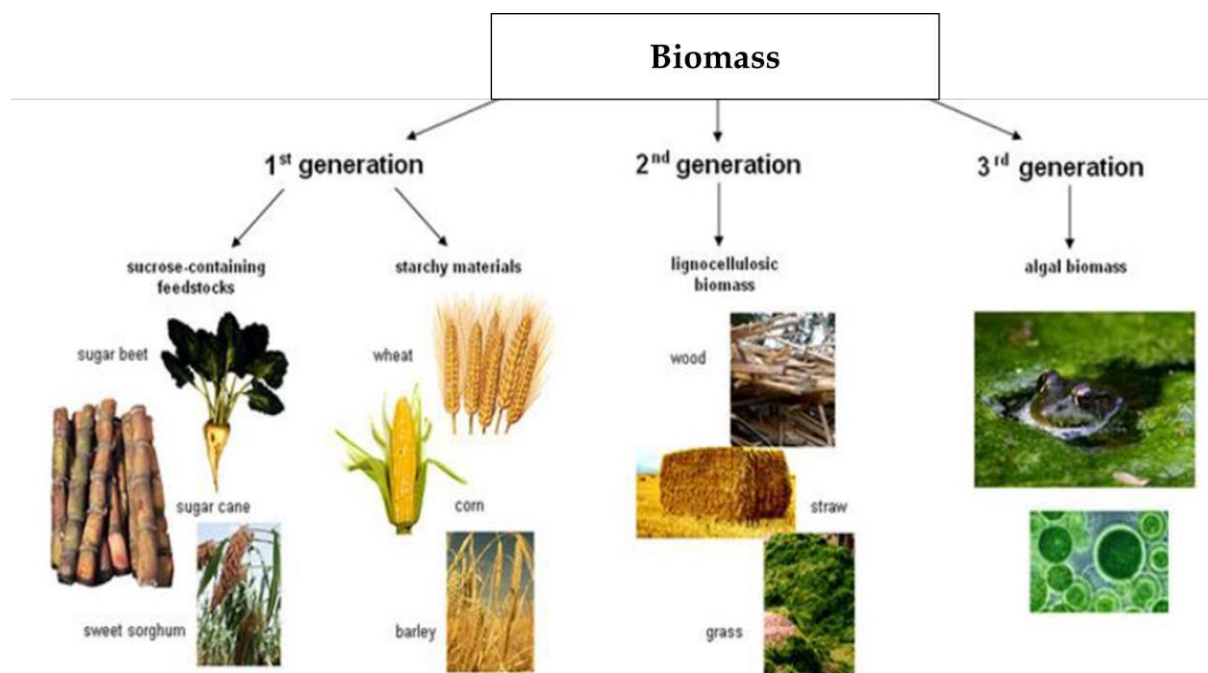


Figure I.3 : L'origine de biomasse pour les biocarburants.

I.3. Butanol

Le butanol est un liquide inflammable, appelé également le n-butanol ou l'alcool butylique. C'est une molécule de formule chimique C_4H_9OH . Les principaux isomères du butanol sont: le n-butanol, le 2-butanol, l'iso-butanol et le tert-butanol. Chacun de ces isomères ayant des propriétés différentes telles que la densité, le point de fusion, le point d'ébullition et l'indice d'octane (National-Center-for-Biotechnology-Information, 2015) (Tableau I.1). Ils ont de multiples applications (des solvants, nettoyants industriels ou des additifs à l'essence) (Jin et al, 2011).

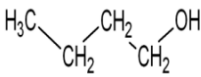
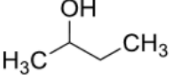
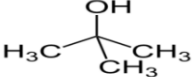
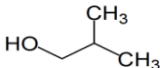

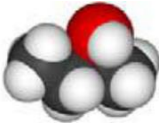
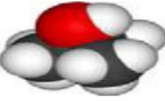

	le 1-butanol	le 2-butanol	le tert - butanol	l'iso - butanol
				
				
La densité (kg/m ³)	809.8	806.3	788.7	801.8
Indice d'octane	96	101	105	113
La température d'ébullition (°C)	117.7	99.5	82.4	108
Enthalpie de vaporisation (KJ/kg) à T _{vap}	582	551	527	566
La température d'auto-inflammation (°C)	343	406.1	477.8	415.6

Tableau I.1 : Comparaison des isomères du butanol

I.4. Propriétés et utilisations du butanol

Le butanol est une molécule plateforme du fait de ses nombreuses utilisations possibles, il permet l'obtention d'une gamme de produits dérivés permettant de cibler une variété de marchés (Benali et al, 2015), (Mascal, 2012). La Figure I.4 représente les différentes applications du butanol.

Dans les industries, le butanol est principalement utilisé comme précurseur chimique pour produire des polymères et des plastiques, comme l'acétate de butyle et l'éther de glycol de butyle. Il est utilisé comme solvant dans la production de cosmétiques, les formulations de détergents, les hormones, les antibiotiques, les vitamines et les médicaments. Il est utilisé comme solvant direct dans les peintures et les diluants pour les fluides hydrauliques (Durre, 2007), (Green, 2011).

De plus le butanol peut être employé comme carburant ou comme additif à un autre carburant. Le Tableau I.2 compare les caractéristiques du biobutanol, du bioéthanol, du diésel et de l'essence (Belletante, 2016).

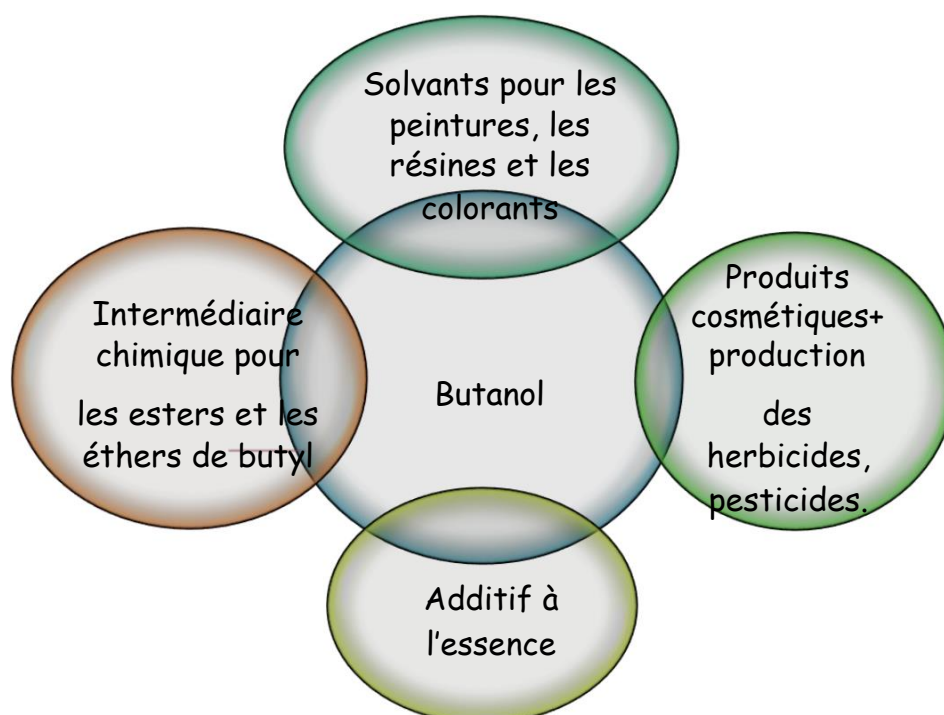


Figure I.4 : Les différentes applications du butanol

Le bio-butanol possède certaines propriétés qui le rendent plus attrayant que le bioéthanol, le Tableau I-2 compare les caractéristiques du biobutanol, du bioéthanol et de l'essence.

D'après ce tableau, on remarque que l'essence présente un pouvoir calorifique supérieur aux alcools (le butanol et l'éthanol). En termes de volume, il y aura une surconsommation de carburant avec l'utilisation des alcools par rapport à l'essence.

Dans les deux alcools, il y a moins de carbones et un atome d'oxygène. Ceci implique que pour brûler une molécule d'éthanol ou de butanol, on a besoin de moins d'air que pour l'essence, d'où le fait que le rapport stœchiométrique soit plus faible pour l'éthanol et le butanol.

La présence d'oxygène dans l'éthanol et le butanol favorisent la combustion et donc diminuer les émissions d'hydrocarbures imbrulés ou de produits d'oxydation partielle (HC, CO).

La température d'auto-inflammation est plus élevée pour les alcools que pour l'essence, mais inférieure à celle de l'isooctane (690 K), donc le risque d'auto-inflammation ou de cliquetis (combustion anormale) est diminué vis-à-vis de l'essence.

Le biobutanol est beaucoup moins dangereux que le bioéthanol car il présente une volatilité plus faible, est moins explosif, possède un point éclair plus élevé. De plus, il n'est pas instable en présence d'eau et induit une corrosion moindre dans les moteurs (Tran et al, 2010). Sa faible hygroscopicité et sa faible pression de vapeur facilite son entreposage .dans des canaux de transport (Ma and Ruan, 2015), (Zhou et al, 2017), (Loow et al, 2015).

Le n-butanol peut être mélangé avec l'essence dans des proportions plus élevées que l'éthanol, sans qu'il soit nécessaire de modifier le rapport air-carburant, et cela tout en gardant un contenu énergétique plus proche de celui de l'essence. Contrairement à d'autres alcools, l'Environmental Energy Company (US) a confirmé que le n-butanol, peut même être utilisé sous forme pure sans modification des moteurs à explosion (Qureshi and Ezeji, 2008), (Ndaba et al, 2015).

D'après (Szulczyk, 2010) la combustion du biobutanol peut être effectuée dans des moteurs identiques aux moteurs habituels puisque les propriétés chimiques des carburants habituels et du biobutanol sont très similaires contrairement au bioéthanol.

Au final, l'utilisation des biocarburants présente l'avantage de diminuer les émissions de gaz à effet de serre GES vers l'atmosphère lors de la combustion y compris les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone qui sont deux des composés

responsables de l'effet de serre (Rakopoulos et al, 2015) et les hydrocarbures imbrulés.

Propriétés	1-Butanol	Ethanol	Essence
Formule chimique	C ₄ H ₉ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₈ H ₁₅
RON	96	107 à 111	95
Masse volumique à 810 0.1MPa (kg.m ⁻³)		785 à 794	715 à 780
Masse Molaire (g/mol)	74.12	46.07	102.5 à 111.21
PCI massique (MJ/kg)	33.1	26.805 à 28.9	42.690 à 44
Pression de vapeur saturante (kPa)	0.6 à 20°C	5.8 à 5.9 à 20°C	60 à 90 à 23.5 °C
Température d'auto-inflammation [K]	613 à 653	636	523 à 530
Point éclair (K)	299 à 308	281 à 286	<294
Ratio Air/ Carburant	11.2	9	14.6
Solubilité dans l'eau	Immiscible	Miscible	Immiscible

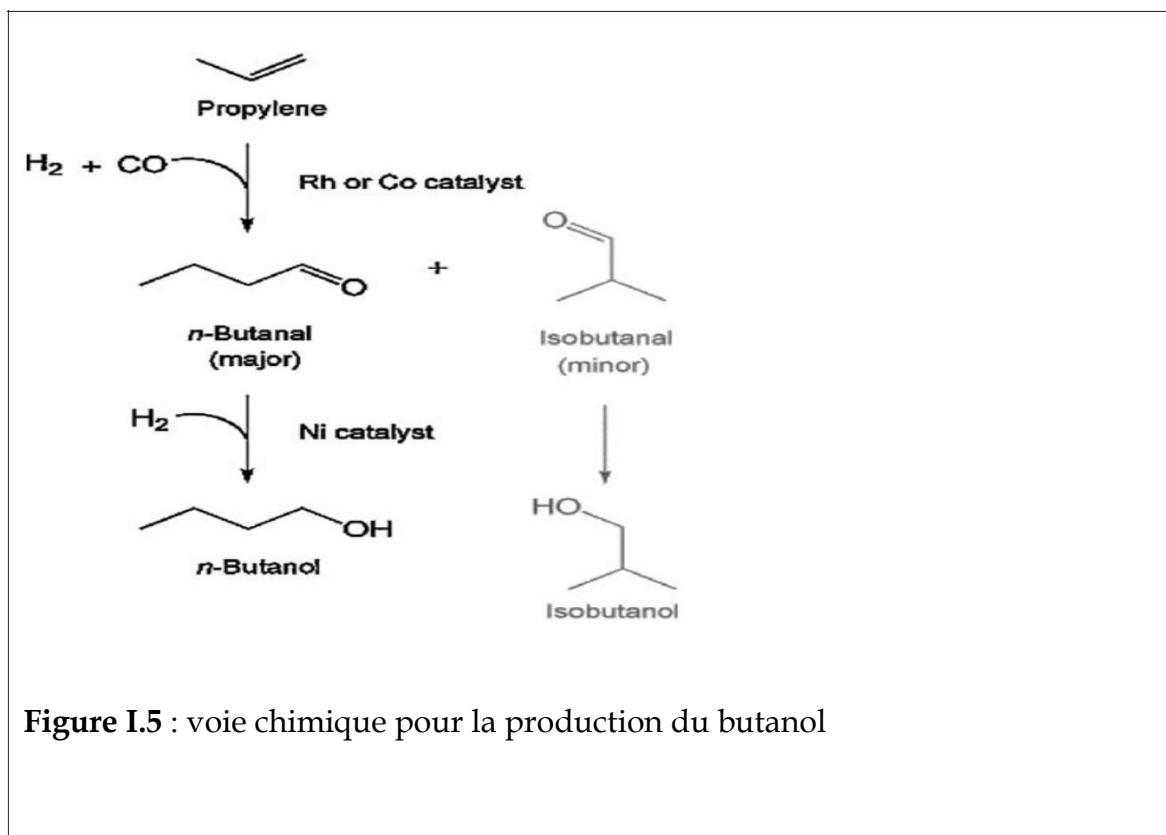
Tableau I.2: Comparaison des propriétés des carburants

I.5. Les voies de production du butanol

I.5.1. A partir de dérivés fossiles (voie chimique)

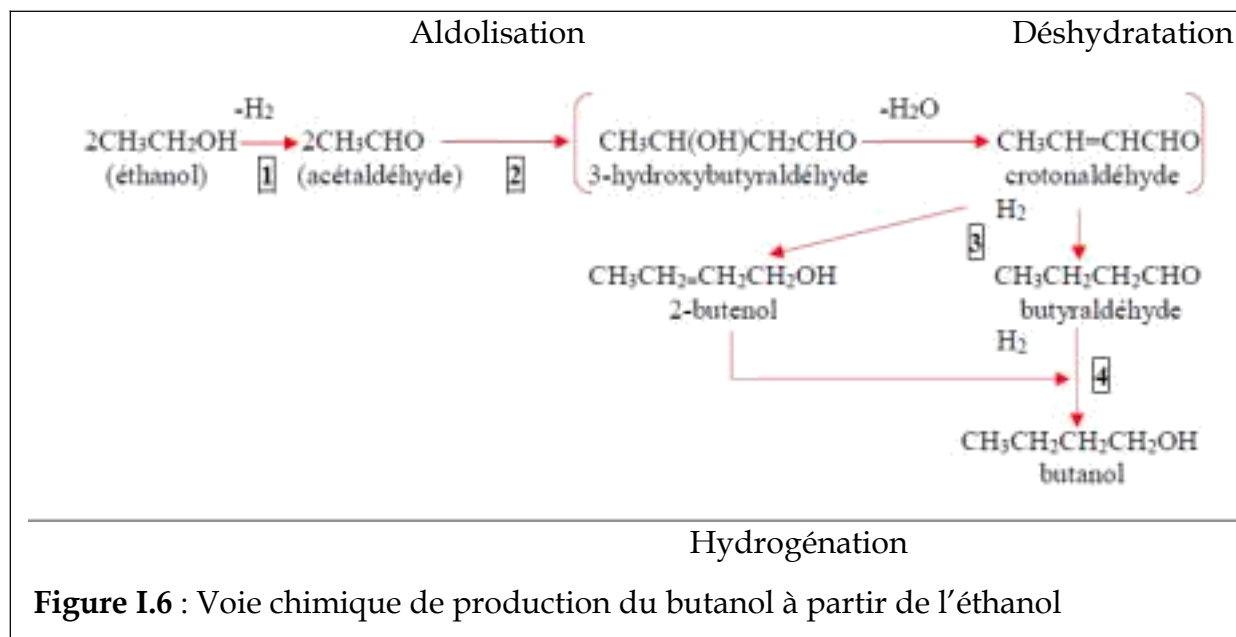
Hydroformylation du propylène " synthèse oxo":

L'oxo synthèse est le procédé le plus répandu pour la production du butanol (Hahn et al, 2012). Ce procédé consiste à réagir la double liaison C=C d'un propylène synthétique avec le monoxyde de carbone et l'hydrogène en présence des catalyseurs Co, Rh, ou Ru (un mélange d'isomères d'aldéhydes "n-butyraldéhyde et isobutyraldéhyde" est formé, suivi d'une étape finale d'hydrogénation (Ajao et al, 2017) (Figure I.5).



Le butanol peut également être produit à partir de l'éthanol via trois réactions chimiques (déshydrogénation, aldolisation- déshydratation et hydrogénation).

- La première représente une déshydrogénation de la molécule d'éthanol en acétaldéhyde.
- La deuxième réaction est une condensation aldolique permet de produire un β -hydroxybutaraldéhyde suivie d'une déshydratation pour donner crotonaldéhyde qui est un aldéhyde insaturé.
- La dernière réaction impliquée dans cette synthèse du butanol est une hydrogénation du produit de condensation pour une solubilisation plus élevée en milieu aqueux. Ces différentes étapes du procédé chimique de production du butanol à partir de l'éthanol sont présentées dans la Figure I.6.



Le butanol secondaire (2-butanol) est produit par hydratation des n-butènes 1 et 2 selon la réaction suivante:

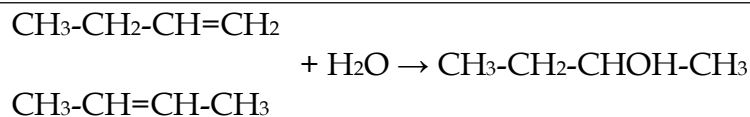


Figure I.7 : Hydratation des n-butènes 1 et 2

I.5.2. A partir de la biomasse (voie biologique)

La fermentation Acétone-Butanol-Ethanol (ABE) est la voie de production biologique la plus connue pour le biobutanol (Figure I.8). Elle consiste à convertir des sucres (glucose, xylose, lactose...) issus de biomasse en butanol (produit majoritaire), acétone et éthanol grâce à une bactérie de la famille des *Clostridia*. De plus, une partie des sucres et du milieu réactionnel est consommée par la bactérie pour sa croissance propre, ce qui a pour conséquence de limiter le rendement de la fermentation. Par ailleurs, des gaz fermentaires sont produits : le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Cette fermentation se déroule en milieu anaérobie. (Belletante, 2016).

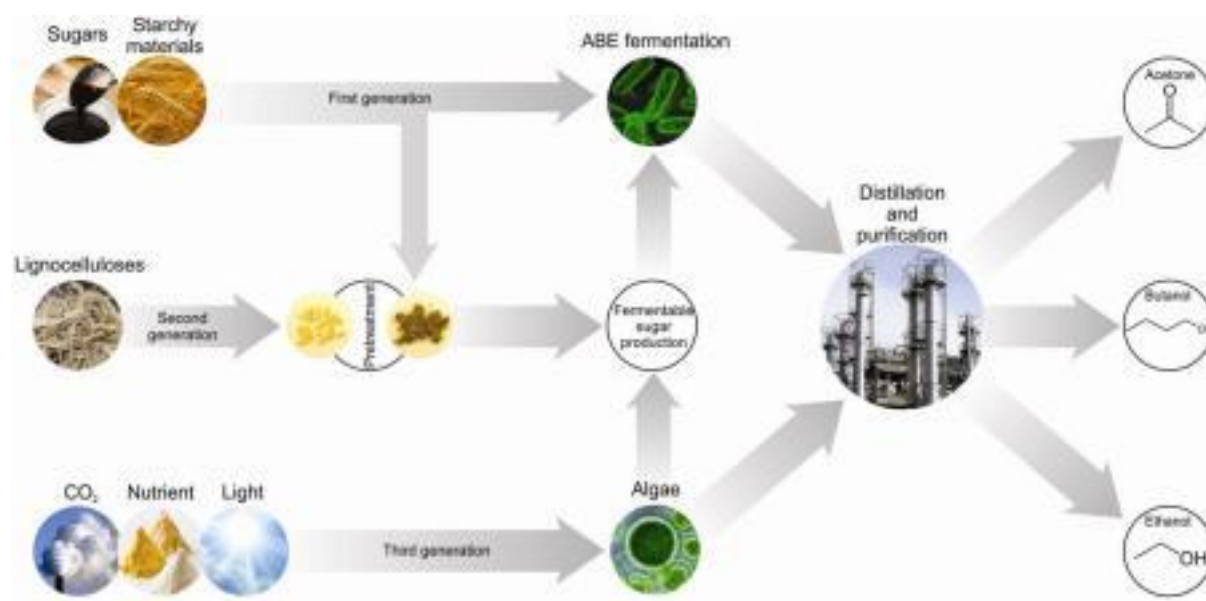


Figure I.8 : Production de l'acétone, butanol et l'éthanol par fermentation ABE (Ghellai, 2017), (Karimi et al,2015)

Le butanol peut être biologiquement synthétisé par différents micro-organismes anaérobiques appartenant au genre *Clostridium* dont les *Clostridium acétobutylicum*, les *Clostridium beijerinckii*, les *Clostridium saccharobutylicum* et les *Clostridium saccharoperbutylacetonicum*. La souche la plus utilisée reste le *Clostridium acétobutylicum*, elle se caractérise par leurs capacité à produire des solvants en métabolisant une large variété de sources carbonées, dont des monosaccharides, incluant les pentoses et les hexoses, ainsi que des polysaccharides (Jones and, Woods, 1986),(J. Nolling et al, 2001).

Il s'agit d'une fermentation biphasique, avec une première phase acidogène suivie d'une deuxième phase solvantogène. Lors de la première phase acidogène les voies de formation d'acides sont activées. L'acide acétique, l'acide butyrique, l'hydrogène et le dioxyde de carbone sont les principales molécules produites durant cette première étape. L'accumulation d'acides dans le milieu de culture entraîne une diminution du pH, d'où le nom de phase acidogène.

Lors de la seconde phase solvantogène les acides précédemment formés et les sucres restants sont convertis en acétone, butanol et éthanol.

Ces deux étapes sont illustrées dans la Figure I.9

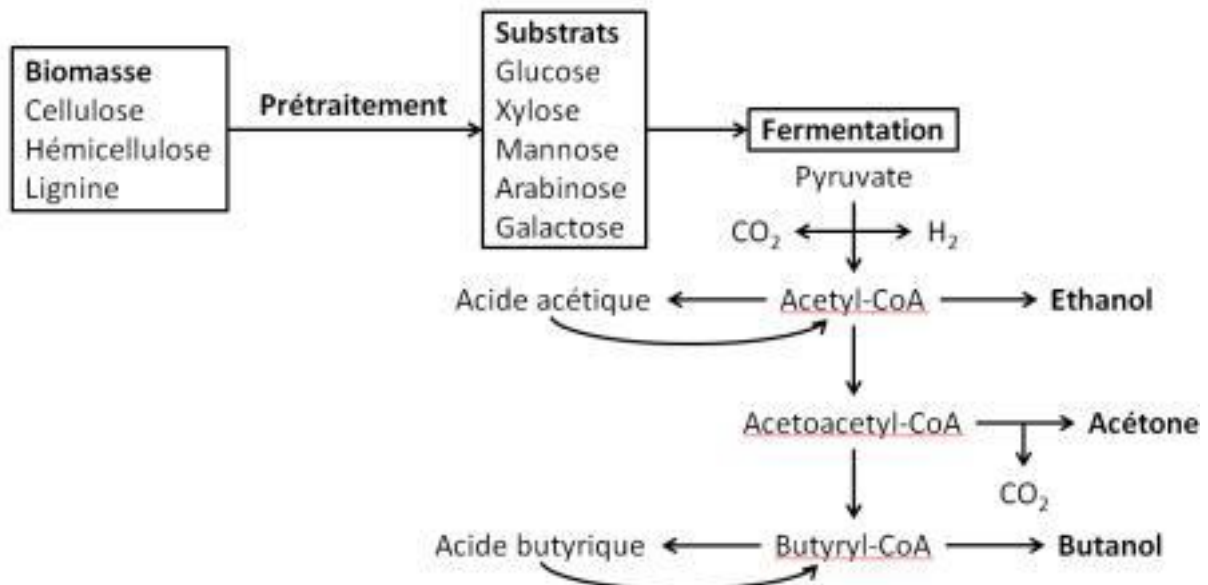
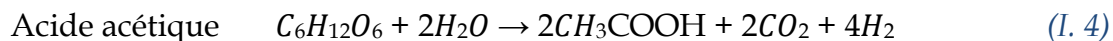
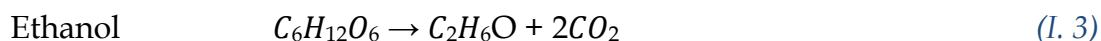
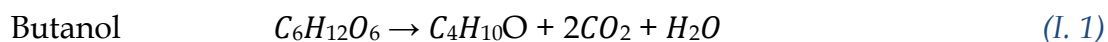


Figure I. 9: Mécanisme métabolique simplifié pour la famille Clostridia inspiré par Niemistö et al.2013

Le mécanisme cinétique, de cette fermentation est très complexe. Il comprend plus d'une vingtaine de réactions. Comme il est courant de simplifier la cinétique par un ensemble d'équations simples décrivant la production de chaque produit. (Yerushalmi, 1985) a proposé un système de cinq réactions, en considérant le glucose comme sucre unique :



On note que les rendements de ces réactions dépendent des bactéries utilisées ainsi que des conditions opératoires (la concentration de bioproduits, la concentration de sucres, la température, le pH,...).

- Aboud, J., **2019**, Impact des suies issues de biocarburants sur le filtre à particules, Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie (UPMC).
- Adour, L.; Couriol, C. and Amrane, A., **2005**, "Differentiation Between Amino Acids Used as Carbon and Energy Sources During Growth of *Geotrichum candidum* Geo17," *Food Technology and Biotechnology*, vol. 43, no. 1, pp. 85-89.
- Ajao, O.; Le Hir, M.; Rahni, M.; Chadjaa, H. and Marinova, M., **2017**, "Comparative biocatalytic degradation of Kraft prehydrolysate phenolic fermentation inhibitors using bacteria-derived laccase," *Wood science and technology*, vol. 51, no. 3, pp. 585-599.
- Ballerini, D., **2007**, Le plein de biocarburants ? Enjeux et réalités. Technip, Paris.
- Belletante, S., **2016**, Méthode Multi-Echelle Pour La Conception Optimale D'une Bioraffinerie Multi produit, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- Benali, M. ; Boumghar, Y.; Benyagoub, M., **2015**, Le biobutanol, propriétés, voies potentielles de sa production et portée de son marché. Ressources naturelles canada.
- Bremner, J., **1965**, "Total Nitrogen 1," *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*, no. methods of soilanb, pp. 1149-1178.
- Cheng, S.S.; Chang, S.-M. and Chen, S.-T., **2002**, "Effects of volatile fatty acids on a thermophilic anaerobic hydrogen fermentation process degrading peptone," *Water science and technology*, vol. 46, no. 4-5, pp. 209-214.

- Chen W.M.; Wu, C.H.; James, E. K. and Chang, J.S., **2008**, "Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulated *Mimosa pudica*," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 2-3, pp. 364-371.
- Durre, P., **2007**, Biobutanol: an attractive biofuel. *Biotechnol J*, 2, 1525-34.
- Eghbaliferiz, S. and Iranshahi, M., **2016**, "Prooxidant activity of polyphenols, flavonoids, anthocyanins and carotenoids: updated review of mechanisms and catalyzing metals," *Phytotherapy Research*, vol. 30, no. 9, pp. 1379-1391.
- Farnet, A.; Gil, G. and Ferre, E., **2008**, "Effects of pollutants on laccase activities of *Marasmius quercophilus*, a white-rot fungus isolated from a Mediterranean sclerophyllous litter," *Chemosphere*, vol. 70, no. 5, pp. 895-900.
- Glendinning, K.; Macaskie, L. and Brown, N., **2005**, "Mercury tolerance of thermophilic *Bacillus* sp. and *Ureibacillus* sp," *Biotechnology letters*, vol. 27, no. 21, pp. 1657-1662.
- Gomez-Flores, R., **2018**, Biobutanol production from cellulosic and sugar-based feedstock from the corn plant. Electronic Thesis and Dissertation Repository, Western University.
- Green, E. M., **2011**, Fermentative production of butanol-the industrial perspective. *Current Opinion in Biotechnology*, 22, 337-343.
- Guillaume, B., **2012**, Potentiel de L'utilisation des Mélanges Hydrocarbures/ Alcools pour les Moteurs à Allumage Commande. Thèse de Doctorat cotutelle France-Québec, Ecole de Technologie Supérieure, Université d'Orléans.

- Hahn, H.D. et al. , **2012**, Butanols. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Hoekman, S.K.; Broch, A.; Robbins, C. **2012**, Review of biodiesel composition, properties and specifications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, ,Vol. 16, n° 1,
- Imade, G. E.; Towobola, O. Sagay, A. S. and Otubu, J. , **1993**, "Discrepancies in sperm count using improved Neubauer, Makler, and Horwells counting chambers," *Archives of andrology*, vol. 31, no. 1, pp. 17-22.
- Jin, C.; Yao, M. M.; liu, H.; Lee, C. F.; Ji, J., **2011**, Progress in the Production and Application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15, 4080–4106.
- Jones D. T. and Woods, D. R., **1986**, "Acetone-butanol fermentation revisited," (in eng), *Microbiol Rev*, vol. 50, no. 4, pp. 484-524.
- Lee, S. Y.; Park, J. H.; Jang, S. H.; Nielsen, L. K.; Kim, J.; Jung, K. S. **2008**, Fermentative Butanol Production by Clostridia. *Biotechnol. Bioeng*, 101 (2), 209–228.
- Loow, Y.L. et al., **2015**, "Recent advances in the application of inorganic salt pretreatment for transforming lignocellulosic biomass into reducing sugars," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 63, no. 38, pp. 8349-8363.
- Ma, K. and Ruan, Z., **2015**, "Production of a lignocellulolytic enzyme system for simultaneous bio-delignification and saccharification of corn stover employing co-culture of fungi," *Bioresource technology*, vol. 175, pp. 586-593.
- Mascal, M., **2012**, *Chemicals from biobutanol: technologies and markets*. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 6(4), 483-493.

- National-Center-for-Biotechnology-Information., **2015**, 1-Butanol. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894, USA: U.S. National Library of Medicine.
- Ndaba, B.; Chiyanzu, I. and Marx, S., **2015**, "n-Butanol derived from biochemical and chemical routes: A review," *Biotechnology Reports*, vol. 8, pp. 1-9.
- Ndayishimiye, P., **2010**, Utilisation d'un biocarburant à base d'huile de palme dans les moteurs à combustion interne, Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes, Nantes.
- Niemistö, J.; Saavalainen, P.; Isomäki, R.; Kolli, T.; Huuhtanen, M.; Keiski, R. L., **2013**, Biobutanol Production from Biomass. In *Biofuel Technologies*; Gupta, V. K., Tuohy, M. G., Eds.; Springer Berlin Heidelberg, 443–470.
- Nolling J.et al., **2001**, "Genome sequence and comparative analysis of the solvent-producing bacterium *Clostridium acetobutylicum*," *J Bacteriol*, vol. 183, no. 16, pp. 4823-38.
- Qureshi, N. and Ezeji, T. C., **2008**, "Butanol, 'a superior biofuel' production from agricultural residues (renewable biomass): recent progress in technology," *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 2, no. 4, pp. 319-330.
- Rakopoulos, D. C.; Rakopoulos, C. D.; Giakoumis, E. G., **2015**, Impact of Properties of Vegetable Oil, Bio-Diesel, Ethanol and N-Butanol on the Combustion and Emissions of Turbocharged HDDI Diesel Engine Operating under Steady and Transient Conditions. *Fuel*, 156, 1–19.

- Sahraoui, L., **2018**. Caractérisation thermodynamique des binaires esters méthyliques / n-alcanes représentatifs des mélanges biodiesel / gazole. Thèse de Doctorat en cotutelle, Université de Claude Bernard Lyon 1 et L'Ecole Militaire Polytechnique-Chahid Abderrahmane Taleb.
- Sandhaus, L. M.; Dillman, C. A.; Hinkle, W. P.; MacKenzie, J. M. and Hong, G., **2017**, "A New Automated Technology for Cerebrospinal Fluid Cell Counts Comparison of Accuracy and Clinical Impact of GloCyte, Sysmex XN, and Manual Methods," *American journal of clinical pathology*, vol. 147, no. 5, pp. 507-514.
- Szulczyk, K. R., **2010**, Which Is a Better Transportation Fuel – Butanol or Ethanol? *Int. J. ENERGY Environ.* 1 (3), 501-512.
- Tran, H. T. M.; Cheirsilp, B.; Hodgson, B.; Umsakul, K., **2010**, Potential Use of *Bacillus Subtilis* in a Co-Culture with *Clostridium Butylicum* for Acetone-butanol-ethanol Production from Cassava Starch. *Biochem. Eng. J.* 48 (2), 260-267.
- TRAN, L. S., **2013**. Etude de la formation de polluants lors de la combustion de carburants oxygénés. Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, Ecole doctorale RP2E LRGP - ENSIC - Nancy.
- Türe, S.; Uzun, D. and Türe, I.E., **1997**, The potential use of sweet sorghum as a non-polluting source of energy, *Energy*, vol. 22, n° 1.
- Yerushalmi, L., **1985**, Physiological Aspects of the Acetone-Butanol Fermentation. phd, McGill University.

- Zinaman, M. J.; Uhler, M. L. Vertuno, E.; Fisher, S. G. and Clegg, E. D.,**1996**, "Evaluation of computer-assisted semen analysis (CASA) with IDENT stain to determine sperm concentration," *Journal of andrology*, vol. 17, no. 3, pp. 288-292.
- Zhou C. et al., **2017**, "Effect of Common Metal Ions and Anions on Laccase Catalysis of Guaiacol and Lignocellulosic Fiber," *BioResources*, vol. 12, no. 3, pp. 5102-5117.

Chapitre II :
Les équations D'état

La thermodynamique joue un rôle central dans les processus de transformation de la matière et des échanges thermiques dans l'industrie des procédés. En effet, elle permet de quantifier toute variation de l'état de la matière et par conséquent de concevoir un procédé, de le dimensionner et de l'optimiser (Sahraoui. L, 2018).

L'utilisation et l'application de la thermodynamique pour la compréhension des équilibres entre phases, n'est pas une tâche aisée. Cependant avec le développement des moyens de calculs numériques, de grands pas ont été réalisés avec des modèles thermodynamiques assez fiables permettant la résolution d'un grand nombre de problèmes d'une manière réaliste. Ces modèles peuvent être classés en deux catégories : les équations d'état et les modèles de coefficients d'activité.

I. Les équations d'état (Equations of state (EOS)) :

Les équations d'état (Equations of state) ont été proposées pour décrire le comportement thermodynamique de phases des corps purs et de leur mélanges. Elles sont exprimées par une relation mathématique entre les variables d'état P, V et T.

L'équation d'état des gaz parfaits est donnée par la formule suivante :

$$P V = nRT \quad (II.1)$$

Avec:

R : Cste des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

P : Pression à l'intérieur du système en Pascal (Pa),

V : Volume du système en m^3 ,

T : Température du système en Kelvin (K),

n : nombre de moles de gaz du système en mol.

Dans cette équation, les molécules se comportent comme des points matériels et n'interagissent pas entre elles.

Pour tenir compte du comportement réel de composés purs ou des mélanges, il y a plusieurs types d'équations d'état:

- Les équations d'état dérivées du développement du viriel,
- Les équations cubiques,
- Les équations de type SAFT.

II. Les équations d'état dérivées du développement du viriel

Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où le fluide réel et le gaz parfait se confondent.

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donné naissance aux « équations d'état du viriel » que l'on caractérise par l'ordre de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il soit en volume ou en pression.

On écrira donc :

$$Z=1+B\frac{P}{RT}+(C-B^2)\left(\frac{P}{RT}\right)^2+\dots=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\dots \quad (\text{II.2})$$

Où :

B, le second coefficient du viriel

C, le troisième coefficient du viriel

Ces coefficients sont liés aux forces entre molécules; c'est-à-dire que le second coefficient viriel représente l'interaction entre deux molécules, le troisième coefficient viriel reflète l'interaction simultanée entre trois molécules, etc.

L'équation tronquée après le second terme est donnée par la forme la suivante:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} \quad (\text{II.3})$$

Où V_m : volume molaire.

Il s'agit d'une équation simple qui concerne la phase vapeur sous faible pression.

III. Les équations d'état cubiques :

Le terme cubique signifie que si l'équation est développée en fonction du les V_m ou Z , les exposants seraient de l'ordre 1,2, 3. Ce sont des équations d'ordre 3 :

$$Z^3 + A'Z^2 + B'Z + C' = 0 \quad (\text{II. 4})$$

$$V_m^3 + AV_m^2 + BV_m + C = 0 \quad (\text{II. 5})$$

Avec :

V_m : Volume molaire.

Z : Le facteur de compressibilité,

En terme de pression elles sont exprimées par :

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T,x)}{(V_m - c_1 b(x))(V_m - c_2 b(x))} = \frac{RT}{V_m - b(x)} - \frac{a(T,x)}{(V_m^2 + d_1 b(x)V_m + d_2 b(x)^2)} \quad (\text{II. 6})$$

Avec :

c_1, c_2, d_1 et d_2 sont des coefficients.

III.1. Equation d'état de Van der Waals 1873 (Vdw)

La première équation d'état de Van der a introduit deux corrections dans la loi des gaz parfaits (Ghellai. S, 2007) :

- L'existence des forces d'interaction entre les molécules,
- Les molécules ont un volume non nul le covolume b .

Notons que cette équation a prédit la transition entre phases et a permis une description quantitative des deux phases vapeur et liquide. (Rowlinson J.S, 1988).

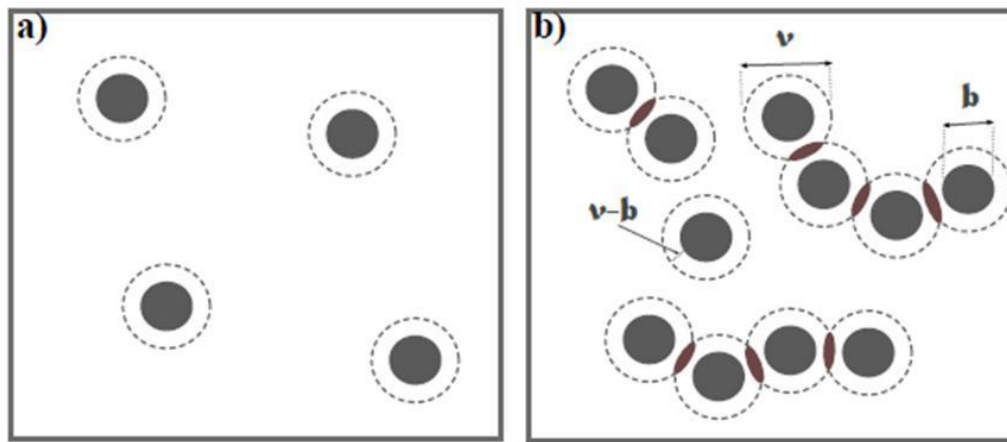


Figure II.1 : Illustration des deux termes correctifs de l'équation de Van der Waals

L'équation proposée est de la forme suivante:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (\text{II. 7})$$

P : la pression,

T : la température,

V : le volume,

R : la constante universelle des gaz parfaits.

'' a'' est la mesure des forces attractives entre les molécules, '' b'' est le covolume occupé par les molécules.

Dans cette équation :

$\left(\frac{RT}{V-b}\right)$ Caractérise la répulsion et $\left(\frac{a}{V^2}\right)$ caractérise l'attraction.

Le tableau **II.1** rassemble quelques modifications du terme attractif qui ont été développées à partir de cette équation (Cabral et al, 2019), les équations qui en découlent sont appelées « équations d'état cubiques » ou « équations de type Van der Waals ».

Tableau II.1: Principales modifications impliquant le terme attractif de l'équation de Van der Waals (Ghellai. S, 2007)

Equation	Année	Terme attractif
Redlich-kwong	1949	$\frac{a}{\sqrt{T} V(V+b)}$
Soave		$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson	1972	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$
Heyen	1976	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
(sandler 1994)		$\frac{a(T)}{V^2 + (b(T) + c)V - b(T)c}$
Schrridt-Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2}$
Harmens-Knapp	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + Vcb - (c-1)b^2}$
Kubic	1980	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$
Patel -Teja		$\frac{a(T)}{V(V+b) + c(V-b)}$
Adachi et al	1982	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera		$\frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$
Yu et Lu	1982	$\frac{a(T)}{(V(V+c) + b(3V+c))}$
Treble et Bishnoi	1983	$\frac{a(T)}{(V^2 + (b+c)V - (bc + d^2))}$
Schwartzentruber et renon	1986a	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$
	1987	
	1987	
	1989	

III.2. Equation de Redlich-Kwong 1949 (RK)

Redlich et Kwong ont modifié le paramètre d'attraction "a" de l'équation de Van der Waals en introduisant également une variation avec la température. Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (\text{II.10})$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.11})$$

$$\text{Où : } \Omega_a = 0,42748 \quad , \quad \Omega_b = 0,086640, \text{ et } T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{II.12})$$

L'équation R-K s'applique à des systèmes faiblement non idéaux et elle pratique pour le calcul de propriétés thermodynamiques de phases vapeur. (Bouillot. B, 2015-2016)

III.3. Equation de Soave-Redlich-Kwong 1972 (SRK)

En 1972, Soave a proposa une nouvelle modification de la fonction $a(T)$ (Vidal. J et Lermite. Ch, 1988):

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + f_\omega (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{II.13})$$

$$\text{Avec : } \Omega_a = 0,42748 \quad \text{et } m = f_\omega = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (\text{II.14})$$

m : est un paramètre spécifique du constituant, sa valeur a été corrélée en fonction du facteur acentrique de Pitzer (ω) qui représente la mesure de non-sphéricité de la molécule.

Cette modification entraine une légère amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs. Depuis la modification de Soave les calculs des équilibres liquide- vapeur avec cette équation combinée avec des règles de mélange se sont généralisés.

III.4. Equation de Peng-Robinson 1976 (PR)

En 1976, Peng et Robinson reprennent les travaux de Soave afin d'améliorer l'équation SRK, notamment la prédiction des volumes en phase liquide. La forme de () reste identique à celle proposée par Soave, en revanche, la formulation de la fonction faisant intervenir le facteur acentrique(ω) est différente. Ceci est dû au fait que Peng-Robinson ont optimisé cette fonction sur l'ensemble de la courbe d'équilibre liquide-vapeur expérimentale.

La forme de l'équation de Peng-Robinson (généralement appelée PR) est :

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2+2bV-b^2} \quad (\text{II.15})$$

$$\text{Avec : } a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (\text{II.16})$$

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

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.18})$$

$$\text{Où : } \Omega_a \approx 0,45724 \text{ et } \Omega_b \approx 0,07780 \text{ et, } \alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{II.19})$$

$$\text{Avec : } m = M_0 + M_1 \omega - M_2 \omega^2 \quad (\text{II.20})$$

$$M_0 = 0,37464, M_1 = 1,54226, M_2 = 0,26992 \quad (\text{II.21})$$

L'équation de PR est meilleure pour la prédiction des équilibres liquide-vapeur des mélanges contenant l'hydrogène et l'azote.

III.5. L'équation d'état CPA " Cubic Plus Association "

L'équation CPA a été proposée par Kontogeorgis et al (1996 et 1999) et elle dérive des travaux de Wertheim (1984). Kontogeorgis et ses collaborateurs ont permis de développer de nouvelles équations d'état basées sur la théorie de la perturbation telle que l'équation SAFT qui inclut un terme spécifique pour tenir en compte les liaisons associatives.

Ces derniers ont proposé d'ajouter ce nouveau terme à une équation d'état cubique classique comme SRK. Cela permet de conserver le formalisme classique pour les corps apolaires.

Huit arrangements d'association différents ont été classés par Huang et Radosz (1990). Pour les alcools, les arrangements 2B ou 3B sont appliqués.

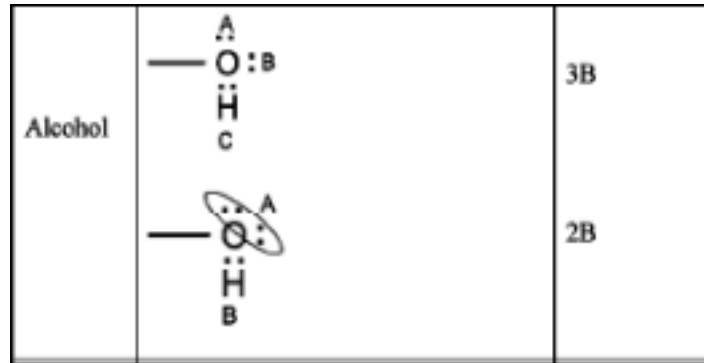


Figure II-2 : Représentation d'une molécule d'alcool ayant deux sites d'association

Les sites dans ce cas, correspondent soit aux doublets électroniques sur l'atome d'oxygène, soit aux déficits électroniques de l'atome d'hydrogène. Entre deux molécules d'alcools distinctes, il est possible d'avoir une interaction entre le site A d'une molécule et le site B d'une autre.

Comme indiqué par Michelsen et Hendriks (Kontogeorgis et al., 2006), l'expression de CPA est la somme d'un terme physique (SRK) et d'un terme associatif de SAFT.

$$P_{CPA} = P_{SRK} + P_{Assoc} \quad (II.22)$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m - b)} + \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\delta \ln g}{\delta \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (II.23)$$

Où :

V_m : est le volume molaire,

x_i : est la fraction molaire du composé i ,

X_{A_i} : représente la fraction molaire de la molécule i non associée au site A,

Δ_{AiBj} : la force d'association entre deux sites (A et B) appartenant à deux molécules distinctes i et j.

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{Bj} X_{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad (\text{II.24})$$

$$\Delta^{AiBj} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad (\text{II.25})$$

Où :

$g(\rho)$: la fonction de dispersion radiale et B_j indique la sommation sur tous les emplacements.

La fonction radiale g proposée par Elliot et al. (Inchekel, 2008) est une fonction simplifiée de la fonction de Carnahan-Starling :

$$g(\rho) = \frac{1}{(1 - 1.9\eta)} \quad (\text{II.26})$$

$$\eta = \frac{1}{4V} b \quad (\text{II.27})$$

β^{AiBj} et ε^{AiBj} sont respectivement le volume et l'énergie d'association.

Dans le formalisme de l'équation CPA, un corps non associé est toujours caractérisé par les paramètres suivants: a_0 , b , et c_1 .

En revanche, pour un corps associatif, cinq paramètres sont nécessaires : les trois paramètres pour la partie physique (a_0 , c_1 et b) et les deux paramètres pour la partie associative (ε_{AiBj} et β_{AB}).

L'application de l'équation CPA aux mélanges nécessite l'introduction des règles de mélange pour le terme physique. Les règles classiques de van der Waals permettent le calcul des coefficients de mélange a et b à partir des paramètres a_i et b_i du constituant i pur et elles sont exprimées par (Yakoumis et al., 1998, thèse de Georgios K. Folas, 2006):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{II.28})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{II.29})$$

Où :

a_{ij} et b_{ij} : les constantes des composés purs « i », « j »,

a_{ij} et b_{ij} ($i \neq j$) : les paramètres croisés déterminés par une règle combinée appropriée.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.30})$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (\text{II.31})$$

Dans ce travail, les mélanges binaires étudiés sont formés par des composés auto-associés (alcool) et non-associés (hydrocarbures), le coefficient d'interaction binaire est le seul paramètre ajustable.

III.6. Les équations de type "Statistical Associating Fluid Theory" (SAFT)

L'équation SAFT est publiée au début des années 90 (WG Chapman, et al, 1989,1990). Elle utilise la Théorie des perturbations c-à-d la théorie de Wertheim M.S. et al (Wertheim M.S., 1984a, b, 1986a, b, c, 1987) pour prendre en compte les liaisons associatives. Elle est basée sur des contributions de l'énergie molaire d'Helmholtz résiduelle pour décrire les interactions moléculaires : L'équation résultante est la suivante :

$$A^{res} = A^{seg} + A^{chaine} + A^{assoc} \quad (\text{II.32})$$

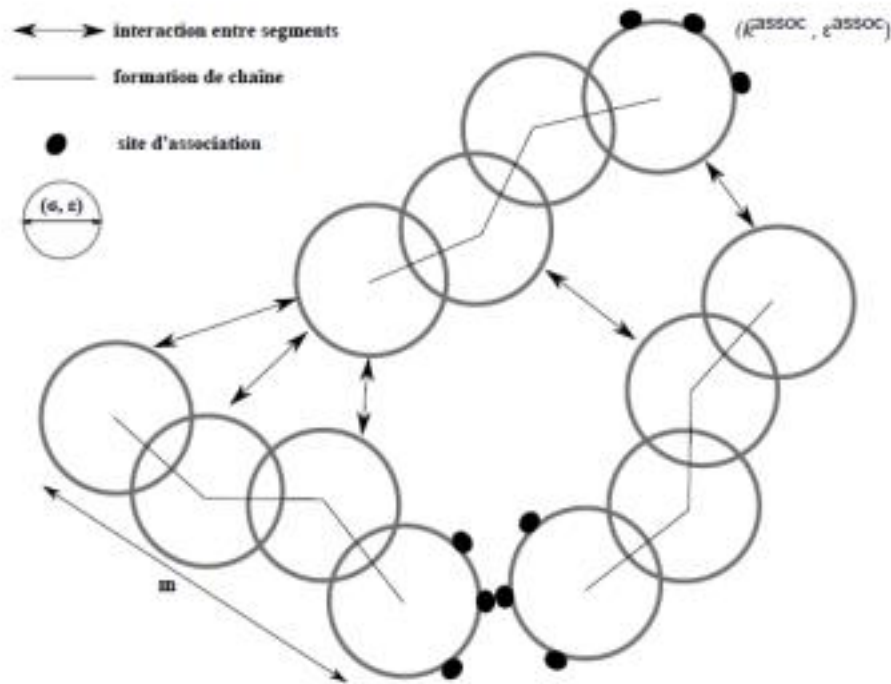


Figure II. 3 : Illustration du modèle SAFT.

Plusieurs versions de l'équation d'état SAFT existent (Lennard-Jones LJ-SAFT, SAFT-VR (Variable Range), PC-SAFT (perturbed - chain SAFT),...). Ces modifications ne changent pas l'association et la contribution de chaîne de manière significative. Les petites différences dans ces termes proviennent des différentes méthodes de calcul de la fonction de distribution radiale et la force d'association (Senol, 2011), (Kontogeorgis et al, 2010).

III.7. Equation de PC-SAFT

En 2001 Gross et Sadowski ont proposé l'équation PC-SAFT (Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory) (Gross J., 2001). Selon ce modèle, les molécules se comportent comme des chaînes de segments sphériques liées entre elles par une force attractive. Elle est généralement décrite sous forme des contributions de l'énergie résiduelle libre d'Helmholtz. Son expression générale est donnée par :

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (\text{II.33})$$

Où :

(hc) : désigne la contribution de la chaîne de sphère dure (terme de référence),
(disp) ; désigne la contribution de dispersion, (assoc) : désigne le phénomène d'association.

III.7.1. Terme de chaîne dure

La contribution de référence de chaîne dure composées de m segments est calculée par l'équation (II.34), développée par Chapman W.G., (1988, 1990) et basée sur la théorie de perturbation de Wertheim M.S., (1984, 1986).

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} + \tilde{a}^{chaîne} \quad (\text{II.34})$$

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (\text{II.35})$$

\tilde{a}^{hc} : Énergie d'Helmholtz de chaînes dures,

\tilde{a}^{hs} : Énergie d'Helmholtz de segments de sphères dures, représente les interactions répulsives entre molécules sphériques.

$\tilde{a}^{chaîne}$: correspond aux liaisons covalentes entre les segments pour former des molécules.

Dans le mélange, le nombre de segments moyen est donné par :

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (\text{II.36})$$

g_{ii}^{hs} : Fonction de dispersion radiale pour les segments,

m_i : Nombre de segments,

x_i : La fraction molaire,

σ_{ii} : Le diamètre de segments du composé i .

III.7.2. Terme de dispersion

\tilde{a}^{disp} prend en compte les interactions attractives de London entre les segments. Ce terme nécessite l'énergie dispersive exprimée comme ε/k avec les unités de température. (Rozmus, J, 2012)

L'énergie résiduelle libre d'Helmholtz est définie par :

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (\text{II.37})$$

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (\text{II.38})$$

Le coefficient C1 est exprimé comme suit :

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (\text{II.39})$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (\text{II.40})$$

I1 et I2 dépendent du nombre de segment et de la densité,

Les $\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3}$ et $\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3}$ sont exprimées par :

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.41})$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.42})$$

Les paramètres d'une paire de segments sont déterminés par les règles de combinaison conventionnelles de Berthelot-Lorentz :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{II.43})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.44})$$

k_{ij} est le paramètre d'interaction binaire.

III.7.3. Terme d'association

La contribution \tilde{a}^{assoc} tient en compte les interactions associatives, telles que les liaisons hydrogène. (Rozmus, J, 2012)

Chapman W.G., 1990 et Huang S.H., 1991 ont proposé l'expression de l'énergie d'Helmholtz pour le terme d'association, elle s'écrit sous la forme :

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left(\ln X_{A_i} - \frac{X_{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.45})$$

Où :

La fraction de la molécule'' i'' X_{A_i} qui n'est pas liée au site d'association A, est définie par :

$$X_{A_i} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j}^{n \text{ site}} X_{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right)^{-1} \quad (\text{II.46})$$

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs} (d_{ij}) K^{A_i B_j} \sigma_{ij}^3 \left(\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{kT} \right) - 1 \right) \quad (\text{II.47})$$

ε^{AiBj}/k et K^{AiBj} , sont respectivement l'énergie et le volume d'association effectif.

Pour utiliser l'équation d'état PC-SAFT, il est indispensable d'avoir les paramètres suivants illustrés sur la Figure II.5 :

- m_i : Le nombre du segment,
- σ_i : Le diamètre du segment,
- ε_i/k : Le paramètre d'énergie de segment,
- ε^{AiBj}/k : L'énergie d'association,
- K^{AiBi} : Le volume d'association effectif,

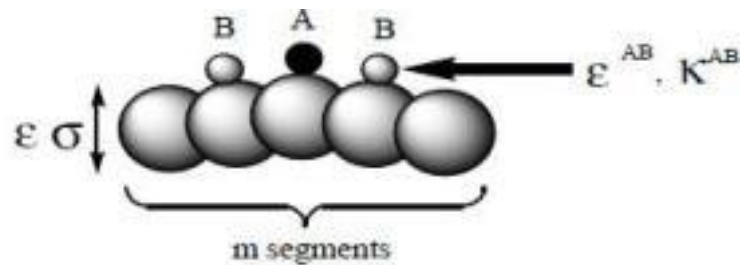


Figure II. 4: Paramètres spécifiques de l'équation d'état PC-SAFT

- Ayad, A., **2012**, Contribution à l'étude des diagrammes de phases des mélanges contenant des polymères. Mémoire de Magister, *Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen*.
- Bouillot, B., Version **2015-2016**, Introduction aux méthodes thermodynamiques pour le génie des procédés. Choix d'un modèle thermodynamique et simulation.
- Cabral, V. F.; Castier, M. ; Cardozo-Filho, L. , **2019**, Classical Models Part 1: Cubic Equations of State and Applications. *Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering*, Academic Press, 73-102.
- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E., **1988**, Phase Equilibria,, of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Mol. Phys.* 65, 1057-1079.
- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M., **1989**, Saft: Equation-of-state solution ,model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*. 52 ,31-38.
- Chapman, W.G.; Gubbins, K.E.; Jackson, G.; Radosz, M., **1990**, New reference,, equation of state for associating liquids. *Industrial Engineering & Chemical Research*. 29, 1709-1721.
- Elliott, J. R.; Daubert, T. E., **1985**, Revised Procedures for Phase Equilibrium Calculations with the Soave Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 24, 743.
- Elliott J. R.; Daubert T. E., **1987**, Evaluation of an Equation of State Method for Calculating the Critical Properties of Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 1686.

- Folas, G.K., **2006**, Modeling of Complex Mixtures Containing Hydrogen Bonding Molecules, Technical University of Denmark Department of Chemical Engineering.
- Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stendy, E. H. **2006a**, Application of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Mixtures with Polar Chemicals and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1516-1526.
- Folas, G.K.; Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. **2006b**, Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Complex Mixtures with Aromatic Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 1527-1538.
- Ghellai, S., **2007**, Prédiction des propriétés d'excès à l'aide des équations d'état cubiques, mémoire de Magister. Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.
- Gross, J.; Sadowski, G. **2001**, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 1244-1260.
- Hadj-Kali, M. K. **2004**, Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide - vapeur des nitriles et pour la prédiction des azéotropes. Thèse de Doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse.
- Han, S. J., Lin H. M., Chao K. C. **1988**, Vapour-Liquid Equilibrium of Molecular Fluid Mixtures by Equation of State, *Chem. Eng. Sci.* 43, 2327.
- Huang, S.H.; Radosz, M. **1990**, Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 2284-2294.

- Huang, S. H.; Radosz, M. **1991**, Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1994- 2005.
- Inchekel, R., **2008**, Développement d'une Equation d'Etat Applicable aux Systèmes d'Electrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures. Thèse de doctorat, *Ecole des mines de Paris*.
- Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.; Yakoumis, I.; Tassios, D.P., **1996**, An equation of state for associating fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 4310-4318.
- Kontogeorgis, E.; Yakoumis, I.; Meijer, H.; Hendriks, E. and Moorwood, T. **1999**, Multicomponent phase equilibrium calculations for water - methanol - alkane mixtures, *Fluid Phase Equilibria.*, 158-60, 201-209.
- Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S.; Solms, N. V.; Stenby, E. H. **2006a**, Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4855-4868.
- Kontogeorgis, G.M. ; Michelsen, M. L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E. H. **2006b**, Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 4869-4878.
- Kontogeorgis, G.M.; Folas, G.K.; Muro-Suñé N.; Roca Leon, F.; Michelsen, M. L. **2008**, Phenomena, in Association Theories with Applications to Oil & Gas and Chemical Industries. *OGST - Revue de l'IFP.* 63, 305-319.

- Oliveira, M.B.; Teles, A.R.R.; Queimada, A.J.; Coutinho, J.A.P., **2009**, Phase Equilibria of Glycerol Containing Systems and Their Description with The Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. 280, 22–29.
- Peng D. Y.; Robinson D. B., **1976**, A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59.
- Redlich, O.; Kwong, J.N.S. **1949**, On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions., *ChemRev*, 44,233-44.
- Rozmus, J., **2012**, Equation d’Etat Electrolyte Prédictive pour Le Captage du CO₂. Thèse de Doctorat, *Université de Pierre et Marie Curie*.
- Rowlinson J. S.; Van der Waals J. D., **1988**, On the Continuity of the Gaseous and Liquid States. *Elsevier, Amsterdam*.
- Sahraoui, L., **2018**. Caractérisation thermodynamique des binaires esters méthyliques / n-alcanes représentatifs des mélanges biodiesel / gazole. Thèse de Doctorat en cotutelle, Université de Claude Bernard Lyon 1 et L’Ecole Militaire Polytechnique-Chahid Abderrahmane Taleb.
- Senol, I. **2011**, Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions. *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 59, 1395-1403
- Soave, G. **1972**, Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 27, 1197.

- Vidal. J ;Lermite. Ch, Janvier **1988**, Les règles de mélange appliquées aux équations d'état. *Revue de l'institut français du pétrole*, vol 43 N1.
- Voutsas, E.C.; Kontogeorgis, G.M.; Yakoumis, I.V.; Tassios, D.P. **1997**, Correlation of liquid-liquid equilibria for alcoholhydrocarbon mixtures using the CPA equation of state. *Fluid Phase Equilibria*. 132, 61-75.
- Voutsas, E. C.; Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. **1999**, Prediction of Phase Equilibria in Water/Alcohol/Alkane Systems. *Fluid Phase Equilibria*. 158-160, 151-163.
- Wertheim M. S. **1984a**, Fluids with Highly Directional Attractive Forces: I. Statistical Thermodynamics, *J. Stat. Phys.* 35, 19.
- Wertheim M. S. **1984b**, Fluids with Highly Directional Attractive Forces: II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations, *J. Stat. Phys.* 35, 34.
- Wertheim M. S. **1986a**, Fluids with Highly Directional Attractive Forces: III. Multiple Attraction Sites, *J. Stat. Phys.* 42, 459.
- Wertheim M. S. **1986b**, Fluids with Highly Directional Attractive Forces: IV. Equilibrium Polymerization, *J. Stat. Phys.* 42, 477.
- Wertheim M. S. **1986c**, Fluids of Dimerizing Hard Spheres, and Fluid Mixtures of Hard Spheres and Dispheres, *J. Chem. Phys.* 85, 2929.
- Wertheim M. S. **1987**, Thermodynamic Perturbation Theory of Polymerization, *J. Chem. Phys.* 87, 7323.

-
- Yakoumis, I.V.; Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.C.; Hendriks, E. M.; Tassios, D.P. **1998**, Prediction of Phase Equilibria in Binary Aqueous Systems Containing Alkanes, Cycloalkanes and Alkenes with the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* *37*, 4175-4182.

Chapitre III :
Modélisation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur
à l'aide des équations CPA & PC-SAFT

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la modélisation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur obtenus par l'application des équations d'état CPA (Cubic Plus Association) et PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory). Les résultats obtenus ont été comparés aux données expérimentales rapportées par divers auteurs.

III.1. Les équilibres liquide-vapeur

En Génie des Procédés, Les équilibres liquide-vapeur sont très courants. On les retrouve notamment dans les procédés incluant des opérations :

- de distillation (séparation de constituants...),
- de condensation (échange de chaleur, pompe à chaleur...),
- d'ébullition (échange de chaleur, réfrigération...),
- de détente de gaz (turbines...),
- d'absorption (lavage de gaz, purification...). (Bouillot. B, 2015-2016)

Donc lors de la simulation d'un procédé, par exemple une distillation ou une extraction, la description des équilibres de phases par des modèles thermodynamiques est essentielle.

L'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire est exprimé par l'égalité des :

1. $T_V=T_L$ (la température des deux phases).
2. $P_V=P_L$ (la pression des deux phases)
3. $\mu_V=\mu_L$ potentiels chimiques /égalités des fugacités $f_V=f_L$:

Il existe deux approches fondamentales (l'approche symétrique (ϕ - ϕ) et dissymétrique (γ - ϕ) pour prédire les équilibres liquide-vapeur. En effet, l'approche résiduelle (ϕ) est appliquée pour la phase gazeuse tandis que la phase liquide est représentée: soit par ϕ , soit par γ . Dans le cadre de ce travail, nous avons appliqué l'approche ϕ pour les deux phases (l'approche symétrique (ϕ - ϕ)).

III.2. Application des équations d'état CPA et PC-SAFT pour les calculs des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires.

Pour faire des calculs à l'aide des équations d'état, on peut procéder de deux manières différentes :

- Calcul flash « éclair » : Dans ce type de calcul, on fait entrer la pression et la température pour calculer les compositions des phases.
- Calcul du point de rosée (de bulle): Ce type de calcul nécessite la composition d'une phase et la température on calcule donc la composition de l'autre phase et la pression d'équilibre.

Dans cette étude, nous avons opté pour le calcul flash..

III.2.1. Présentation du logiciel utilisé :

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel SPECS, développé au centre des équilibres de phases et des procédés de séparation (IVC-SEP), département de génie chimique de l'université technique du Denmark. Il a été utilisé pour les scientifiques et les industriels.

SPECS comprend différents modèles thermodynamiques et algorithmes utilisés pour les calculs des équilibres entre phases pour différents systèmes. Il contient des modèles pour les mélanges complexes (polaires et non polaires), les mélanges d'huiles, les mélanges solvant-polymère et les solutions aqueuses électrolytes.

Les algorithmes disponibles dans le programme permettent à l'utilisateur de calculer :

- Les diagrammes P-xy et T-xy,
- L'enveloppe de phase,
- Diagrammes de phase binaire, ternaire et quaternaire pour les électrolytes aqueux,
- Les propriétés physiques des solutions électrolytiques aqueuses,

- Les équilibres solide -liquide pour les mélanges d'électrolytes,
- Caractérisation des mélanges pétroliers, ...

Afin d'effectuer les calculs avec SPECS, l'utilisateur doit passer par ces trois étapes :

III.2.1.1. Sélection des composants

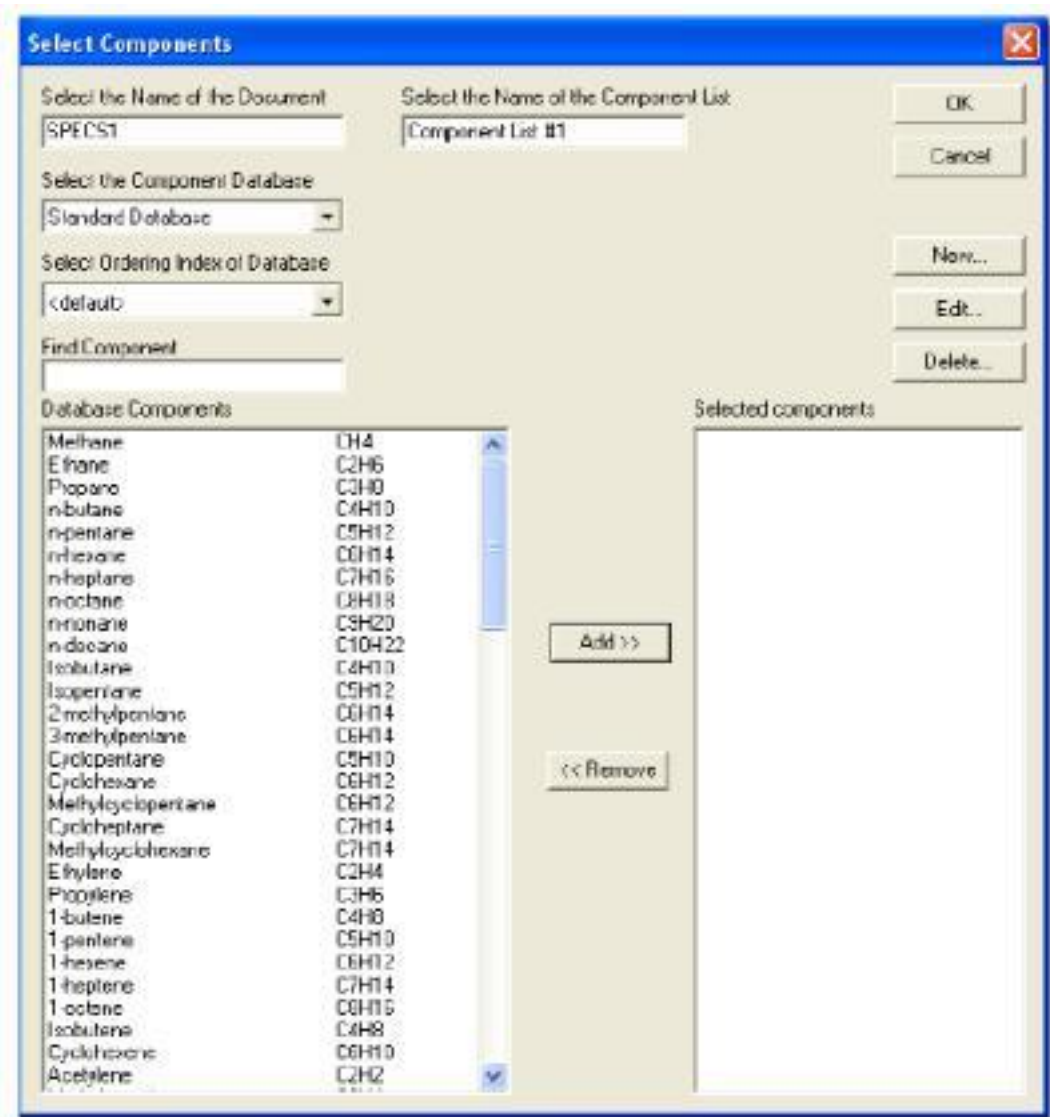


Figure III.1: La sélection des composés

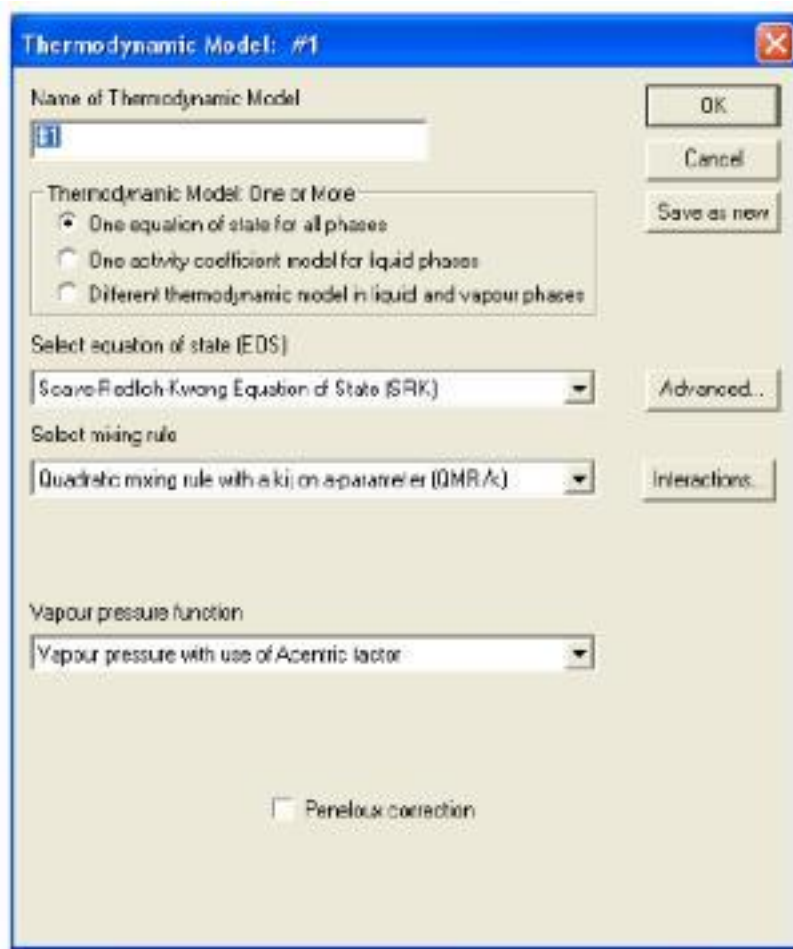
III.2.1.2. *Sélection du modèle thermodynamique*

Figure III.2: La sélection Du modèle thermodynamique

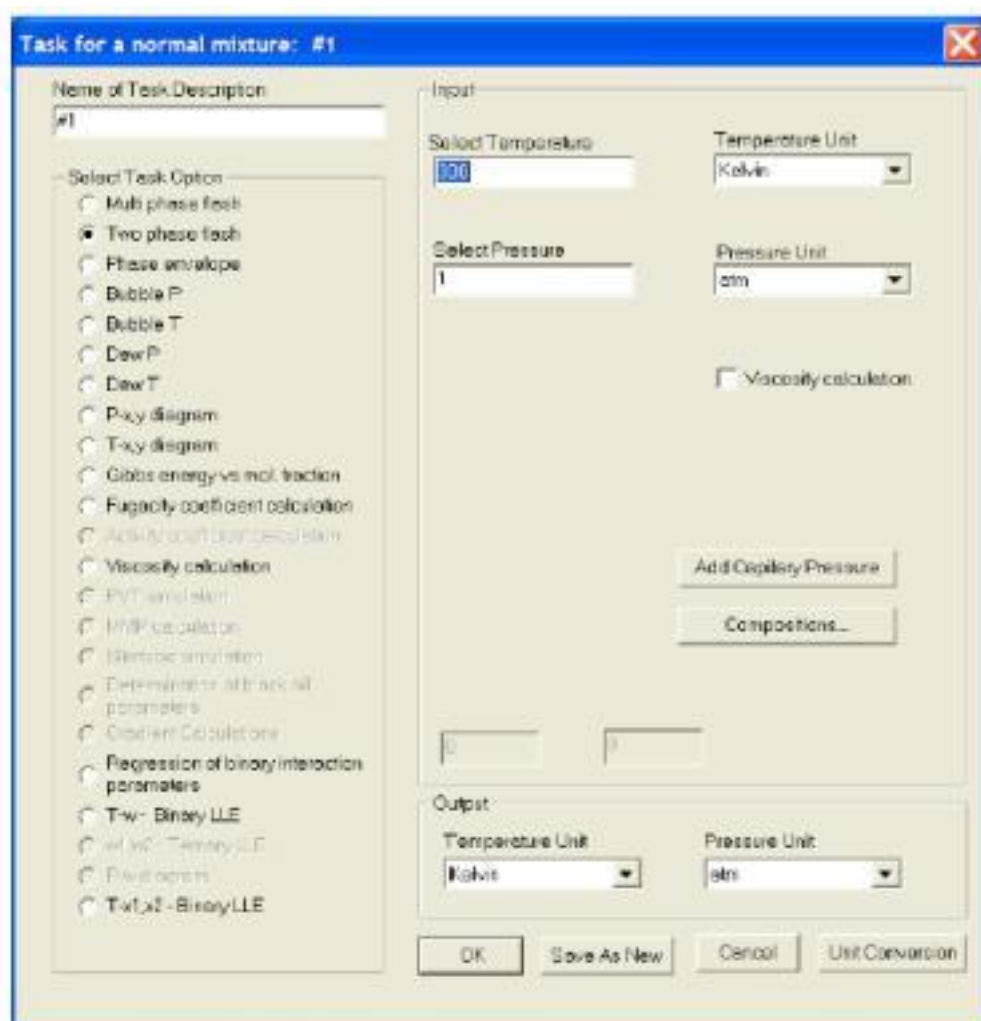
III.2.1.3. *Sélection de la tâche à effectuer*

Figure III. 3: La sélection de la tâche à effectuer

III.2.2. Les systèmes étudiés

Dans le cadre de ce mémoire les systèmes étudiés ce sont des mélanges binaires (isothermes ou isobares) contenant des alcools (1-Butanol ou 2-Butanol) en présence d'hydrocarbures (alcanes, alcènes,...). Ils sont regroupés dans le **Tableau III.1**.

Les données expérimentales des ELV ont été utilisées pour tester la capacité de prédiction et de corrélation des équations d'état CPA et PC-SAFT.

Tableau III.1: Tableau récapitulatif des systèmes étudiés par les équations d'état.

Les isothermes		
Système	T étudiée [K]	Référence
1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	T=313,15	A. Belabbaci
1-Butanol (1) + n-heptane (2)		et al, 2012
1-butanol (1) + cyclohexane (2)		
1-Butanol (1) + toluène (2)		
2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	T=313,15	A. Belabbaci et
2-Butanol (1) + n-heptane (2)		al, 2012
2-butanol (1) + cyclohexane (2)		
2-Butanol (1) + toluène (2)		
1-Butanol (1) + 1-hexène (2)	T=313,15	S. Ghellai et al,
		2013
2-Butanol (1) + 1-hexène (2)	T=313,15	S. Ghellai et al,
		2014
1-Butanol (1) + octane (2)	T=373,15	Toshihiko Hiaki
		et al, 1998
2-Butanol (1) + octane (2)	T=358,15	

Les isobares

1-Butanol (1) + toluène (2)	P=56,4kPa	Darwish et al, 1997
1-butanol(1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)	P=101,3kPa	Gabriel Rubio- Pérez et al, 2018
2-butanol(1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)	P=2MPa	P.Susial Badajoz et al, 2020
2-butanol(1) + heptane (2)	P=2MPa	
1-butanol (1) + cyclohexane (2)	P=40,0kPa	Gascón et al, 2002

III.2.3. Les paramètres nécessaires pour le calcul

Les équations utilisées CPA et PC-SAFT nécessitent un certain nombre de paramètres, ceux-ci sont rapportés dans les tableaux (III.2, III.3 et III.4).

Tableau III.2 : les constantes relatives aux composés étudiés

Composé	Masse molaire M[g/mol]	Température critique Tc [K]	Pression critique Pc [atm]	Facteur acentrique ω
1-Butanol	74,123	563,05	43,652	0,5935
2-Butanol	74,10	536,10	41,2630	0,5770
1-Hexène	84,1610	504,03	30,989	0,2804
2,2,4-Trimethylpentane	114	544	25,37	0,3030
Cyclohexane	84,161	553,58	40,197	0,2096
Toluène	92,141	591,8	40,523	0,2621
n-Heptane	100,204	540,2	27,042	0,3495
n-Octane	114,231	568,7	24,574	0,3996

Tableau III.3: Paramètres des composés purs pour l'équation d'état CPA.

Composé	$a_0(\text{atm.cm}^6/\text{mol}^2) \cdot 10^{-7}$	c_1	B (cm^3/mol)	ϵ_{AB} ($\text{atm.cm}^3/\text{mol}$). 10^{-5}	β_{AB}	Site
1-Butanol	1,5490	0,9784	79,7	2,0725	0,00820	2B
2-Butanol	1,5402	0,9239	79,7	2,0725	0,0041	2B
1-Hexène	2,1695	0,843	102			NA
Iso-octane	3,1721	0,86990	138,75			NA
n-Heptane	2,8796	0,9137	125,35			NA
Cyclohexane	2,0979	0,7426	90,38			NA
Toluène	2,2773	0,8037	92,14			NA
n-Octane	3,4419	0,9941	142,44			NA

Iso-octane= 2,2,4-Trimethylpentane

Tableau III.4: Paramètres des composés purs pour l'équation d'état (*Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory*) PC- SAFT.

Composé	Nombre de segment[m]	Energie du segment[ϵ/k]	Diamètre du segment [s]. 10^{-8}	L'énergie d'association [ϵ/K]	Volume d'association [k]
1-Butanol	2,7515	259,59	3,6139	2544,6001	0,0067
2-Butanol	3,5538	227,6100	3,2683	2168,00	0,0077
1-Hexène	2,9853	236,81	3,7753	0	0
Iso-octane	3,1413	249,7700	4,0862	0	0
n-Heptane	3,4831	238,399	3,8049	0	0
Cyclohexane	2,5303	278,1099	3,8499	0	0
Toluène	2,8149	285,69	3,7169	0	0
n-Octane	3,8176	242,7799	3,8373	0	0

Iso-octane= 2,2,4-Trimethylpentane

III.3. Résultats et discussion

Pour tous les systèmes étudiés, nous avons utilisé les équations CPA et PC-SAFT pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

Les systèmes que nous avons choisis sont des mélanges binaires contenant 1-Butanol +hydrocarbure ou 2-Butanol+hydrocarbure. Ces systèmes sont soit des isothermes $P(x, y)$, soit des isobares $T(x, y)$.

Afin de vérifier la capacité de chacune des équations d'état CPA et PC-SAFT, nous avons comparé les résultats du calcul des équilibres liquide-vapeur des systèmes étudiés avec les données expérimentales rapportées par divers auteurs (Tableau III.1).

Dans une première étape, les calculs ont été effectués avec des paramètres d'interactions binaires nuls ($k_{ij}=0$), c.-à-d sans correction.

Nous avons constaté que la valeur de ($k_{ij}=0$) était suffisante pour représenter les diagrammes (P, x, y) ou (T, x, y) des systèmes suivants:

- 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à 313,15K,
- 1-Butanol (1) + toluène (2) à 313,15K,
- 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à 313,15K,
- 1-Butanol (1) + 1-hexène (2) à 313,15K,
- 2-Butanol (1) + 1-hexène (2) à 313,15K,
- 1-Butanol (1) + toluène (2) à 56,4kPa,
- 1-butanol(1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à 101,3kPa. Comme le montre le Tableau III. 5.

Dans une seconde étape et dans le cas où cela s'est avéré insuffisant, nous avons introduit des valeurs appropriées pour le paramètre d'interaction binaire k_{ij} .

Pour ces mélanges, nous avons constaté que les valeurs du paramètre d'interaction binaire k_{ij} sont relativement faibles, sa valeur est généralement nettement plus petite que l'unité.

Les résultats obtenus à l'aide des équations d'état CPA et PC-SAFT sont rapportés dans le Tableau III.5 pour les valeurs de k_{ij} et graphiquement dans les Figures (III.4 à III.20).

Les résultats des calculs de CPA et PC-SAFT sont représentés par des lignes continues (la bleue représente les calculs de CPA et la jaune les calculs de PC-SAFT). Les symboles représentent les données expérimentales tirées de la littérature.

Dans les Figures (III. 8) et (III. 20), on observe un comportement idéal pour les systèmes: 1-Butanol (1) +1-hexène (2) à 313,15 K et 1-butanol (1) + cyclohexane (2) à 40kPa à l'inverse des autres systèmes où nous avons un comportement non idéal caractérisé par l'apparition d'un azéotrope représenté dans les Figures (III.4 à III.7) et de (III.9 à III.19). Cela se traduit par l'existence des fortes interactions intermoléculaires.

Nous avons remarqué que les équations PC-SAFT et CPA sont capables de décrire le comportement azéotropique.

Pour quasiment tous les systèmes étudiés, nous avons constaté que les deux équations PC-SAFT et CPA s'approchent le mieux des données expérimentales. L'utilisation d'une faible valeur du paramètre d'interaction binaire k_{ij} a été suffisante pour atteindre une bonne concordance qualitative et quantitative.

Nous avons noté dans le cas de ces mélanges : 2-Butanol (1) + cyclohexane (2) à 313,15K, 2-Butanol (1) + toluène (2) à 313,15K, 2-Butanol (1) + octane (2) à 358,15 K, 1-Butanol (1) + toluène (2) à 56,4kPa, 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à 2MPa, 2-Butanol (1) + heptane (2) à 1,5MPa que l'équation PC-SAFT est plus performante puisqu'elle est capable de représenter correctement les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et généralement elle s'approche le mieux des données expérimentales.

Tableau III. 5: Les k_{ij} des systèmes binaires étudiés.

Les isothermes			
Le système étudié	T de mesure	Référence	K_{ij}
1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	T=313,15	A, Belabbaci et al, 2012	0,0000 (CPA)
			0,0000 (PC-SAFT)
1-Butanol (1) + n-heptane (2)			0,0180 (CPA)
			0,0080 (PC-SAFT)
1-butanol (1) + cyclohexane (2)			0,0200 (CPA)
			0,0180 (PC-SAFT)
1-Butanol (1) + toluène (2)			0,0000 (CPA)
			0,0000 (PC-SAFT)
2-Butanol (1) + 2,2,4- triméthylpentane (2)	T=313,15	A, Belabbaci et al, 2012	0,0000 (CPA)
			0,0000 (PC-SAFT)
2-Butanol (1) + n-heptane (2)			0,0000 (CPA)
			0,0100 (PC-SAFT)
2-butanol (1) + cyclohexane (2)			0,0400 (CPA)
			0,0200 (PC-SAFT)
2-Butanol (1) + toluène (2)			0,0000(CPA)
			0,0120 (PC-SAFT)
1-Butanol (1) + 1-hexène (2)	T=313,15	S, Ghellai et al, 2013	0,0000 (CPA)
			0,0000 (PC-SAFT)
2-Butanol (1) + 1-hexène (2)	T=313,15	S, Ghellai et al,	0,0000 (CPA)

Chapitre III Modélisation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur
à l'aide des équations CPA & PC-SAFT

		2014	0,0000 (PC-SAFT)
1-Butanol (1) + octane (2)	T=373,15	Toshihiko Hiaki	0,0300 (CPA)
		et al, 1998	0,0200 (PC-SAFT)
2-Butanol (1) + octane (2)	T=358,15		0,0700 (CPA)
			0,0144 (PC-SAFT)
Les isobares			
Le système étudié	P de mesure	Référence	K_{ij}
1-Butanol (1) + toluène (2)	P=56,4kPa	Darwish et al,	0,0000 (CPA)
		1997	0,0000 (PC-SAFT)
1-butanol(1) +	P=101,3kPa	Gabriel Rubio-	0,0000 (CPA)
2,2,4-trimethylpentane (2)		Pérez et al, 2018	0,0000 (PC-SAFT)
2-butanol(1) +	P=2MPa	P, Susial Badajoz	0,0680 (CPA)
2,2,4-trimethylpentane (2)		et al, 2020	0,0120 (PC-SAFT)
2-butanol(1) + heptane (2)	P=1,5MPa		0,0650 (CPA)
			0,0300 (PC-SAFT)
1-butanol (1) + cyclohexane (2)	P=40,0kPa	Gascón et al,	0,0200 (CPA)
		2002	0,0200 (PC-SAFT)

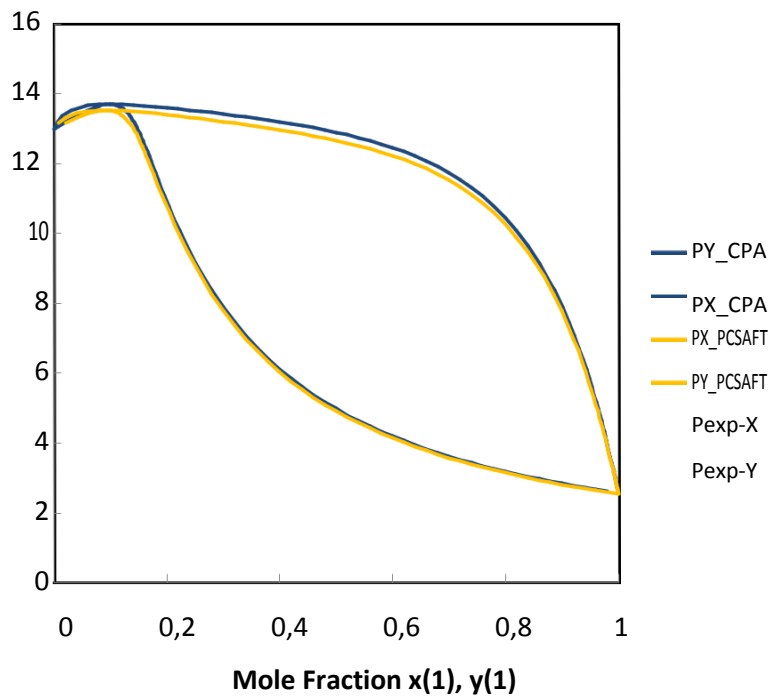


Figure III.4 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K.

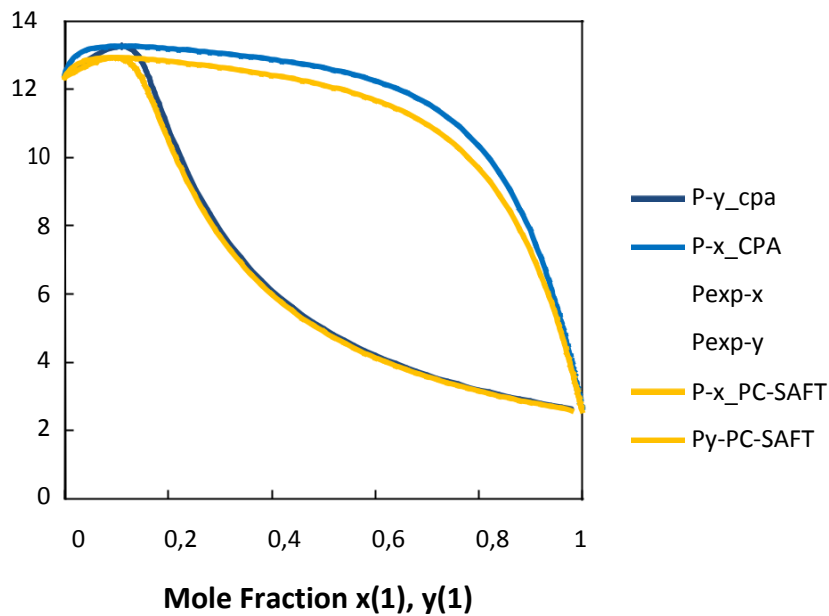


Figure III.5 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + heptane (2) à la température de 313,15 K.

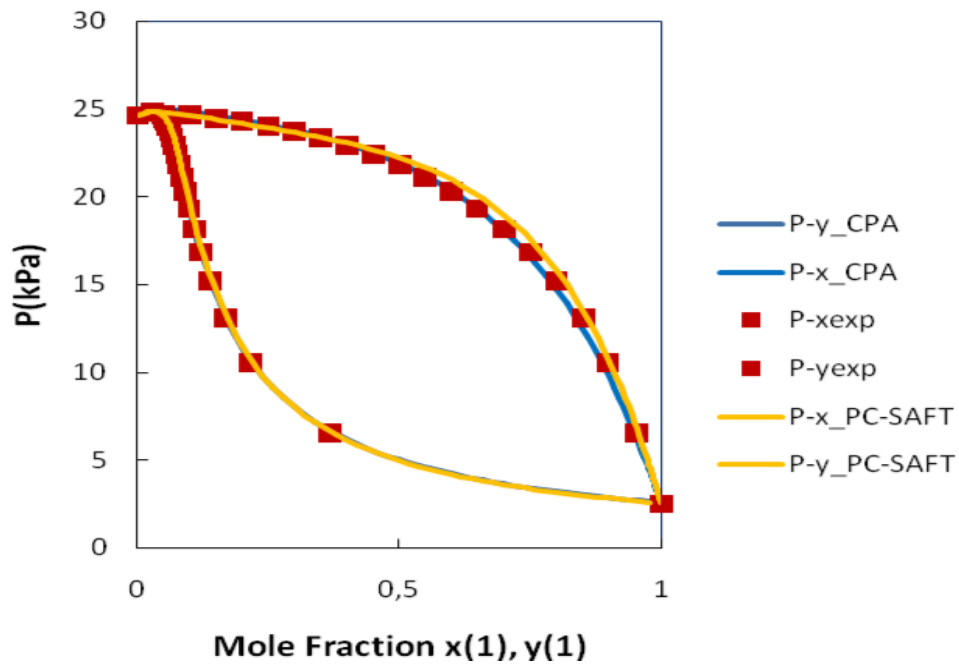


Figure III.6 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 1-Butanol (1) + cyclohexane (2) à la température de 313,15 K.

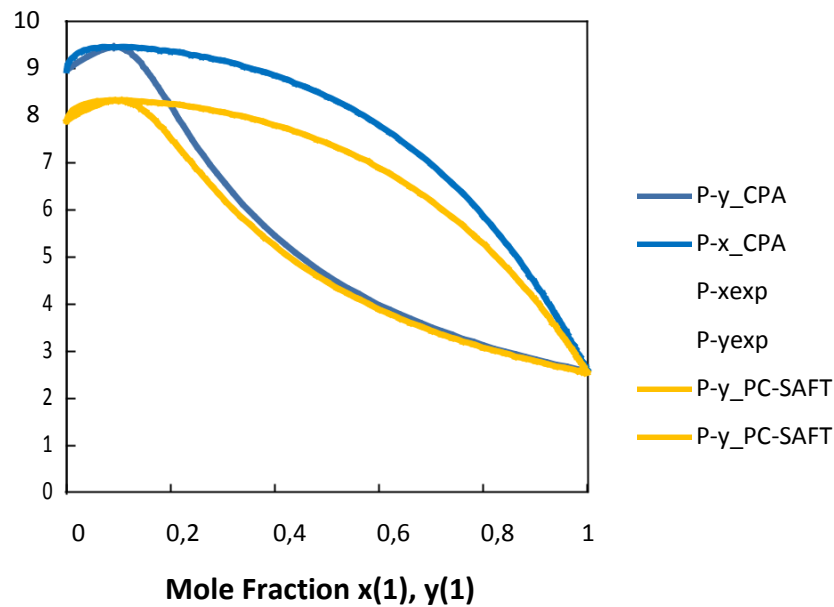


Figure III.7 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 1-Butanol (1) + toluène (2) à la température de 313,15 K.

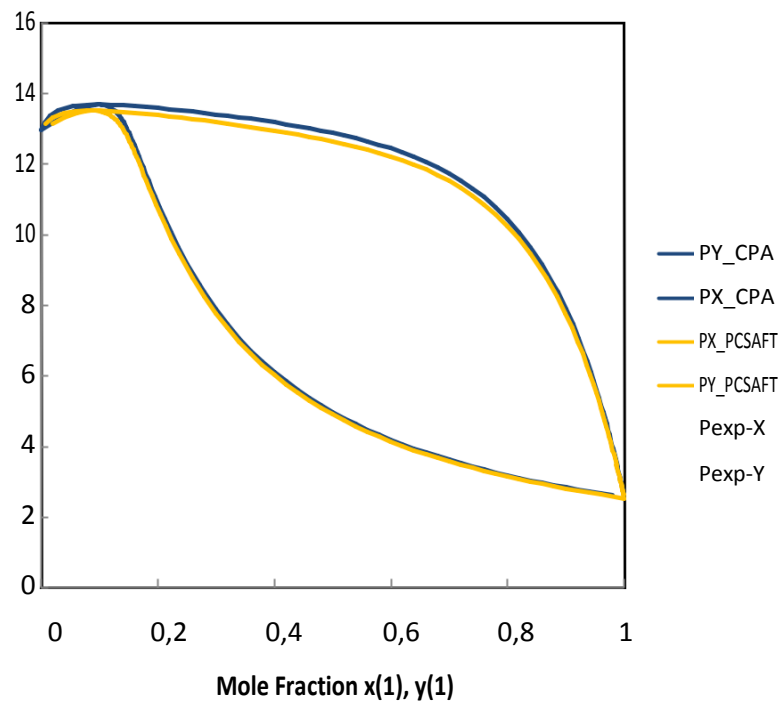


Figure III.8 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K.

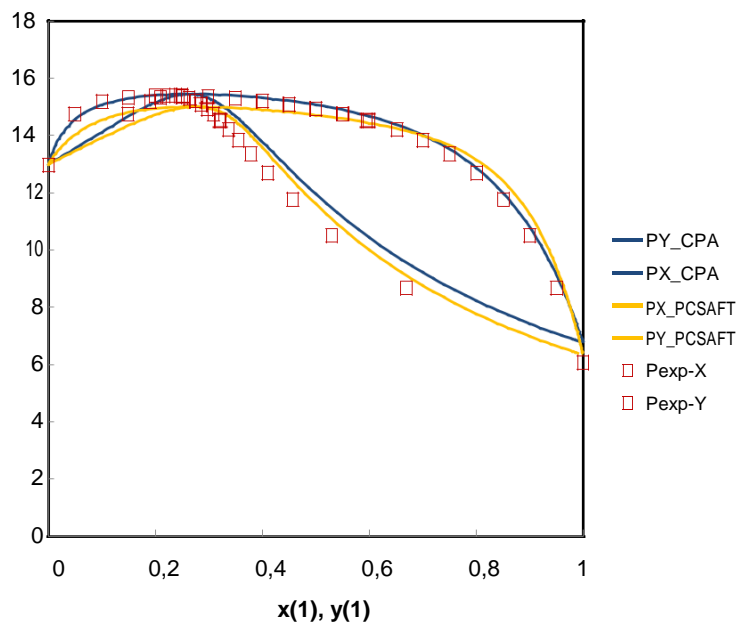


Figure III.9: Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K.

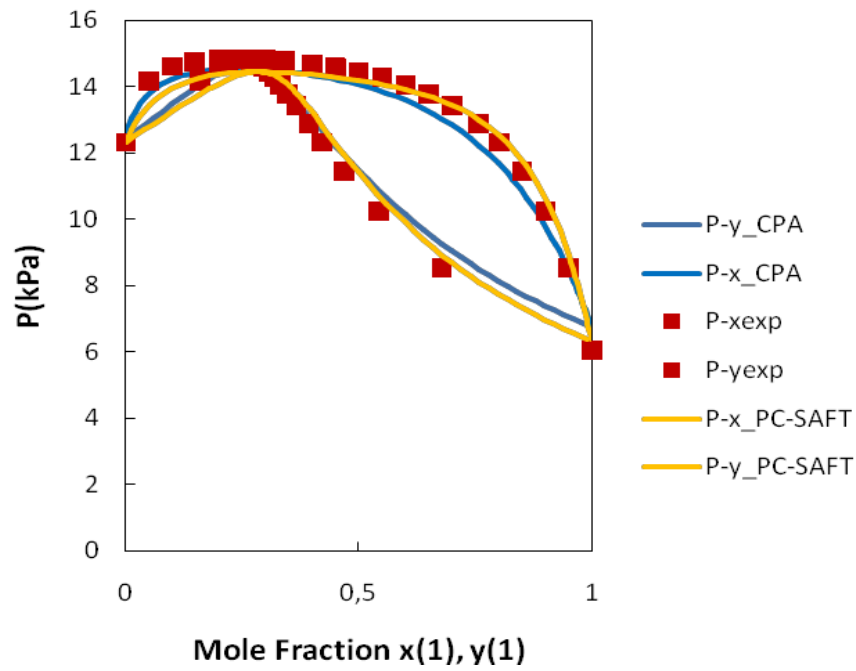


Figure III.10 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + heptane (2) à la température de 313,15 K.

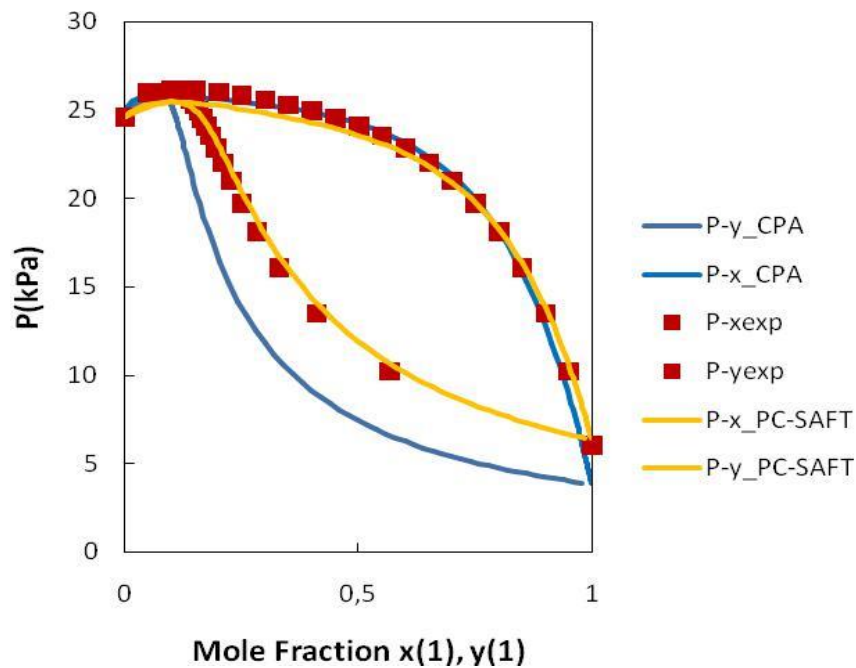


Figure III.11: Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + cyclohexane (2) à la température de 313,15 K.

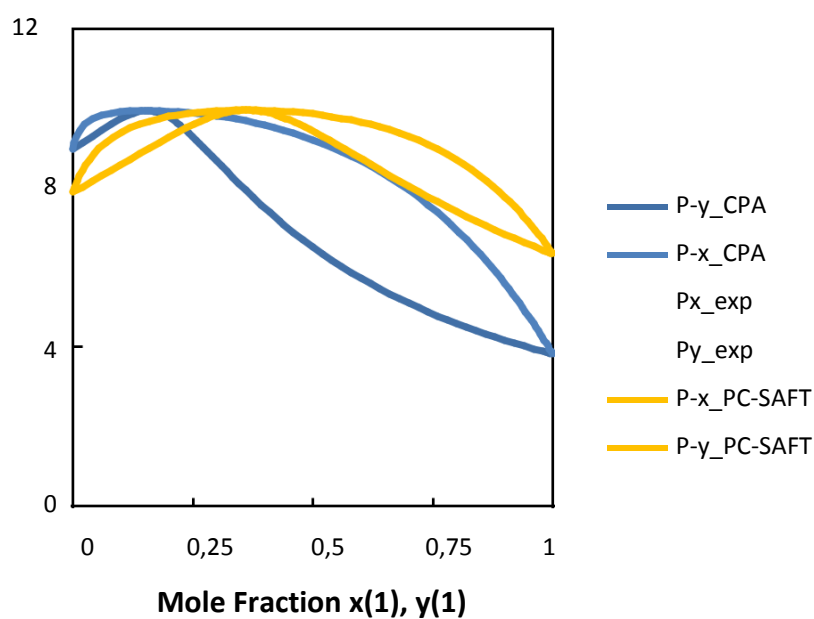


Figure III.12 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + toluène (2) à la température de 313,15 K.

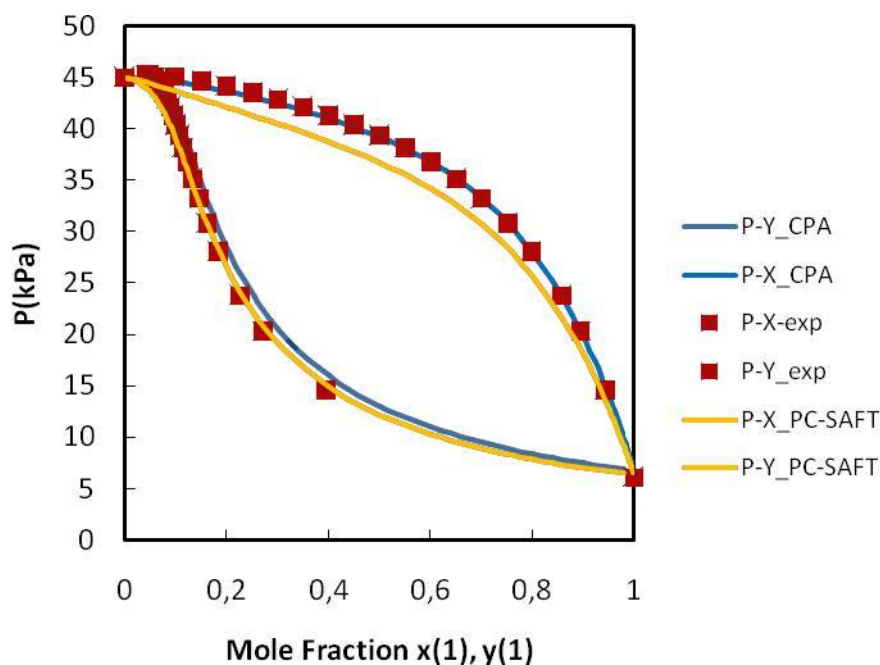


Figure III.13 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K.

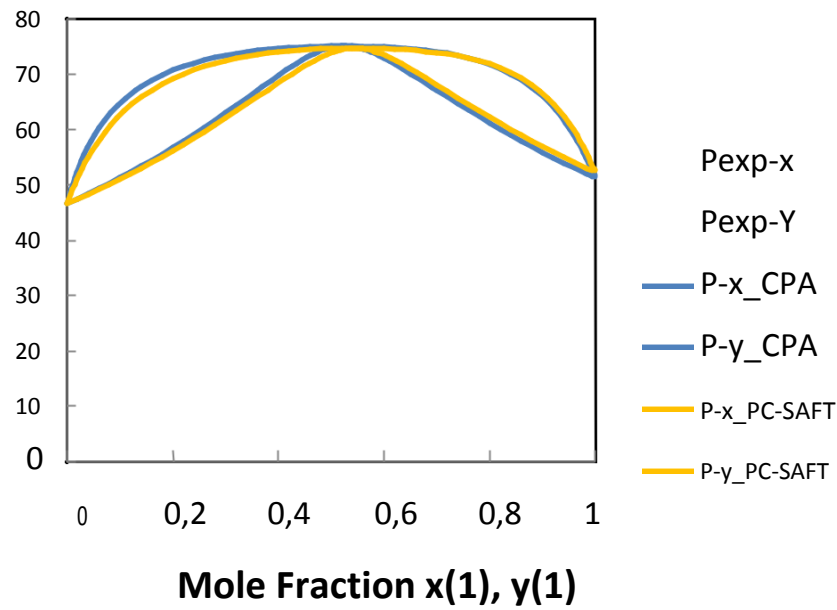


Figure III.14 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 1-Butanol (1) + octane (2) à la température de 373,15 K.

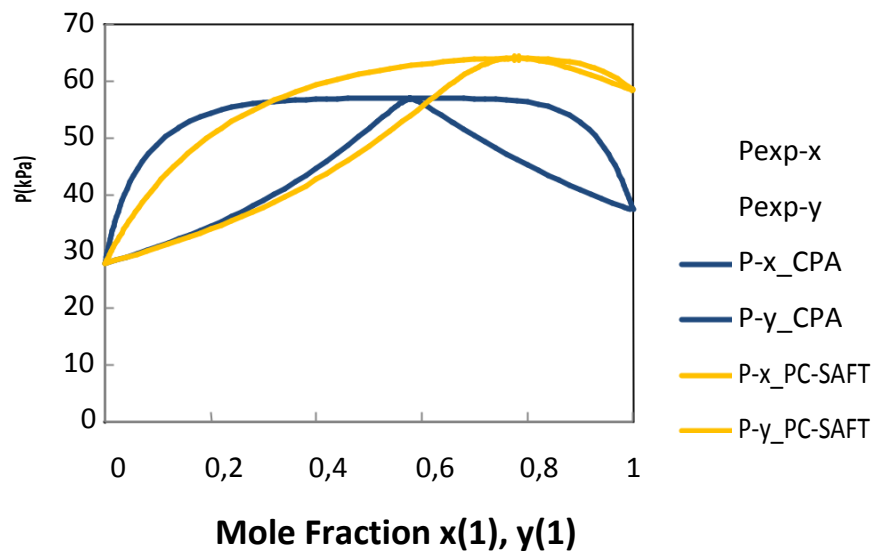


Figure III.15 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + octane (2) à la température de 358,15 K.

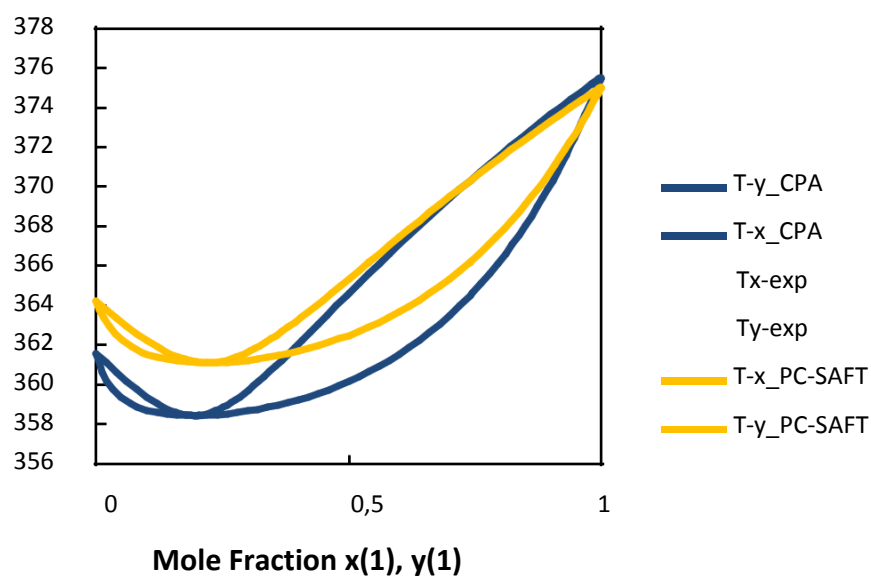


Figure III.16 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 1-Butanol (1) + toluène (2) à la pression de 56,4kPa.

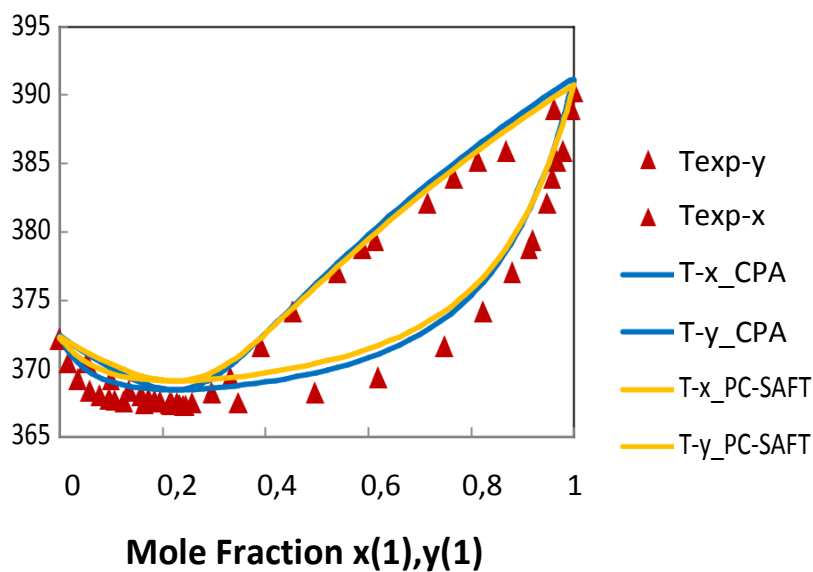


Figure III.17 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la pression de 101,3kPa.

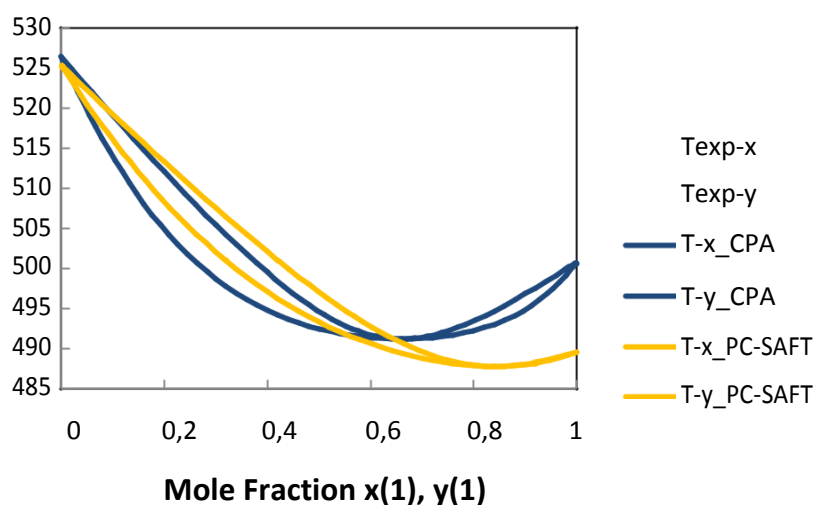


Figure III.18 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la pression de 2MPa.

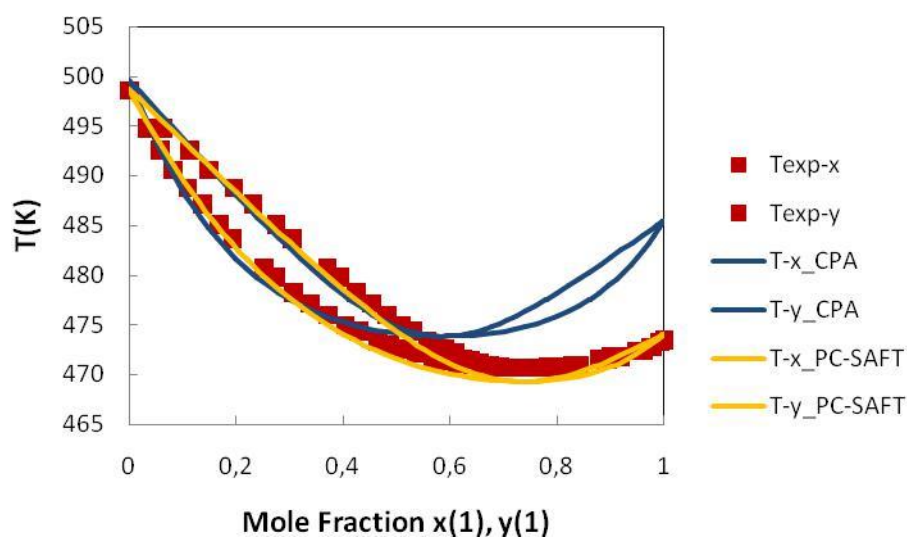


Figure III.19 : Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur du système 2-Butanol (1) + heptane (2) à la pression de 1,5MPa.

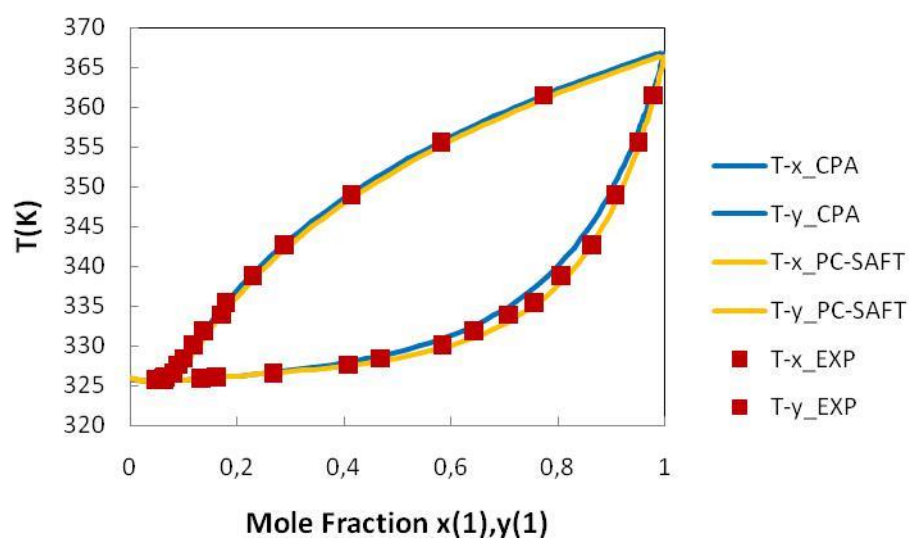


Figure III. 20 : Modélisation de l'équilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + cyclohexane (2) à la pression de 40kPa.

- Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C.; Ait Kaci, A.; Villamañán, M., **2012**, Vapor- Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 1-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.*, 57, 114–119.
- Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C., **2012**, Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 2-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.*, 57 (3), 982–987.
- Belabbaci, A. ; Ghellai, S.; Villamañán, R. M. ; Martín, M. C. ; Negadi, L. ; Villamañán, M. A., **2014**, Phase equilibrium properties of binary and ternary mixtures containing 2-butanol, 2,2,4-trimethylpentane and 1-hexene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria.*, 369, 33–38
- Bouillot, B., Version **2015-2016**, Introduction aux méthodes thermodynamiques pour le génie des procédés. Choix d'un modèle thermodynamique et simulation.
- Darwish, N. A.; Al-Khateib, A. A. **1997**, Isobaric vapor-liquid equilibria of the system toluene + n-butanol at 94.0, 70.5, and 56.4 kPa. *Fluid Phase Equilibria.*, 132, 215-223
- Gascón, I.; Martín, S.; Artigas, H.; López, M. C.; Lafuente, C., **2002**, Isobaric vapour-liquid equilibrium of binary and ternary mixtures containing cyclohexane, n-hexane, 1,3-dioxolane and 1-butanol at 40.0 and 101.3 kPa. *Chemical Engineering Journal.*, 88, 1–9.
- Ghellai, S.; Belabbaci, A. ; Villamañán, R. M. ; Martín, M. C. ; Villamañán, M. A.; Negadi, L. **2013**, Vapour-liquid equilibria of binary and ternary mixtures

containing 1-butanol, 2,2,4-trimethylpentane and 1-hexene at $T = 313.15$ K. *J. Chem. Thermodynamics.*, 63, 164–168.

- Hiaki, O.; Taniguchi, A.; Tsuji, T.; Hongo, M. **1998**, Isothermal vapor–liquid equilibria of octane with 1-butanol, 2-butanol, or 2-methyl-2-propanol. *Fluid Phase Equilibria.*, 144, 145–155.
- Rubio-Pérez, G.; Munoz-Rujas, N. ; Srhiyer, A.; Montero, E. A.; Aguilar, F., **2018**, Isobaric vapor-liquid equilibrium, density and speed of sound of binary mixtures 2,2,4-trimethylpentane þ 1-butanol or dibutyl ether (DBE) at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria.*, 475, 10-17.
- Susial Badajoz , P.; García-Vera, D.; Marrero-Pérez, A.J.; Herrera-Vega, P.; Rodríguez-Domínguez, C.; Tauste-Sánchez, Y. **2020**, Experimental setup with automatic control. High pressure VLE data of binary systems 2-Butanol with n-Heptane and 2,2,4-Trimethylpentane at both 1.5 MPa and 2.0 MPa. *J. Chem. Thermodynamics.*, 142, 105997.

Conclusion Générale et perspectives

Conclusion générale

L'épuisement des réserves en pétrole et l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre (CO_2 , SO_2 , NO_x) sont les problèmes les plus importants connus liés à l'utilisation des carburants fossiles. Cette augmentation de la concentration des gaz à effet de serre provoque progressivement une modification du climat à la surface de la planète. Les biocarburants apparaissent comme un des moyens permettant à la fois une réduction de l'impact néfaste des moteurs automobiles sur l'environnement et une diminution de la dépendance au pétrole. Parmi les biocarburants on peut citer le biobutanol de deuxième génération qui possède certaines propriétés qui le rendent plus attirant tels que la densité énergétique, sa faible hygroscopicité, sa faible pression de vapeur,...

Les équations d'état jouent un rôle important, dans l'étude et la compréhension des équilibres entre phases. La grande utilité d'une équation d'état est pour les calculs des équilibres entraînant les mélanges.

Dans le but de caractériser de point de vue thermodynamique les mélanges binaires (composés oxygénés + hydrocarbures). Les systèmes (1 ou 2-Butanol+ hydrocarbures) ont été choisis comme cibles de cette étude.

Parmi les nombreuses équations d'état, nous avons appliqué les équations CPA et PC-SAFT afin de modéliser les diagrammes d'équilibres liquide- vapeur pour des systèmes binaires constitués 1 ou 2- butanol en présence d'alcane, cycloalcanes, alcènes et composés aromatiques.

Ces équations font intervenir un paramètre d'interaction binaire k_{ij} comme le seul paramètre ajustable.

Les résultats obtenus montrent la capacité de ces équations d'état à modéliser et à représenter les équilibres liquide vapeur des systèmes binaires envisagés et nous a permis de montrer que les équations CPA et PC- SAFT étaient capables de décrire le comportement azéotropique, lorsque les interactions intermoléculaires sont fortes.

Conclusion générale

Les valeurs de paramètre d'interaction binaire « k_{ij} » utilisées pour tous les systèmes sont relativement faibles. D'excellents résultats sont également obtenus par les deux équations PC-SAFT et CPA pour les composés associés alcools en présence d'hydrocarbures.

L'allure et la forme des diagrammes (P, x, y) et (T, x, y) Des systèmes étudiés montrent la grande capacité prédictive de l'équation PC-SAFT.

Plusieurs perspectives à notre travail sont envisagées :

- Concernant la modélisation nous proposons d'élargir notre étude par l'application d'autres modèles tels que les modèles de coefficients d'activité, le modèle COSMO-RS ou d'autres équations d'état afin de caractériser les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de ces mélanges.
- Concernant l'aspect expérimental, il faut enrichir la base de données expérimentales en effectuant d'autres mesures expérimentales comme les mesures d'enthalpies molaires d'excès (H_E) et les propriétés thermophysiques (densités, volumes d'excès) des mélanges binaires étudiés afin de pouvoir analyser avec précision le comportement de ces mélanges. et essayer de développer les modèles thermodynamiques.

Résumé

Le présent travail est une contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques de mélanges binaires formés par des additifs oxygénés (1-Butanol ou 2-Butanol) avec des hydrocarbures (alcane, alcène, cycloalcane, aromatique). Les systèmes étudiés sont des isothermes et des isobares.

Les équations d'état CPA, PC-SAFT ont été utilisées pour prédire ou corrélérer les diagrammes de phases et dans ce cas, les résultats obtenus par modélisation ont été comparés avec les données expérimentales rapportées par divers auteurs.

Les résultats obtenus montrent la capacité de ces équations d'état à représenter correctement les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur.

Les mots clés: *équilibre liquide-vapeur, butanol, hydrocarbures, équations d'état, CPA, PC-SAFT.*

Abstract

This work is a contribution to the study of the characterizing from a thermodynamic point of view the binary mixtures formed by oxygenated additives (1- Butanol or 2-Butanol) and hydrocarbons (alkane, alkene, cycloalkane, aromatic). The investigated systems are isotherms and isobars.

The equations of state CPA and PC -SAFT were used to predict or correlate phase diagrams and in this case, the results obtained by modeling were compared to experimental data reported by various authors.

The results obtained show the ability of these equations of state to correctly represent the vapor-liquid equilibrium diagrams.

Keywords: *vapor-liquid equilibrium, butanol, hydrocarbons, equations of state, CPA, PC-SAFT.*

ملخص:

هذا العمل هو مساهمة في دراسة الخصائص الديناميكية الحرارية التي تحدث على تمييز المزج الثنائية المكونة من المضافات الأوكسجينية (1 - بوتانول أو 2 - بوتانول) مع الفحوم الهيدروجينية (الكان ، ألسان ، ألكان حلقي ، عطري) من وجهة نظر الديناميك الحرارية . الأنظمة المدروسة عبارة عن أزوتارم و ازوبار .

تم استخدام معادلات الحالة CPA ، PC-SAFT ، للنتيؤ أو الارتباط بمخططات الأطوار ، وفي هذه الحالة ، قمنا بمقارنة النتائج المحصل عليها عن طريق النمذجة مع المعطيات التجريبية المأخوذة من عدة مراجع .

النتائج المحصل عليها بينت قدرة معادلات الحالة هذه على تمثيل المنحنيات البيانية للتوازن سائل- غاز بشكل صحيح .

الكلمات المفتاحية: توازن سائل- غاز ، بوتانول ، فحوم هيدروجينية ، معادلات الحالة CPA،PC-SAFT .