



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITÉ ABOU-BEKR BELKAÏD – TLEMCEEN**

# THÈSE

Présentée à :

Faculté des Sciences – Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Spécialité : Chimie Physique

Par :

**Oussama KHELIDJ**

THÈME

---

## **DÉTERMINATION ET MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES DE PHASES MIS EN JEU DANS L'EXTRACTION DE BIOPRODUITS : FURFURAL ET 1-BUTANOL**

---

Soutenue publiquement le 24/02/2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	M. Zoheir ARRAR	Professeur	Université de Tlemcen
Directrice de thèse	M <sup>me</sup> Latifa NEGADI	Professeur	Université de Tlemcen
Co-directrice de thèse	M <sup>me</sup> Ilham MOKBEL	Maître de conférences-HDR	UCB-Lyon1
Examinateur	M. Redouane BACHIR	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	M <sup>me</sup> Lucie CONIGLIO-JAUBERT	Maître de conférences-HDR	Université de Lorraine
Examinatrice	M <sup>me</sup> Zahia ZIZI	Professeur	Université de Sidi Bel Abbes
Invité	M. Jacques JOSE	Professeur émérite	UCB-Lyon1



---

*"Good scientific research is a bit like an absorbing hobby.  
You think about it all the time"*

---

TOMAS LINDAHL  
*Nobel Prize in Chemistry 2015*

## Remerciements

---

En guise de témoignage de reconnaissance.

Avant de rendre hommage à tous ceux et à toutes celles qui m'ont propulsé dans la voie du savoir, source qui ne tarit jamais, je m'empresse de dire que la tâche n'a pas été de tout repos (the task was not a walk in the park) : la compulsions de documents et leur recension est certes une tâche fastidieuses mais ô! combien exaltante car elle élargit, à coup sûr, le champ d'investigation et colmate les brèches. Autrement dit le passage du cheminement théorique à la réalisation de résultats probants exige des efforts éreintants qui peuvent parfois se solder par des fourvoiements néfastes et infructueux, tout à fait aux antipodes de la méthode heuristique.

Et n'était-ce la bienveillance de Madame Latifa NEGADI et sa sempiternelle contribution livresque et autre, je n'aurais jamais pu démêler l'écheveau des faits extrêmement imbriqués. Madame NEGADI, m'a toujours inculqué, allusivement, qu'un mémoire n'est ni un ersatz ni un patchwork et ni, à tout le moins, un plagiat « burlesque » mais le résultat d'un labeur qui reflète les efforts sérieux de son auteur et manifeste, en filigrane, ses intentions latentes d'apporter de nouveaux éclaircissements, susceptibles

de susciter une rupture épistémologique. Bref ma prof émérite a toute la panoplie d'un véritable guide et pédagogue.

Je m'omettrais pas de remercier cordialement Madame Ilham MOKBEL, qui a fait office de co-directrice de thèse, et n'a épargné aucun effort pour étayer mes assertions et étoffer ma thèse lui donnant ainsi plus de consistance.

Last but not least ma gratitude à Monsieur Jacques JOSE, sans qui ce travail n'aurait jamais vu le jour. J'ai beaucoup apprécié son érudition et ses approches efficaces.

Et il serait ingrat de ne point congratuler les membres de jury qui ont pris la peine de scruter l'ébauche de mon mémoire.

Un auguste respect à toute l'équipe du laboratoire LATA2M. Ma gratitude va également à Madame Nouria BABA AHMED qui m'a prodigué maints conseils ayant trait à la modélisation.

Enfin, je remercie incommensurablement, le PHC Tassili qui n'a eu de cesse de sponsoriser ma thèse.

A tous ceux-là et à toutes celle-ci, je dis : veuillez agréer la quintessence de mes sentiments les plus raffinés et soyez assurés que désormais vous serez à jamais présents dans les tréfonds de ma mémoire endolorie. Oui, endolorie ! car il est pénible de s'éloigner de ceux et de celles qui vous ont procuré réconfort et savoir : deux « denrées » rarissimes que la patine du temps « oblitère » incessamment.

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b>	<b>ii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>xi</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xxi</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l’art</b>	<b>5</b>
1.1 Biomasse et Bioraffineries . . . . .	6
1.2 Les bioraffineries . . . . .	8
1.2.1 Bioraffineries de 1° génération . . . . .	8
1.2.1.1 Bioraffineries de 1° génération utilisant des ressources glucidiques . . . . .	8
1.2.1.2 Bioraffineries de 1° génération utilisant des ressources oléagineuses . . . . .	11
1.2.2 Les bioraffineries de 2° génération . . . . .	12
1.2.2.1 Structure de la biomasse lignocellulosique .	12
1.2.2.2 Transformation de la biomasse lignocellu- losique par la voie thermochimique . . . . .	14

1.2.2.3	Transformation de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse . . . . .	17
1.2.3	Les bioraffineries de la 3 <sup>e</sup> génération . . . . .	19
1.3	Les méthodes de séparation . . . . .	20
1.3.1	Distillation . . . . .	21
1.3.2	Extraction liquide–liquide . . . . .	24
1.3.3	Séparation membranaire . . . . .	29
1.3.3.1	Séparation par membrane « classique » . . . . .	29
1.3.3.2	Pervaporation . . . . .	31
1.3.3.3	Membrane vapor extraction (MVE) . . . . .	34
1.3.4	Extraction par un fluide supercritique . . . . .	39
1.3.5	Séparation par adsorption–désorption . . . . .	44
1.3.6	Opérations unitaires de génie chimique adaptées à la séparation des biosolutés . . . . .	47
1.4	Sélection des molécules biosourcées et des solvants d'extraction	48
	Références . . . . .	51
<b>2</b>	<b>Appareils d'étude des équilibres de phases – Techniques analytiques</b>	<b>56</b>
2.1	Introduction . . . . .	57
2.2	Étude des équilibres liquide-vapeur . . . . .	60
2.2.1	Description du dispositif statique et protocole expérimental . . . . .	60
2.2.1.1	Description du dispositif statique . . . . .	60
2.2.1.2	Dégazage de l'échantillon . . . . .	61
2.2.1.3	Mesure de la pression de vapeur de l'échantillon . . . . .	61

2.2.2	Incertitudes des mesures des pressions de vapeur . . .	63
2.3	Étude des équilibres liquide–liquide . . . . .	66
2.3.1	Dispositif statique d'équilibre liquide–liquide . . . . .	66
2.3.1.1	Mise en équilibre des phases - Protocole expérimental . . . . .	67
2.3.2	Dispositif dynamique d'équilibre liquide–liquide . . .	68
2.3.2.1	Préparation de la colonne de saturation et de la colonne de piégeage . . . . .	69
2.3.2.2	Protocole expérimental de saturation du flux aqueux par le <i>n</i> -dodécane . . . . .	70
2.4	Mise au point des méthodologies analytiques . . . . .	70
2.4.1	Chromatographie en phase gazeuse équipée de différents détecteurs . . . . .	71
2.4.2	Types de détecteurs . . . . .	72
2.4.2.1	Principe de fonctionnement du détecteur à ionisation de flamme (FID) . . . . .	72
2.4.2.2	Principe de fonctionnement du détecteur à conductivité thermique (TCD) . . . . .	73
2.4.2.3	Principe de fonctionnement du détecteur à spectrométrie de masse (MS) . . . . .	73
2.4.3	Les colonnes chromatographiques . . . . .	74
2.4.4	Analyse de l'eau dans la phase organique par la méthode Karl Fischer . . . . .	75
2.4.4.1	Préparation des échantillons pour le dosage Karl Fischer . . . . .	77
2.5	Mise au point des méthodologies analytiques . . . . .	78

2.5.1	Analyse des phases dans le cas des binaires . . . . .	79
2.5.1.1	Binaire eau–mésitylène . . . . .	79
2.5.1.2	Binaire eau–octanoate d'éthyle . . . . .	81
2.5.1.3	Binaire eau–furfural . . . . .	83
2.5.1.4	Binaire <i>n</i> -dodécane–furfural . . . . .	86
2.5.2	Détermination de la composition des ternaires à l'équilibre liquide–liquide . . . . .	88
2.5.2.1	Étude du système ternaire 1-butanol–eau– <i>n</i> -dodécane . . . . .	89
2.5.2.2	Étude du système ternaire 1-butanol–eau–mésitylène . . . . .	92
2.5.2.3	Étude du système ternaire 1-butanol–eau–octanoate d'éthyle . . . . .	94
2.5.2.4	Étude du système ternaire furfural–eau– <i>n</i> -dodécane . . . . .	96
2.5.2.5	Étude du système ternaire furfural–eau–mésitylène . . . . .	98
2.5.2.6	Étude du système ternaire furfural–eau–octanoate d'éthyle . . . . .	99
2.6	Conclusion . . . . .	103
	Références . . . . .	104
<b>3</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>106</b>
3.1	Introduction . . . . .	107
3.2	Équilibres liquide–vapeur . . . . .	107
3.2.1	Corps purs . . . . .	107

3.2.1.1	Comparaison des pressions de vapeur expérimentales avec les données de la littérature	108
3.2.2	Systèmes binaires	112
3.2.2.1	Comparaison avec les données de la littérature	116
3.3	Équilibres liquide–liquide	117
3.3.1	Systèmes binaires et comparaison avec les données bibliographiques	117
3.3.1.1	Solubilité de l'eau dans la phase organique - Comparaison avec la littérature	118
3.3.1.1.1	Cas du système eau (1) + mésitylène (2)	118
3.3.1.1.2	Cas du système eau (1) + octanoate d'éthyle (2)	118
3.3.1.1.3	Cas du système eau (1) + furfural (2)	119
3.3.1.2	Solubilité des constituants organiques dans la phase aqueuse - Comparaison avec la littérature	120
3.3.1.2.1	Cas du système eau (1) + furfural (2)	120
3.3.1.2.2	Cas du système eau (1) + mésitylène (2)	121
3.3.1.2.3	Cas du système eau (1) + octanoate d'éthyle (2)	121
3.3.1.2.4	Cas du système furfural (1) + <i>n</i> -dodécane (2)	122

3.3.2	Systèmes ternaires . . . . .	123
3.3.2.1	Cohérence entre les données binaires et ternaires . . . . .	123
3.3.2.2	Coefficients de partage et sélectivités . . . . .	127
3.3.2.3	Comparaison de coefficients de partage expérimentaux avec des données bibliographiques . . . . .	131
3.4	Conclusion . . . . .	136
	Références . . . . .	139
<b>4</b>	<b>Modélisation thermodynamique</b>	<b>144</b>
4.1	Introduction . . . . .	145
4.2	Description des modèles à coefficients d'activité . . . . .	145
4.2.1	Le modèle NRTL (Non-Random Two Liquids) . . . . .	145
4.2.2	Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) . . . . .	149
4.3	Résultats de la modélisation . . . . .	151
4.3.1	Modélisation des équilibres liquide–vapeur . . . . .	151
4.3.2	Modélisation des équilibres liquide–liquide . . . . .	157
4.3.2.1	Cas des systèmes binaires . . . . .	157
4.3.2.2	Cas des systèmes ternaires . . . . .	161
4.3.3	Comparaison du système 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) . . . . .	170
4.3.4	Comparaison du système 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) avec la littérature . . . . .	171
4.4	Conclusion . . . . .	172
	Références . . . . .	174

Conclusion générale	175
Production scientifique	180
Annexes	192
Annexe A Tensions de vapeur expérimentales des corps purs (ELV) – Lissage par l'équation d'Antoine	194
Annexe B Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) – Lissage par l'équation d'Antoine – Coeffi- cients de l'équation de Redlich-Kister	200
Annexe C Résultats expérimentaux des équilibres li- quide–liquide des systèmes binaires et ternaires	223
Annexe D Coefficients de partage et sélectivités des systèmes ternaires	229

## Liste des figures

---

1.1	Les bioraffineries, vue générale . . . . .	7
1.2	Les trois générations de bioraffineries . . . . .	8
1.3	Production mondiale de bioéthanol en million de gallons en 2022 . . . . .	9
1.4	Réaction de transestérification . . . . .	11
1.5	Structure de la biomasse . . . . .	13
1.6	Structure de la cellulose . . . . .	13
1.7	Principaux monomères de l'hémicellulose . . . . .	14
1.8	Exemple de monolignols constituant la lignine . . . . .	14
1.9	Méthodes de conversion thermique de la biomasse lignocel- lulosique . . . . .	15
1.10	Valorisation de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse .	18
1.11	Produits potentiels issus de la lignine . . . . .	19
1.12	Diagramme binaire d'équilibre liquide–vapeur isobare ne présentant pas d'azéotrope . . . . .	22
1.13	Diagramme d'équilibre liquide–vapeur isobare avec azéo- trope à minimum de température d'ébullition . . . . .	22
1.14	Colonne à distiller industrielle sous sa version la plus simple	24

1.15	Diagramme ternaire d'équilibre liquide–liquide Soluté–Solvant–Diluant . . . . .	27
1.16	Différentes colonnes d'extraction liquide–liquide . . . . .	28
1.17	Couplage extraction liquide–liquide/distillation dans le cas du furfural . . . . .	29
1.18	Principe de la séparation par membrane . . . . .	30
1.19	Exemple de dispositif de pervaporation . . . . .	32
1.20	Vue en coupe de la « omniphobic, microporous membrane » . . . . .	35
1.21	Mini module membranaire de test . . . . .	36
1.22	Montage expérimental de validation du concept . . . . .	36
1.23	Variation de la concentration en 1-butanol pour chacune des phases liquides . . . . .	38
1.24	Diagramme d'état du dioxyde de carbone . . . . .	39
1.25	Variation de la masse volumique du CO <sub>2</sub> en fonction de la température et de la pression . . . . .	41
1.26	Variation de la solubilité du naphthalène dans le CO <sub>2</sub> supercritique en fonction de la température et de la pression . . . . .	41
1.27	Principe de fonctionnement d'une unité d'extraction par CO <sub>2</sub> supercritique pour des matrices solides . . . . .	43
2.1	Dispositif expérimental utilisé pour les mesures des pressions de vapeur ou de sublimation . . . . .	64
2.2	Dispositif expérimental « en batch » utilisé pour l'étude des équilibres liquide–liquide . . . . .	67
2.3	Dispositif expérimental utilisé pour la méthode dynamique de saturation . . . . .	69
2.4	Détecteur à ionisation de flamme . . . . .	72

2.5	Schéma du coulomètre Karl Fischer . . . . .	76
2.6	Schéma du circuit fermé de l'éthanol anhydre . . . . .	78
2.7	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse . . . . .	80
2.8	Exemple de chromatogramme obtenu par analyse GC du mésitylène dans la phase aqueuse . . . . .	80
2.9	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse . . . . .	83
2.10	Exemple de chromatogramme d'analyse GC de l'octanoate d'éthyle dans l'extrait chloroformique . . . . .	83
2.11	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse . . . . .	84
2.12	Exemple de chromatogramme d'analyse GC de l'octanoate d'éthyle dans l'extrait chloroformique . . . . .	84
2.13	Courbe d'étalonnage pour l'analyse de l'eau dans le furfural	86
2.14	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC de l'eau dans le furfural . . . . .	86
2.15	Courbe d'étalonnage du <i>n</i> -dodécane . . . . .	88
2.16	Courbe d'étalonnage du furfural . . . . .	88
2.17	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du <i>n</i> -dodécane dans le furfural . . . . .	88
2.18	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans le <i>n</i> -dodécane . . . . .	88
2.19	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans le <i>n</i> -dodécane . . . . .	90

2.20	Chromatogramme type obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase organique . . . . .	90
2.21	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans l'eau .	91
2.22	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase aqueuse . . . . .	91
2.23	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du <i>n</i> -dodécane en phase aqueuse . . . . .	92
2.24	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC-MS du <i>n</i> -dodécane dans la phase aqueuse . . . . .	92
2.25	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans la phase organique . . . . .	93
2.26	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase organique . . . . .	93
2.27	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse . . . . .	93
2.28	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol et du mésitylène dans la phase aqueuse . . . . .	93
2.29	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans l'octanoate d'éthyle . . . . .	95
2.30	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase organique . . . . .	95
2.31	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du 1-butanol dans la phase aqueuse . . . . .	95
2.32	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase aqueuse . . . . .	95

2.33	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse . . . . .	96
2.34	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC de l'octanoate d'éthyle dans l'extrait la phase aqueuse . . . . .	96
2.35	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du furfural dans le <i>n</i> -dodécane . . . . .	97
2.36	Chromatogramme typique obtenu par l'analyse GC du furfural dans la phase organique . . . . .	97
2.37	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du furfural dans la phase aqueuse . . . . .	97
2.38	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase aqueuse . . . . .	97
2.39	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du <i>n</i> -dodécane en phase aqueuse . . . . .	98
2.40	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC-MS du <i>n</i> -dodécane dans la phase aqueuse . . . . .	98
2.41	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du furfural dans la phase organique . . . . .	98
2.42	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase organique . . . . .	98
2.43	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse . . . . .	99
2.44	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural et mésitylène dans la phase aqueuse . . . . .	99
2.45	Courbe d'étalonnage pour l'analyse du furfural dans la phase organique . . . . .	100

2.46	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase organique . . . . .	100
2.47	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase aqueuse . . . . .	100
2.48	Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse d'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse . . . . .	101
2.49	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC d'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse . . . . .	101
2.50	Vanne rotative . . . . .	101
2.51	Courbe d'étalonnage pour l'analyse de l'eau dans la phase organique . . . . .	102
2.52	Chromatogramme typique obtenu par analyse GC de l'eau dans la phase organique . . . . .	102
3.1	Écart entre les pressions de vapeur expérimentales du 1-butanol et les valeurs issues de la littérature . . . . .	109
3.2	Écart entre les pressions de vapeur expérimentale de <i>n</i> -dodécane et les valeurs issues de la littérature . . . . .	109
3.3	Écart entre les pressions de vapeur expérimentales de mésitylène et les valeurs issues de la littérature . . . . .	110
3.4	Écart entre les pressions de vapeur expérimentales de furfural et les valeurs issues de la littérature . . . . .	111
3.5	Écart entre les pressions de vapeur expérimentales de l'octanoate d'éthyle et les valeurs issues de la littérature . . . . .	111
3.6	Équilibre liquide–vapeur du système <i>n</i> -dodécane (1) + 1-butanol (2) à 313,15 K . . . . .	117

3.7	Solubilité de l'eau dans la phase organique pour le binaire eau (1) + mésitylène (2) . . . . .	118
3.8	Solubilité de l'eau dans la phase organique du binaire eau (1) + octanoate d'éthyle (2) . . . . .	119
3.9	Solubilité de l'eau dans la phase organique du binaire eau (1) + furfural (2) . . . . .	120
3.10	Solubilité du furfural dans la phase polaire en fonction de la température du binaire eau(1) + furfural (2) . . . . .	120
3.11	Solubilité du mésitylène dans la phase polaire en fonction de la température du binaire eau (1) + mésitylène (2) . . . .	121
3.12	Solubilité d'octanoate d'éthyle dans la phase polaire en fonction de la température du binaire eau (1) + octanoate d'éthyle (2) . . . . .	122
3.13	Solubilité du furfural dans la phase riche en <i>n</i> -dodécane en fonction de la température du binaire furfural (1) + <i>n</i> -dodécane (2) . . . . .	122
3.14	Solubilité du <i>n</i> -dodécane dans la phase riche en furfural en fonction de la température du binaire furfural (1) + <i>n</i> -dodécane (2) . . . . .	123
3.15	Système ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du 1-butanol en phase organique . . . . .	124
3.16	Système ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du 1-butanol en phase organique . . . . .	125

3.17	Système ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du 1-butanol en phase organique . . . . .	125
3.18	Système ternaire furfural (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du furfural en phase organique. (---) : extrapolation à $x_1 = 0$ des trois données ternaires . . . . .	126
3.19	Système ternaire furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du furfural en phase organique. (---) : extrapolation à $x_1 = 0$ des trois données ternaires . . . . .	126
3.20	Système ternaire furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3). Concentration en eau de la phase organique en fonction de la concentration du furfural en phase organique . . . . .	127
3.21	Coefficient de partage et sélectivité du système 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) . . . . .	128
3.22	Coefficient de partage et sélectivité du système 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) . . . . .	128
3.23	Coefficient de partage et sélectivité du système 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) . . . . .	129
3.24	Coefficient de partage et sélectivité du système furfural (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) . . . . .	129
3.25	Coefficient de partage et sélectivité du système furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3) . . . . .	129
3.26	Coefficient de partage et sélectivité du système furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) . . . . .	130

3.27	Ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3). Ajustement du coefficient de partage . . . . .	133
3.28	Ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3). Ajustement du coefficient de partage . . . . .	133
3.29	Ternaire furfural (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3). Ajustement du coefficient de partage . . . . .	133
3.30	Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) Comparaison avec <i>Chen et al.</i> . . . . .	134
3.31	Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) Comparaison avec <i>Chen et al.</i> . . . . .	134
3.32	Coefficient de partage du ternaire furfural (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) Comparaison avec <i>Chen et al.</i> . . . . .	135
3.33	Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) Comparaison avec <i>Balasubramonian et al.</i> . . . . .	135
3.34	Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) Comparaison avec <i>Letcher et Siswana</i> . . . . .	135
4.1	Modélisation des isothermes du système : <i>n</i> -dodécane (1) + 1-butanol (2) à différentes températures . . . . .	155
4.2	Modélisation des isothermes du système : mésitylène (1) + 1-butanol (2) à différentes températures . . . . .	155
4.3	Modélisation des isothermes du système : 1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2) à différentes températures . . . . .	155
4.4	Modélisation des isothermes du système : furfural (1) + octanoate d'éthyle (2) à différentes températures . . . . .	156
4.5	Modélisation des isothermes du système : mésitylène (1) + furfural (2) à différentes températures . . . . .	156

4.6	Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) à 333,15 K . . . . .	163
4.7	Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 333,15 K . . . . .	164
4.8	Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) à 333,15 K . . . . .	165
4.9	Diagramme ternaire d'ELL du système : furfural (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) à 333,15 K . . . . .	166
4.10	Diagramme ternaire d'ELL du système : furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 333,15 K . . . . .	167
4.11	Diagramme ternaire d'ELL du système : furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) à 333,15 K . . . . .	168
4.12	Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i> -dodécane (3) à 298,15 K Comparaison avec <i>Balasubramonian et al.</i> . . . . .	171
4.13	Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 298,15 K Comparaison avec <i>Letcher et Siswana</i> . . . . .	172

## Liste des tableaux

---

1.1	Produits de pyrolyse de la biomasse . . . . .	17
1.2	Propriétés physiques du CO <sub>2</sub> dans ses différents états . . . . .	40
1.3	Les différents adsorbants et leurs principales applications . . . . .	46
2.1	Conditions chromatographiques de l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse (appareil Agilent 7890A) . . . . .	79
2.2	Conditions chromatographiques de l'analyse de l'octanoate d'éthyle en solution dans le chloroforme (appareil HP 6890) . . . . .	82
2.3	Conditions chromatographiques de l'analyse du furfural en solution aqueuse (appareil HP 6890) . . . . .	83
2.4	Conditions chromatographiques de l'analyse de l'eau dans la phase organique (appareil Agilent 7890B) . . . . .	85
2.5	Conditions chromatographiques de l'analyse des deux phases du binaire <i>n</i> -dodécane–furfural (appareil HP 6890) . . . . .	86
2.6	Conditions chromatographiques de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique ou dans la phase aqueuse (appareil Agilent 7890A, colonne HP5) . . . . .	89
2.7	Conditions chromatographiques de l'analyse du <i>n</i> -dodécane en solution dans l'acétonitrile (appareil HP 6890 couplé au spectromètre de masse 5973 MSD) . . . . .	91

2.8	Conditions chromatographiques de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique (appareil HP 6890, colonne Rtx-35 Amine) . . . . .	94
3.1	Paramètres de la relation d'Antoine (A, B et C), écart type sur les paramètres ( $\sigma$ ) et écart moyen de lissage des corps purs	108
3.2	Écart moyen d'ajustement $\delta P/P(\%)$ par la méthode de Barker des équilibres liquide–vapeur binaires . . . . .	116
3.3	Valeurs min/max des coefficients de partage et des sélectivités	131
4.1	Écarts relatifs moyens entre les pressions de vapeur expérimentales et calculées par les deux modèles NRTL et UNIQUAC pour les équilibres liquide–vapeur des systèmes binaires	152
4.2	Paramètres d'interaction binaire pour les deux modèles NRTL et UNIQUAC . . . . .	158
4.3	Écarts relatifs moyens entre les compositions expérimentales et calculées dans les phases organique ( <i>org</i> ) et aqueuse ( <i>aq</i> ) par les modèles NRTL et UNIQUAC pour les systèmes binaires liquide–liquide . . . . .	159
4.4	Écarts relatifs moyens entre les fractions molaires expérimentales et calculées dans les phases organique ( <i>org</i> ) et aqueuse ( <i>aq</i> ) par les modèles NRTL et UNIQUAC . . . . .	169
A.1	Tensions de vapeur expérimentales de <b>1-butanol</b> et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine .	195
A.2	Tensions de vapeur expérimentales du <b><i>n</i>-dodécane</b> et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine . . . . .	196

A.3	Tensions de vapeur expérimentales du <b>mésitylène</b> et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine . . . . .	197
A.4	Tensions de vapeur expérimentales du <b>furfural</b> et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine . . . . .	198
A.5	Tensions de vapeur expérimentales d' <b>octanoate d'éthyle</b> et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine . . . . .	199
B.1	Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système <b><i>n</i>-dodécane (1) + 1-butanol (2)</b> . . . . .	201
B.2	Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système <b>mésitylène (1) + 1-butanol (2)</b> . . . . .	204
B.3	Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système <b>1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)</b> . . . . .	207
B.4	Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système <b>furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)</b> . . . . .	210

B.5	Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système <b>mésitylène (1) + furfural (2)</b> . . . . .	213
B.6	Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire <b><i>n</i>-dodécane (1) + 1-butanol (2)</b> . . . . .	217
B.7	Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire <b>mésitylène (1) + 1-butanol (2)</b> . . . . .	218
B.8	Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire <b>1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)</b> . . . . .	218
B.9	Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire <b>furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)</b> . . . . .	219
B.10	Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire <b>mésitylène (1) + furfural (2)</b> . . . . .	219
B.11	Paramètres $G_j$ de l'équation de Redlich-Kister pour les ELV des binaires et écarts-type ( $\sigma$ ) . . . . .	220
C.1	Données expérimentales des solubilités mutuelles des systèmes binaires contenant l'eau, exprimées en fractions molaires	224
C.2	Données expérimentales des solubilités mutuelles du système binaire furfural (1) + <i>n</i> -dodécane (2), exprimées en fractions molaires . . . . .	225

C.3	Données expérimentales des équilibres liquide–liquide des systèmes ternaires, exprimées en fractions molaires . . . . .	226
D.1	Coefficients de partage des différents solutés et les sélectivités des systèmes ternaires . . . . .	230

# Introduction générale

---

Depuis l'avènement de l'ère industrielle l'utilisation croissante des ressources fossiles - charbon, gaz et pétrole - pour satisfaire les besoins mondiaux en énergie, produits chimiques et matériaux a entraîné un réchauffement climatique alarmant dû à l'émission des gaz à effet de serre.

La lutte contre le dérèglement climatique et ses conséquences néfastes passe par la diminution progressive de l'exploitation des ressources fossiles grâce à une utilisation croissante des ressources renouvelable. A ce jour diverses formes en sont exploitées ou en cours d'exploration. En ce qui concerne l'énergie, l'éolien et le solaire constituent un substitut crédible au ressources fossiles. Pour satisfaire à la fois, au moins partiellement, les besoins en énergie, produits chimiques et matériaux, la première utilisation à grande échelle des ressources renouvelable a été celle de la biomasse agricole (culture amylicée, sucrière ou oléagineuse).

Cette filaire présente cependant l'inconvénient d'être en concurrence avec les besoins alimentaires et de n'utiliser qu'une partie souvent infime de la plante. Ce n'est pas le cas si on utilise la matière lignocellulosique dans sa globalité. Abondante et respectueuse de l'environnement, la biomasse lignocellulosique a le potentiel de remplacer en partie l'utilisation des ressources fossiles traditionnelles. Sa transformation en sources d'énergie, de bioproduits et de biomatériaux compétitives avec celles d'origine fossile fait à ce jour l'objet d'intense travaux de recherche. Cette transformation est effectuée dans des bioraffineries mettant en œuvres différentes filières conduisant dans tous les cas à des mélanges hautement complexes de nombreux bioproduits à l'état dilué dont l'extraction rentables à l'état pur ou concentré est toujours un vrai challenge. Cette opération est effectuée par des techniques du génie chimique adaptées mettant en œuvre une pré-

concentration généralement basée sur des équilibres de phases bioproduit-solvant d'extraction. L'optimisation de la séparation nécessite l'utilisation d'un modèle thermodynamique dont les paramètres sont calés sur des données expérimentales des équilibres mis en jeu.

C'est ainsi que l'objectif général de la thèse est l'acquisition de données d'équilibres de phases bioproduits-solvants d'extraction nécessaires à la mise en œuvre des méthodes du génie chimique pour l'extraction de deux molécules biosourcées de leur milieu de production (phase aqueuse) dans des bioraffineries de deuxième génération utilisant la matière lignocellulosique comme ressource : le furfural et le 1-butanol. Ces données permettront ensuite l'établissement d'un modèle thermodynamique.

Le **premier chapitre** est consacré à la présentation du contexte de notre étude. Nous avons tout d'abord évoqué les trois « générations » de bioraffineries transformant les différents types de biomasse en développant particulièrement les bioraffineries dites de 2<sup>o</sup> génération, actuellement en plein essor, utilisant comme entrant la matière lignocellulosique. Vient ensuite l'exposé des différentes opérations unitaire du génie chimique permettant l'extraction de constituants d'un mélange. Nous avons ensuite explicité le choix des solutés et des solvants sélectionnés ce qui permet de préciser la nature des équilibres de phases et les systèmes mis en jeu dans les opérations d'extraction de ces bioproduits.

La plupart des données expérimentales de ces équilibres de phases nécessaires à la modélisation thermodynamique des techniques de séparation étant indisponibles dans la bibliographie ou insuffisantes, leur acquisition fait l'objet du **deuxième chapitre** de la thèse, ce qui nous a conduit

à étudier les équilibres liquide–vapeur des binaires miscibles et les équilibres liquide–liquide des binaires non miscibles. Les travaux expérimentaux se terminent par l’étude des équilibres liquide–liquide ternaires biosoluté–eau–solvant d’extraction.

Ces déterminations ont été effectuées avec les appareils d’équilibre de phases disponibles au laboratoire :

- Un appareil d’équilibre liquide–vapeur statique original
- Un ensemble de trois cellules d’équilibre liquide–liquide fonctionnant en « batch »
- Un dispositif dynamique d’équilibre liquide–liquide permettant l’étude de systèmes à très faibles solubilités.

La présentation des nombreux résultats obtenus, la plupart étant originaux, fait l’objet du **troisième chapitre**. Pour la clarté de la présentation les données numériques sont reportées en annexes. L’ensemble de ces déterminations a été obtenu par un travail particulièrement soutenu si bien que la partie expérimentale constitue le « cœur » de nos travaux de thèse.

Le **quatrième** et dernier **chapitre** est consacré à la modélisation thermodynamique des données d’équilibre. Après une brève présentation des deux modèles à coefficient d’activité utilisés (NRTL et UNIQUAC), les paramètres d’interaction binaires des différents systèmes ont été déterminés puis utilisés pour la prévision des six ternaires étudiés, les valeurs prédites étant ensuite confrontées aux données expérimentales ou bibliographique.

# 1

État de l'art

---

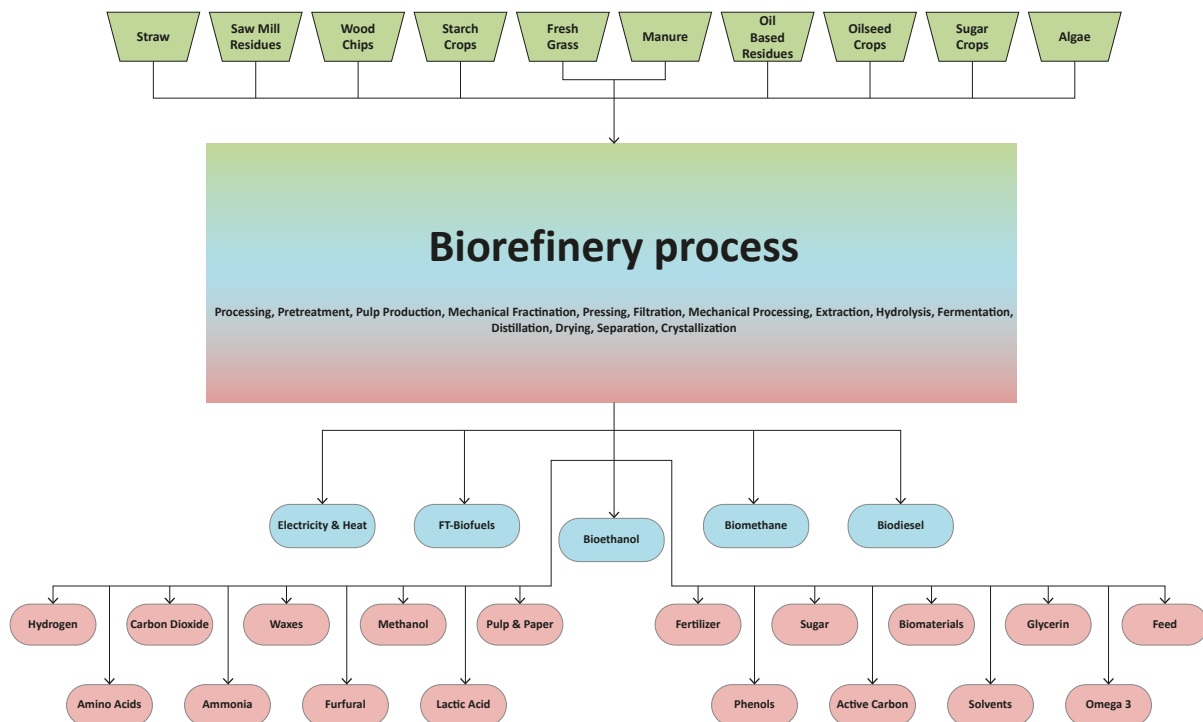
## 1.1 Biomasse et Bioraffineries

On regroupe dans le terme « biomasse » l'ensemble des matières organiques pouvant être utilisées comme source de bioénergies, de biomolécules et de biomatériaux.

Les principales sources de biomasse sont les suivantes :

- Biomasse agricole comportant les cultures amylacées (blé, maïs, pomme de terre), sucrières (betterave, canne à sucre) et les cultures de plantes oléagineuses (tournesol, colza, soja).
- Biomasse lignocellulosique (bois, déchets de bois, résidus de coupes, déchets agricoles ou industriels, cultures dédiées telles que les taillis à croissance rapide. . .).
- Biomasse urbaine (déchets verts ou organiques urbains, boues des stations d'épuration des eaux usées, huiles alimentaires usagées. . .) et industrielle (boues des stations d'épuration des eaux industrielles, résidus de distillerie et de l'industrie agro-alimentaire. . .).
- Biomasse algale constituée par des organismes ou micro-organismes aquatiques caractérisés par une croissance très rapide.

La transformation de la biomasse est effectuée au sein de bioraffineries (figure 1.1) mettant en jeu une suite d'opérations physiques, chimiques ou biologiques et produisant biocarburants, électricité, chaleur, produits à forte valeur ajoutée : molécules, matériaux. . .



**FIGURE 1.1** – Les bioraffineries, vue générale : ressources, biocarburants et bioproduits obtenus [Männistö, 2018]

Selon l'origine de la biomasse traitée, les bioraffineries sont classées en trois catégories (figure 1.2), [Chowdhury *et al.*, 2018] :

- Les bioraffineries dite de « première génération » utilisent des ressources agricoles sucrières, amylacées ou oléagineuses et les graisses animales pour produire principalement des biocarburants et des bioproduits. Leur technologie est actuellement mature, elles ont cependant l'inconvénient de n'utiliser qu'une partie infime de la plante et d'avoir un approvisionnement entrant en compétition avec les ressources alimentaires.
- Les bioraffineries de « deuxième génération » utilisent comme entrant la matière lignocellulosique, elles ne sont donc pas en compétition avec les besoins alimentaires et sont en plein développement.
- Les bioraffineries de « troisième génération », actuellement à l'étape

des recherches et développements, utilisent la photosynthèse pour convertir le CO<sub>2</sub> et l'eau en biomasse algale grâce à l'énergie solaire.

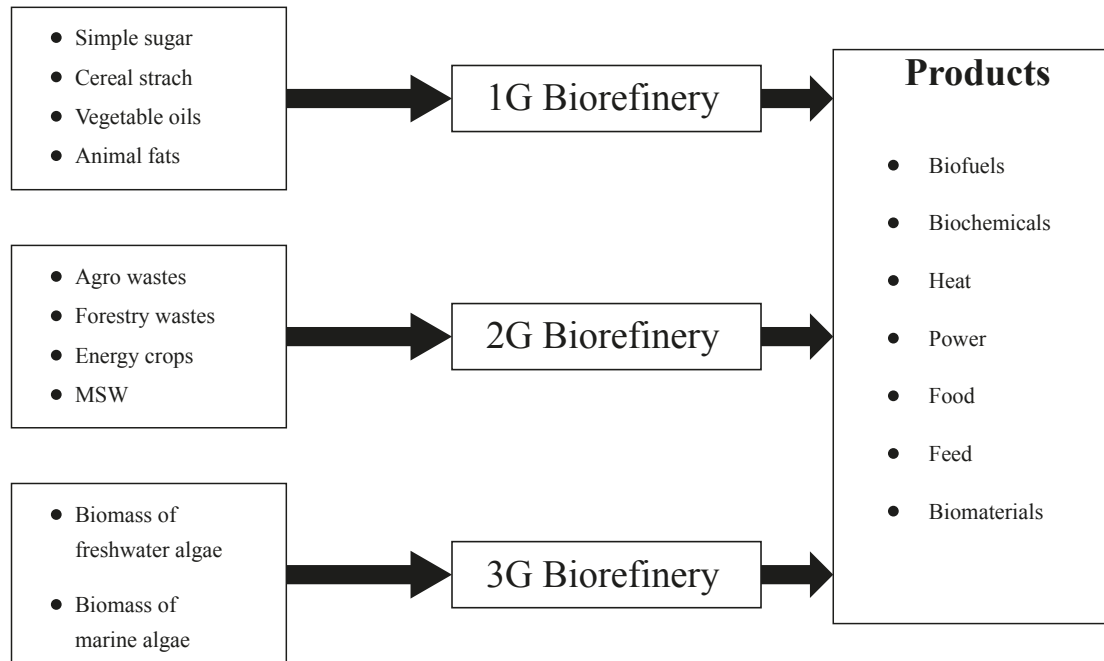


FIGURE 1.2 – Les trois générations de bioraffineries [Chowdhury *et al.*, 2018]

## 1.2 Les bioraffineries

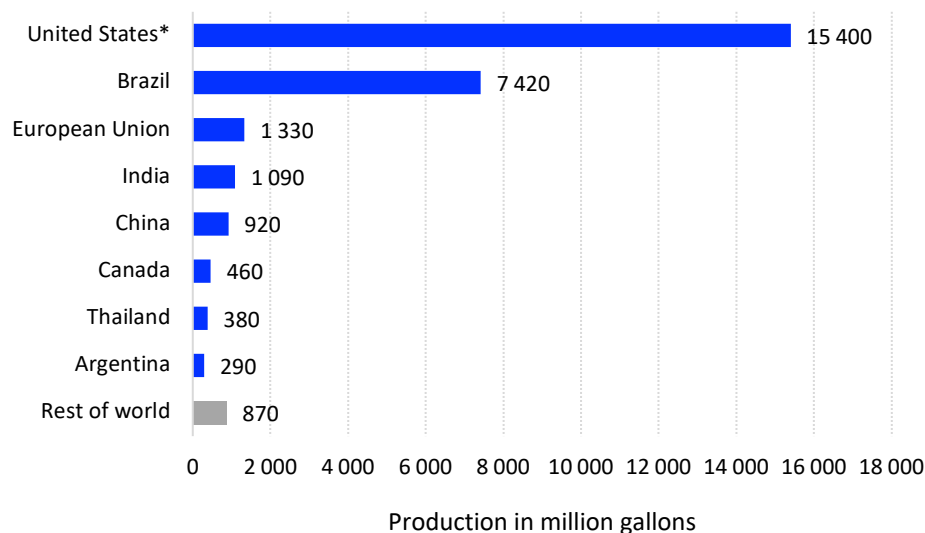
### 1.2.1 Bioraffineries de 1<sup>o</sup> génération

Les bioraffineries de 1<sup>o</sup> génération comportent deux filières selon la ressource agricole utilisée : La filière utilisant les ressources glucidiques et celle utilisant les oléagineux.

#### 1.2.1.1 Bioraffineries de 1<sup>o</sup> génération utilisant des ressources glucidiques

Dans cette technologie les bioproduits sont majoritairement obtenus par voie fermentaire. La fermentation a été utilisée par l'homme depuis des millénaires pour préparer des aliments conservables (pain, fromages...) à partir de ressources périssables (céréale, lait...). Les glucides « simples » ou oses contenus dans les plantes sucrières sont fermentescibles directement

tandis que l'amidon contenu dans les composés amylics doit d'abord être hydrolysé en oses sous l'action de levures. La fermentation permet non seulement la préparation d'une grande variété de produits finis ou intermédiaires chimiques tels que des alcools, acides, lipides...mais aussi d'un grand nombre de produits à haute valeur ajoutée : vitamines, acides aminés, enzymes, antibiotiques...La production de bioéthanol est de loin le bioprocédé le plus mature. Le marché mondial du bioéthanol est largement dominé par les États-Unis suivi par le Brésil (figure 1.3).



**FIGURE 1.3** – Production mondiale de bioéthanol en million de gallons en 2022 [ethanol production in major countries, 2022]

Le bioéthanol est très majoritairement utilisé comme biocarburant (tel quel à 85% dans le carburant E85 ou mieux transformé en éthyltertiobutyléther de plus faible volatilité et d'indice d'octane plus élevé et incorporé à 15% dans l'essence), cependant d'autres utilisations se développent progressivement pour la préparation de biomolécules « plateforme » telle que l'oxyde d'éthylène (servant à fabriquer par exemple des surfactants renouvelables non ioniques), le monoéthylène glycol (préparation du polyéthylène téréphtalate par copolymérisation avec l'acide téréphtalique).

Avec l'augmentation du prix des ressources pétrolières et gazières, la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique, la réduction de l'empreinte environnementale des procédés de synthèse et la demande sociale croissante en produits renouvelables, d'anciens procédés fermentaires présentent un regain d'intérêt favorisé par les progrès du génie génétique permettant la préparation de souches microbiennes performantes. C'est le cas par exemple du procédé ABE découvert en 1905 par le biologiste Autrichien Franz Schardinger [Schardinger, 1905] et produisant un mélange d'Acétone-Butanol-Éthanol dans les proportions relatives 3-6-1. Le procédé a été industrialisé en 1916, pendant la 1<sup>ère</sup> guerre mondiale (brevet US 1315585, GB application 191504845 [Charles, 1915]) afin de préparer l'acétone nécessaire à la fabrication d'explosifs par la Grande Bretagne. Dans les années 1950-1960, suite au coût énergétique élevé de la distillation conventionnelle utilisée pour séparer les différents constituants (en particulier les différents isomères du butanol à point d'ébullition élevé), le procédé a été progressivement abandonné au bénéfice de produits issus du pétrole plus rentables. Dans la période 2000-2015 d'autres procédés d'extraction in situ des bioproduits contenus dans les jus de fermentation plus économes en énergie ont été testés : pervaporation, gaz stripping... [Liu *et al.*, 2005, Rozicka *et al.*, 2014, Setlhaku *et al.*, 2013]. Cependant la rentabilité de ce procédé n'a pas encore été atteinte mais l'utilisation directe des bioproduits - sans séparation des constituants autres que l'eau - en tant que biocarburant semble plus prometteuse [Algayyim *et al.*, 2018, Li *et al.*, 2019].

Parallèlement aux procédés fermentaires, les conversions catalytiques des sucres basées sur des déshydratations, oxydations ou hydrogénations

sélectives prennent de l'ampleur et permettent la préparation d'un grand nombre de produits finis ou intermédiaires de synthèses tels que le furfural, l'hydroxyméthylfurfural le monoéthylène glycol, l'acide lévulinique, l'acide glucarique, le sorbitol. . .

### 1.2.1.2 Bioraffineries de 1<sup>o</sup> génération utilisant des ressources oléagineuses

L'utilisation d'huiles végétales pour la préparation de produits tels que le savon remonte à l'antiquité. Les huiles végétales sont des triglycérides dont la chaîne aliphatique de l'acide gras comporte un nombre d'atomes de carbone important (entre six et vingt-quatre) et parfois une insaturation. Au niveau mondial 80% des huiles végétales sont utilisés pour satisfaire des besoins alimentaires. Les 20% restants sont utilisés pour la production de biocarburants et la fabrication de produits biosourcés tels que les savons, tensioactifs, lubrifiants. . .

Les biocarburants sont obtenus par transestérification des huiles végétales (vierges ou usagées) et de graisses animales sous l'action d'un alcool à courte chaîne, tel que le méthanol ou l'éthanol, en présence d'un catalyseur basique comme le montre la figure 1.4 :

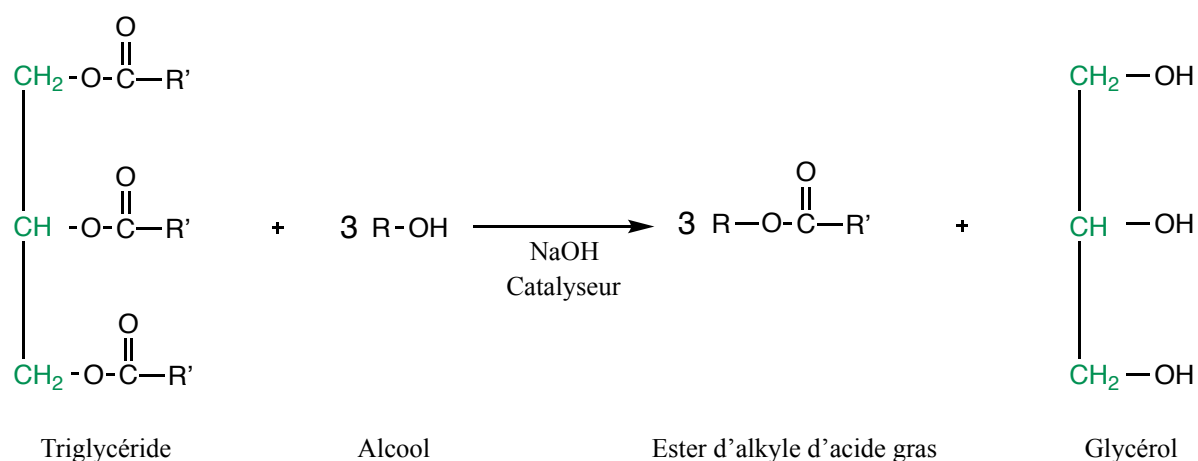


FIGURE 1.4 – Réaction de transestérification

Les esters méthyliques ou éthyliques ainsi obtenus constituent des biocarburants (non toxiques, sans soufre et facilement biodégradables) utilisables dans les moteurs diesel. Le glycérol, sous-produit majoritaire de la réaction doit être valorisé afin d'assurer la rentabilité du procédé.

Le glycérol, couramment utilisé dans de nombreux secteurs industriels (industrie alimentaire, pharmaceutique, cosmétique...), est également une molécule plateforme valorisable par oxydation ou déshydrogénation catalytique. On obtient ainsi un grand nombre de composés pouvant se substituer à ceux d'origine pétrolière : acide acrylique (peintures, vernis...), acroléine (chimie fine), épichlorhydrine (résines époxy), carbonate de glycérol (solvant non volatil), 1,3-propane diol (fibres polyester)...

### 1.2.2 Les bioraffineries de 2<sup>o</sup> génération

Les bioraffineries de deuxième génération, actuellement en plein essor, valorisent l'ensemble de la plante par transformation de la matière lignocellulosique.

#### 1.2.2.1 Structure de la biomasse lignocellulosique

La matière lignocellulosique des plantes est constituée de trois entités en pourcentage massique variable selon l'espèce végétale, [Alonso *et al.*, 2010] :

- Cellulose : 40 à 60%
- Hémicellulose 10 à 30%
- Lignine : 20 à 25%

La cellulose constitue le squelette de la paroi cellulaire gainée par l'hémicellulose, l'ensemble est rigidifié par des fibrilles de lignine (figure 1.5).

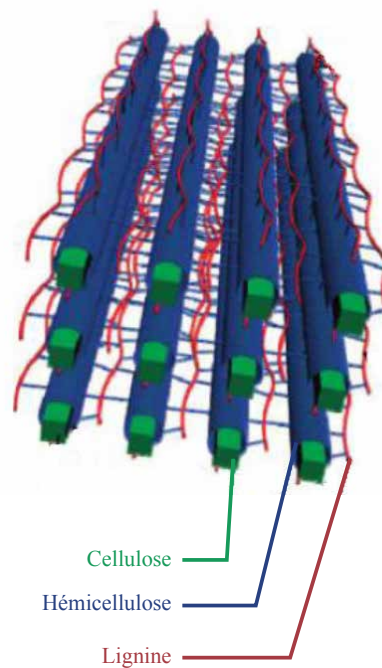


FIGURE 1.5 – Structure de la biomasse [Zakzeski *et al.*, 2010]

La cellulose est un biopolymère linéaire du motif cellobiose résultant de la condensation de deux molécules de D glucose (figure 1.6), [El Hage, 2010].

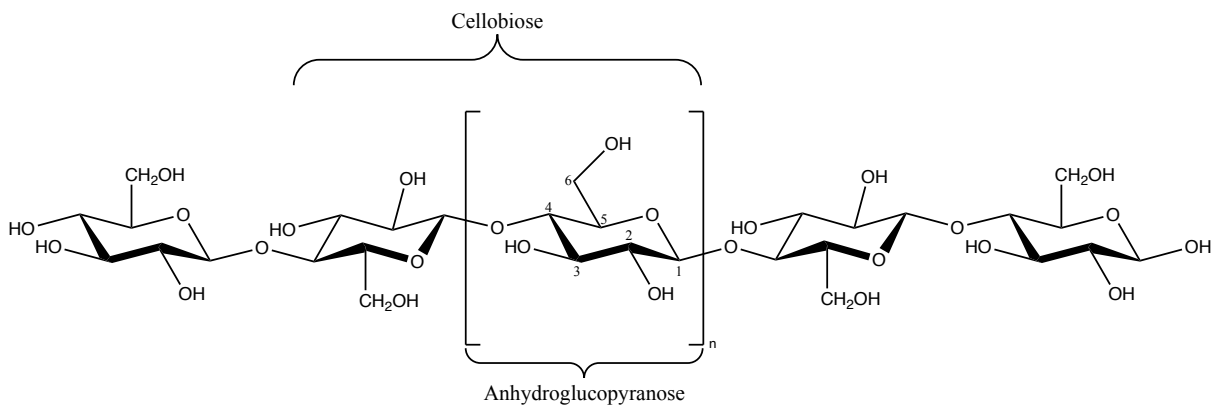
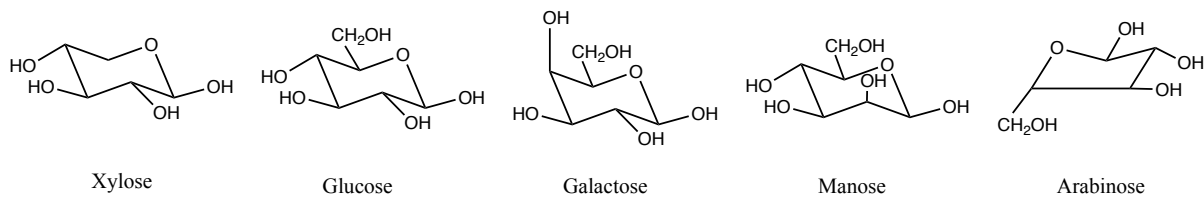


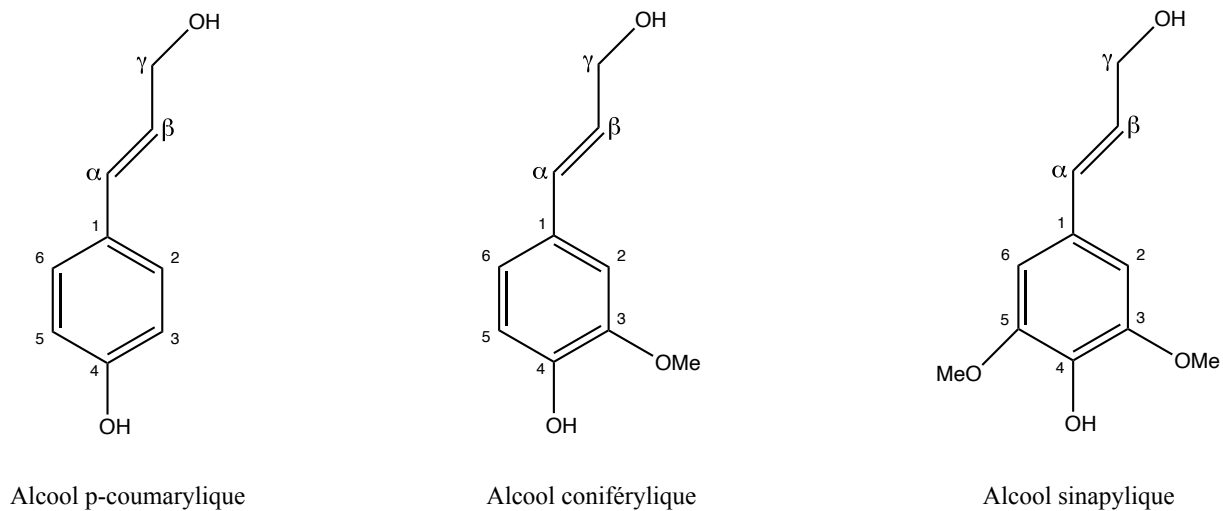
FIGURE 1.6 – Structure de la cellulose [El Hage, 2010]

L'hémicellulose est également un biopolymère mais de structure plus complexe car formée de plusieurs monomères différents (figure 1.7). Elle est associée à la cellulose par des liaisons hydrogène dues aux nombreux groupements OH.



**FIGURE 1.7** – Principaux monomères de l'hémicellulose [Fengel et Wegener, 2011]

La lignine est un polymère tridimensionnel amorphe de structure totalement différente car constituée de motifs phénoliques tels que les lignols représentés dans la figure 1.8.



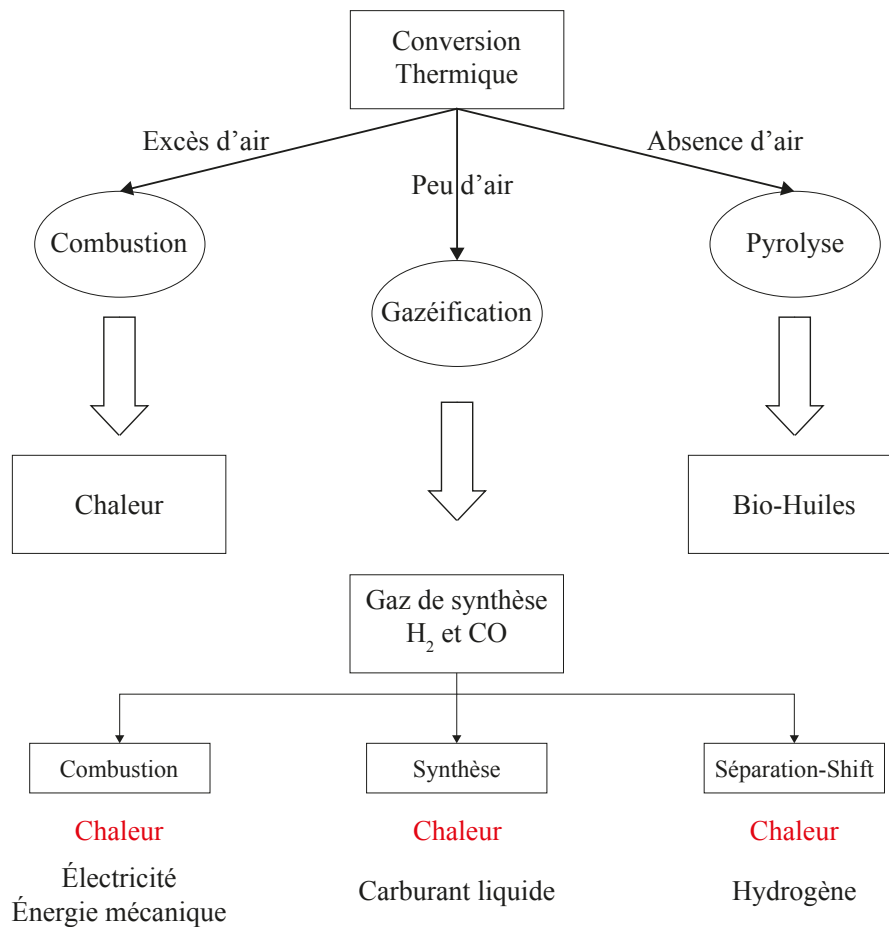
**FIGURE 1.8** – Exemple de monolignols constituant la lignine

Toutes ces structures polymériques sont particulièrement stables. Il en résulte de grandes difficultés pour les « dépolymériser ». La déstructuration de ces édifices reste encore aujourd'hui un défi technologique réalisé selon deux méthodes : par conversion thermochimique ou par hydrolyse.

### 1.2.2.2 Transformation de la biomasse lignocellulosique par la voie thermo-chimique

La voie thermochimique est la méthode de « dépolymérisation » la plus radicale. Elle consiste à effectuer une thermolyse de la matière lignocellulosique à température élevée en présence ou non d'un oxydant (air, oxygène),

parfois en présence d'eau (figure 1.9), [Bassil, 2012].

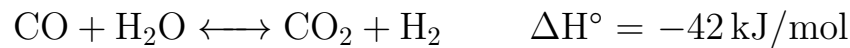


**FIGURE 1.9** – Méthodes de conversion thermique de la biomasse lignocellulosique [Bassil, 2012]

En présence d'un excès d'air il s'agit d'une simple **combustion**, seule la chaleur est valorisable. Si l'agent oxydant est en quantité limitée et à température élevée (1100 °C à 1300 °C), il s'agit alors d'**une gazéification**. On obtient le gaz de synthèse majoritairement composé d'hydrogène et d'oxyde de carbone (avec traces de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, goudrons, résidus carbonés).

Le mélange hydrogène-oxyde de carbone est valorisable par synthèse Fischer-Tropsch en carburant liquide type diesel (paraffines linéaires dont les chaînes peuvent avoir jusqu'à cent atomes de carbone et même plus),

en biométhane par le procédé de méthanation [Gauthier, 2013] ou en hydrogène grâce à la réaction dite « du gaz à l'eau » (ou water gas shift) :



Une **pyrolyse** rapide effectuée à température modérée (400 °C et 600 °C) et en absence d'agent oxydant convertit la biomasse en eau et bio-huile accompagnée de gaz incondensables (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) et d'un résidu carboné désigné « char » [Dénier, 2016] comme le montre le tableau 1.1. Les trois constituants de la biomasse se dégradent à des températures différentes avec formation de produits de nature chimique différente [De Wild *et al.*, 2011].

La bio-huile est un mélange très complexe et chimiquement instable représentant environ 75% massique de la production par pyrolyse. Elle est valorisable en biocarburants et en produits chimiques biosourcés [Moisan et Chêne, 2016]. La valorisation en produits biosourcés nécessite leur extraction de la bio-huile ce qui constitue un véritable défi technologique vu la complexité du mélange.

TABLEAU 1.1 – Produits de pyrolyse de la biomasse [De Wild *et al.*, 2011]

Constituant de la biomasse (température de dégradation)	Produits de pyrolyse
Hémicellulose (150 – 300 °C)	<u>Acide acétique</u>
	<u>Furfural</u>
	Furane, furanone, méthanol ; C1-C4 oxygénés (formaldéhyde, hydroxyacétaldéhyde, acétone, acétol...), anhydrosugars...
Cellulose (200 – 400 °C)	<u>Levoglucosan</u>
	<u>Hydroxyacétaldéhyde</u>
	1,6 anhydro- $\beta$ -D-glucofuranose, furfural, hydroxyméthylfurfural, furane, C1-C4 oxygénés (méthanol, formaldéhyde, acide formique, acétone, acétol, lactones...)
Lignine (100 – 500 °C)	<u>Phénols</u>
	<u>Gaïacols</u>
	<u>Syringol</u>
	Aromatiques oxygénés, furfural, acide acétique, C1-C4 oxygénés (formaldéhyde, acide formique, acétone, acétol, lactones...)

### 1.2.2.3 Transformation de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse

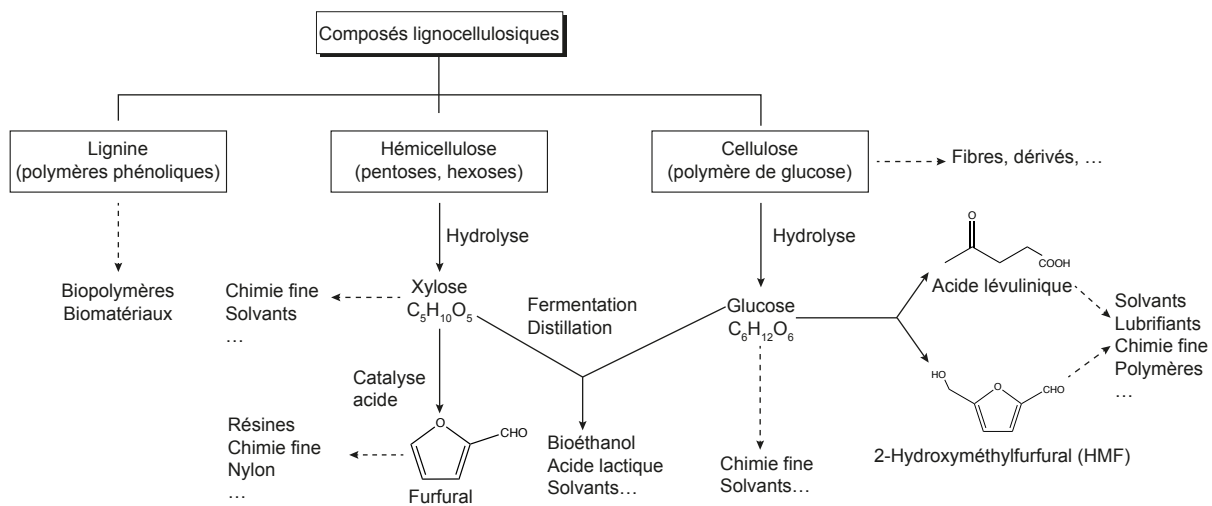
Les bioraffineries mettant en œuvre cette méthode n'ont pas encore atteint leur pleine maturité, un champ d'investigation important est encore ouvert.

Dans la pratique l'hydrolyse peut être effectuée selon deux voies : voie chimique et voie biochimique.

Un prétraitement (eau chaude sous pression vers 200 à 300 °C ou acide chlorhydrique ou sulfurique dilué) permet la destruction des structures polysaccharides.

Dans la voie biochimique le prétraitement à l'eau chaude est à privilégier.

gier, le traitement à l'acide générant des inhibiteurs d'enzymes, figure 1.10. En effet, la voie biochimique, objet d'intenses travaux de recherche et développement, est un mécanisme d'hydrolyse enzymatique complexe faisant intervenir trois types d'enzymes différentes agissant en synergie [Liu *et al.*, 2009, Percival Zhang *et al.*, 2006, Rabinovich *et al.*, 2002].



**FIGURE 1.10** – Valorisation de la biomasse lignocellulosique par hydrolyse [Laurent *et al.*, 2011]

C'est ainsi que l'hydrolyse des polysaccharides de la cellulose et de l'hémicellulose génère les sucres constituant les chaînes polymères : le glucose dans le cas de la cellulose et le xylose pour l'hémicellulose (figure 1.10). Ces sucres peuvent être valorisés de la même manière que les ressources glucidiques « classiques » (fermentation/distillation ou traitement catalytique).

De façon générale, l'hydrolyse consiste à dépolymériser la biomasse. Par la voie chimique, un traitement à l'acide sulfurique dilué (1%) à différentes températures est appliqué. Aux températures modérées, c'est l'hémicellulose qui est déstructurée, à des températures plus élevées (160-230 °C) la cellulose est convertie en hexoses, [Kumar *et al.*, 2009].

Dans les deux procédés d'hydrolyse de la biomasse, la lignine constitue un sous-produit actuellement valorisé en chaleur dans la plupart des cas (peu rentable). En effet la lignine est difficile à valoriser à cause de son caractère insoluble mais elle présente un potentiel de valorisation important constituant une opportunité à moyen terme. Elle possède une structure aromatique, différentes fonctions, elle est abondante et donc idéale pour la synthèse de produits chimiques, [Azadi *et al.*, 2013], figure 1.11 [Schutyser *et al.*, 2017].

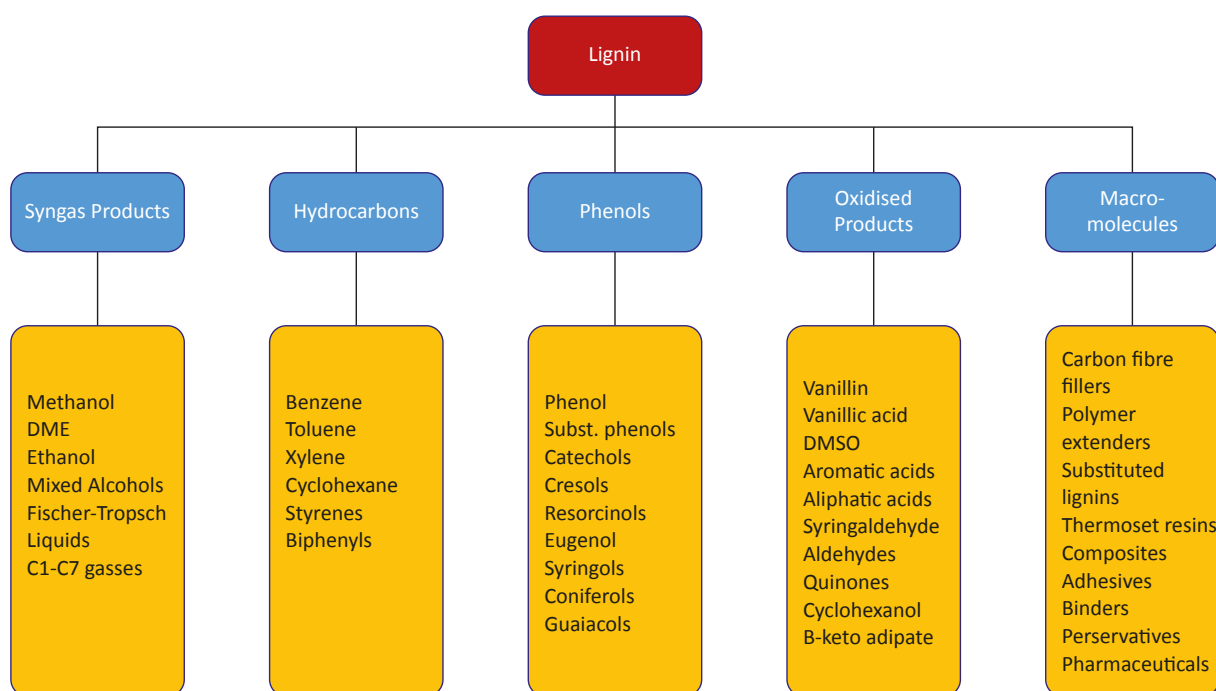


FIGURE 1.11 – Produits potentiels issus de la lignine [Schutyser *et al.*, 2017]

### 1.2.3 Les bioraffineries de la 3<sup>o</sup> génération

La culture algale est caractérisée par un rendement photosynthétique élevé. La mise en pratique est effectuée soit en bassins à ciel ouvert peu coûteux mais soumis à des pollutions microbiennes et à des pertes d'eau par évaporation ou mieux au moyen de photobioréacteurs plus productifs et constitués par des tubes transparents souvent alimentés en eau de mer

(riche en nutriments) et fonctionnant en circuit fermé.

La croissance des algues produit de la matière organique valorisable en biogaz, cependant certaines espèces algales ont un rendement élevé en production de lipides valorisables en biocarburants par transestérification ou en amidon hydrolysable en oses, sources de biocarburants et de bioproduits par fermentation ou conversion catalytique. Par contre à ce jour le bilan économique de la voie algale est largement défavorable et les experts estiment que 10 à 20 années de recherche et développement sont encore nécessaires pour atteindre la maturité de la filière.

### 1.3 Les méthodes de séparation

Quel que soit le type de bioraffinerie mis en œuvre pour transformer la biomasse, les bioproduits obtenus constituent un mélange complexe généralement dilué dont la séparation constitue souvent un défi technologique. Différentes opérations unitaires de génie chimiques permettent la séparation des constituants d'un mélange :

- Distillation.
- Extraction liquide-liquide.
- Séparation membranaire.
- Extraction par fluide supercritique.
- Adsorption/désorption.

Pour chacune de ces opérations unitaires nous rappelons le principe de la séparation, les avantages / inconvénients de la technique et donnons un exemple de dispositif industriel de mise en œuvre.

### 1.3.1 Distillation

La distillation est la méthode de séparation la plus mature en génie chimique. Très utilisée dans de nombreux domaines (notamment dans l'industrie pétrolière), elle est basée sur la notion « d'équilibre liquide–vapeur » : un mélange liquide et sa vapeur en équilibre thermodynamique n'ont généralement pas la même composition, à l'exception des mélanges de composition azéotropique. Dans le cas d'un mélange binaire de constituants  $i$ ,  $j$  cette particularité est quantifiée par volatilité relative définie comme le rapport des coefficients de partage  $K_{i,j}$  :

$$\alpha_{i/j} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j}$$

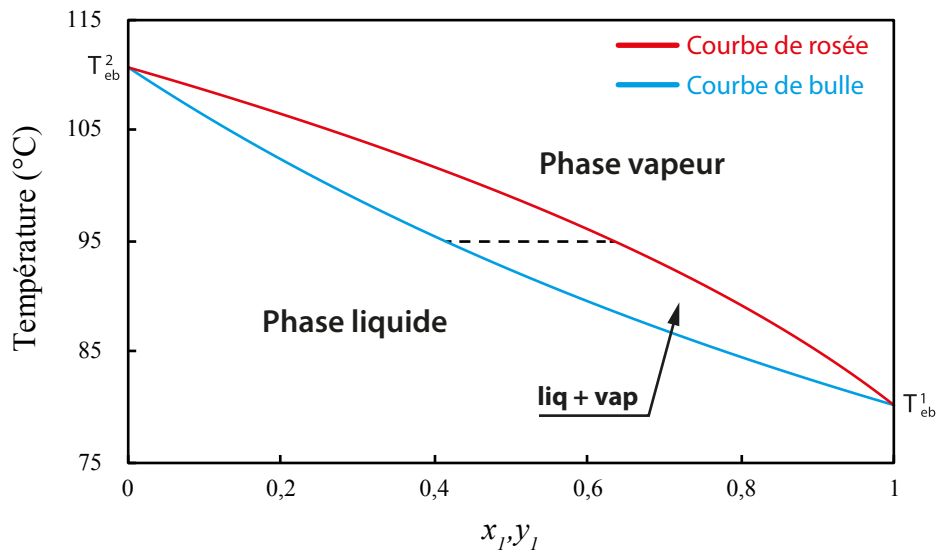
$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide

$y_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase vapeur

La séparation est d'autant plus facile que  $\alpha_{i/j}$  est différent de 1. La figure 1.12 donne un exemple de diagramme isobare d'équilibre liquide–vapeur sans azéotrope.

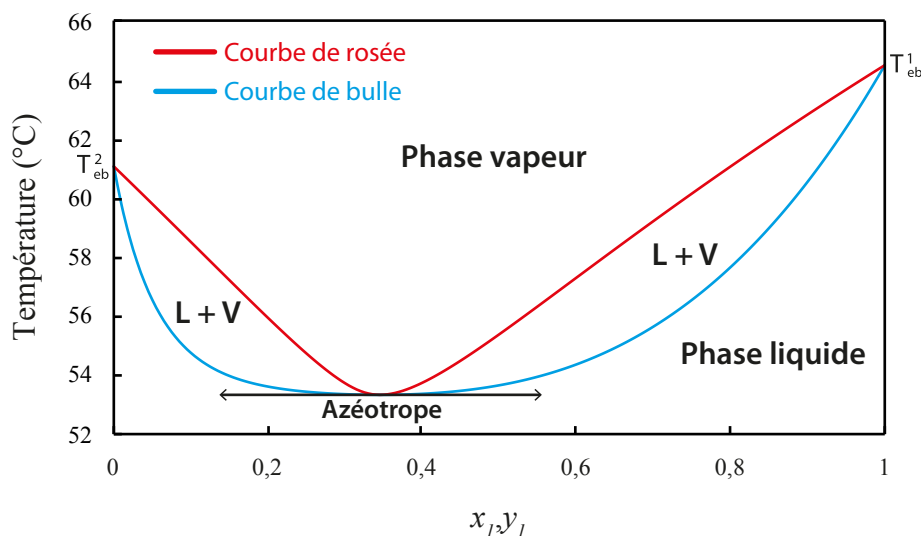
La courbe en bleu est la courbe de bulle et la courbe rouge est celle de rosée.

L'intersection de l'isotherme 95 °C avec les courbes d'ébullition et de rosée donne respectivement la composition du liquide et de la vapeur en équilibre à cette température, ce qui correspond également à un « plateau d'équilibre » dans le cas d'une distillation. On observe que la phase vapeur est « enrichie » en constituant 1 le plus volatil.



**FIGURE 1.12** – Diagramme binaire d'équilibre liquide–vapeur isobare ne présentant pas d'azéotrope

La figure 1.13 représente un diagramme d'équilibre liquide–vapeur avec azéotrope à minimum de température d'ébullition. À la composition azéotrope, le liquide et la vapeur ont la même composition. La volatilité relative est alors égale à l'unité et le mélange n'est pas séparable en ses constituants par distillation. La composition de l'azéotrope varie en fonction de la pression de l'isobare, parfois il peut disparaître pour certaines pressions rendant la séparation possible par distillation.



**FIGURE 1.13** – Diagramme d'équilibre liquide–vapeur isobare avec azéotrope à minimum de température d'ébullition

Dans la pratique la distillation au niveau industriel est réalisée au moyen d'une « colonne à distillation » (parfois appelée colonne à rectification), représentée dans la figure 1.14 sous sa version la plus simple, comportant une succession de « plateaux d'équilibres ». Ces derniers, constitués par exemple de disques perforés, permettent l'établissement des équilibres liquide–vapeur lors du flux ascendant de la vapeur associé au flux descendant du liquide. Sur chacun des plateaux l'équilibre liquide–vapeur est réalisé (avec une certaine efficacité) entraînant un enrichissement progressif du bas vers le haut de la vapeur en constituant le plus volatil (en absence d'azéotrope). Les installations industrielles fonctionnant généralement en continu, la colonne est alimentée en mélange à séparer au niveau d'un plateau intermédiaire. Le chauffage du bouilleur permet d'entretenir l'ébullition tandis que le refroidissement du condenseur condense les vapeurs en tête de colonne et assure un certain recyclage du condensat appelé « reflux ». Un gradient de température décroissant s'établit du bas vers le haut de la colonne. Plusieurs technologies de « plateaux » existent et possèdent des efficacités variables selon les caractéristiques des mélanges à séparer : colonnes à plateaux perforés, à barboteurs, à garnissages . . . . L'efficacité se détermine par le rapport de la variation de la composition d'un plateau à l'autre, sur ce qu'elle aurait dû être à l'équilibre, [Murphree, 1925].

Très souvent la distillation est réalisée à pression atmosphérique. La pression peut être augmentée dans le cas de constituants très volatils ou diminuée dans le cas contraire. La distillation « sous vide » permet d'éviter des températures excessives pouvant induire des dégradations thermiques.

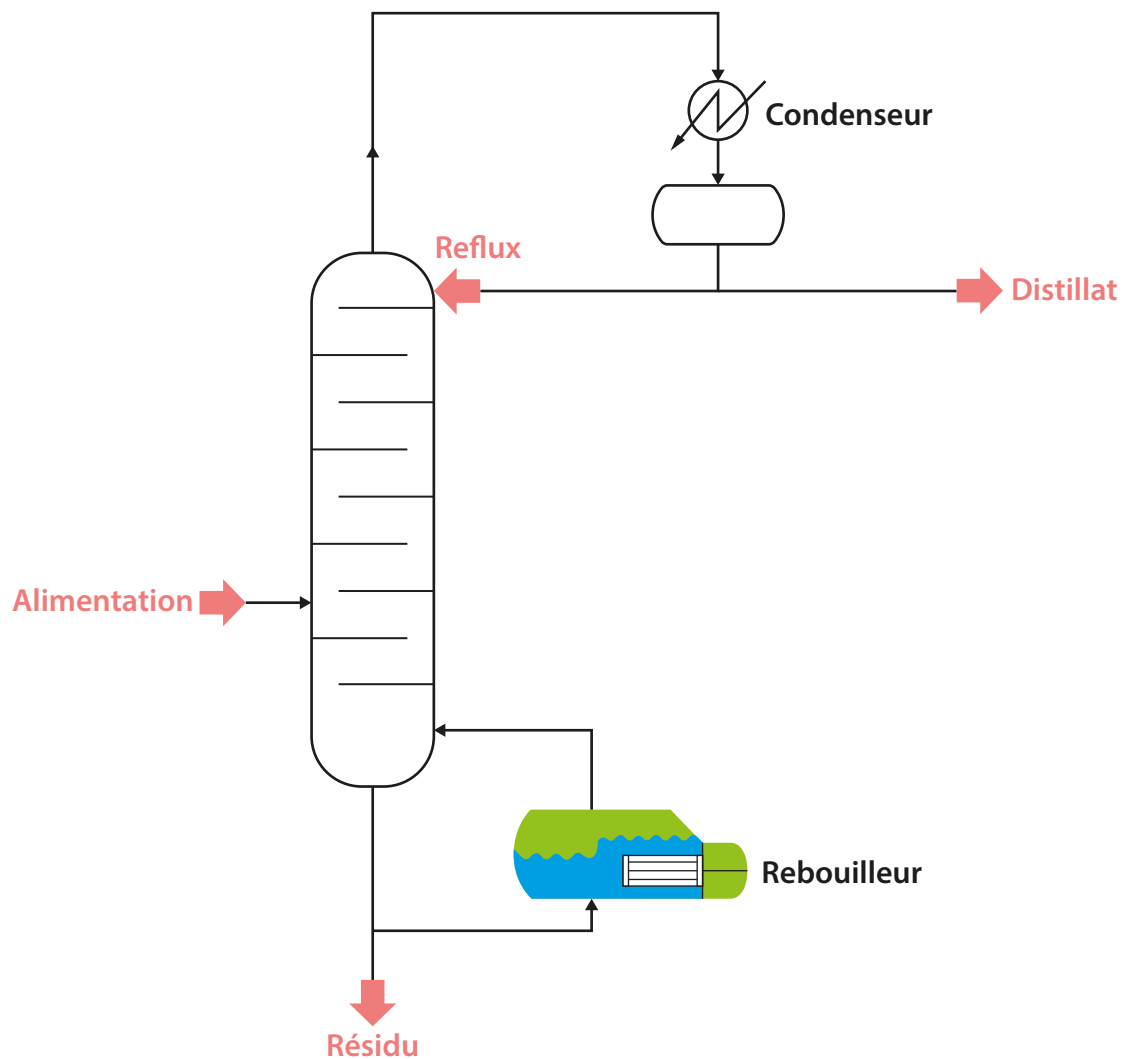


FIGURE 1.14 – Colonne à distiller industrielle sous sa version la plus simple

Un avantage important de la distillation est cette méthode de séparation, très bien maîtrisée depuis des décennies, permet d'atteindre des puretés très élevées. Le principal inconvénient est le coût opératoire important (surtout dans le cas de mélanges riches en eau ou à point d'ébullition élevé) principalement dû à l'énergie mise en jeu au bouilleur et au condenseur.

### 1.3.2 Extraction liquide–liquide

L'extraction liquide–liquide est un procédé de séparation basé sur la différence d'affinité du soluté d'intérêt entre deux phases liquides non miscibles mises en contact intime. Le soluté contenu dans le liquide à extraire

doit avoir une affinité plus grande avec le solvant d'extraction. Le constituant majoritaire de la phase à extraire est désigné « diluant ». Dans le cas le plus simple l'opération est réalisée en laboratoire au moyen d'une « ampoule à décanter » contenant les deux phases liquides et soumise à une agitation énergétique. Après décantation on récupère les deux phases séparées :

- Le solvant enrichi en soluté constitue l'extrait.
- Le mélange appauvri en soluté est désigné raffinat.

Lors de l'équilibre liquide–liquide, le soluté se répartit entre les deux phases en fonction de son affinité pour chacune d'entre elles. Le coefficient de partage  $K_i$  caractérise la capacité d'extraction par un solvant d'un soluté contenu dans un milieu de dilution. Il est défini comme le rapport de la concentration du soluté ( $i$ ) dans la phase extractante (phase I) et de sa concentration dans la phase de dilution (phase II). Son expression est la suivante :

$$K_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad (1.1)$$

$x_i^I$  et  $x_i^{II}$  représentent respectivement la fraction molaire du constituant à extraire dans la phase I (solvant d'extraction) et dans la phase II (milieu de dilution).

Une valeur élevée du coefficient de partage d'un soluté est généralement recherchée puisqu'elle favorisera l'obtention du soluté lors d'une distillation ultérieure de l'extrait.

La sélectivité quant à elle détermine l'aptitude d'une phase extractante à séparer un constituant  $i$  d'un constituant  $j$ , c'est le rapport du coefficient

de partage du constituant  $i$  et du coefficient de partage du constituant  $j$  :

$$S_{i/j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1.2)$$

La sélectivité d'extraction du constituant  $i$  par rapport au milieu de dilution est un paramètre essentiel de l'extraction :

$$S_{i/dil} = \frac{K_i}{K_{dil}}$$

Avec :

$$K_{dil} = \frac{x_{dil}^I}{x_{dil}^{II}}$$

$x_{dil}^I$  et  $x_{dil}^{II}$  représentent respectivement la fraction molaire du diluant dans la phase I (solvant d'extraction) et dans la phase II (milieu de dilution).

Un  $S_{i/dil}$  élevé correspond à une extraction importante du soluté d'intérêt sans pour autant extraire le constituant majoritaire du milieu de dilution (solvant de dilution) d'une manière significative.

Dans les cas les plus simples une extraction liquide–liquide est un système ternaire soluté–solvant–diluant dont un exemple de diagramme de phases est représenté dans la figure 1.15 (comportant un binaire solvant–diluant non miscible, les deux autres binaires étant miscibles).

La courbe noire continue est la courbe conodale qui sépare la zone supérieure de solubilité totale de la zone inférieure des mélanges hétérogènes.

Le point rouge situé sur le côté du triangle soluté–diluant représente le mélange à extraire de composition molaire en soluté égale à 0,2 et de 0,8 en diluant mis en contact avec le solvant pur. Le point rouge « intermédiaire »

représente le mélange hétérogène (mélange à séparer + solvant) dans sa totalité, de composition globale molaire de 0,1 en soluté, 0,4 en diluant et 0,5 en solvant. Cette composition globale dépend des proportions relatives mélange à séparer/solvant.

Les droites en trait continu représentent les droites de partages ou droites conjuguées (tie lines). Leur intersection avec la courbe conodale donne la composition des deux phases à l'équilibre liquide—liquide soit une composition molaire égale à 0,15 en soluté dans l'extrait et de 0,05 en soluté dans le raffinat (dans le cas du mélange à séparer précédemment évoqué).

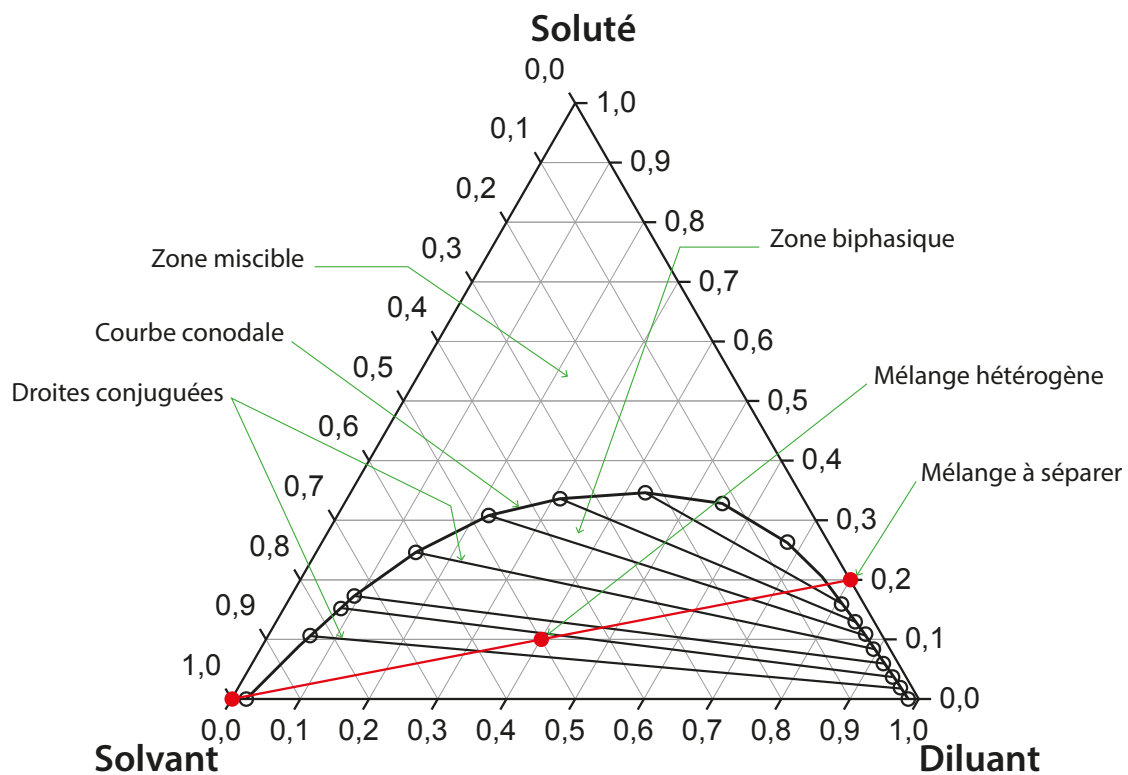
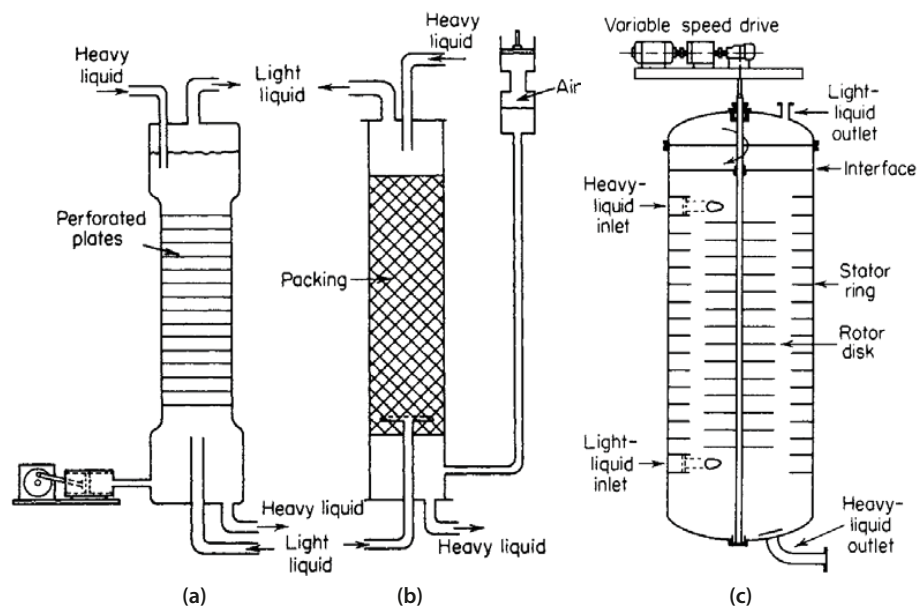


FIGURE 1.15 – Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide Soluté-Solvant-Diluant

Au niveau industriel c'est une méthode séparative du génie chimique bien maîtrisée à ce jour, elle est mise en œuvre au moyen de « contacteurs » semblables, dans le cas les plus simples, aux colonnes à plateau perforé ou à remplissage des colonnes à distiller. La phase la plus dense est introduite en continu en tête de colonne verticale tandis que la phase la moins dense

est injectée en continu dans la partie basse de la colonne. La formation de gouttes de taille réduite dues au passage des liquides dans les trous du plateau perforé de la colonne ou la surface importante du remplissage favorisent les transferts de matières entre phases. Différentes technologies améliorent encore les transferts de matières : colonnes à agitation rotative ou pulsée, colonnes à jets ...figure 1.16



**FIGURE 1.16** – Différentes colonnes d'extraction liquide-liquide : (a) colonne à plateaux perforés, (b) colonne à garnissage, (c) colonne rotative

Les principaux avantages de l'extraction liquide-liquide est que la méthode permet des séparations efficaces avec la mise en œuvre d'unités de taille réduite sans variation de température (ou avec des variations minimales comparé à la distillation).

Le principal inconvénient est que les produits cibles sont obtenus dilués dans le solvant d'extraction et que leur séparation à l'état pur nécessite une étape supplémentaire de distillation dégradant ainsi le bilan énergétique. La figure 1.17 représente d'une manière très simplifiée ce procédé de couplage extraction liquide-liquide/distillation dans le cas du furfural.

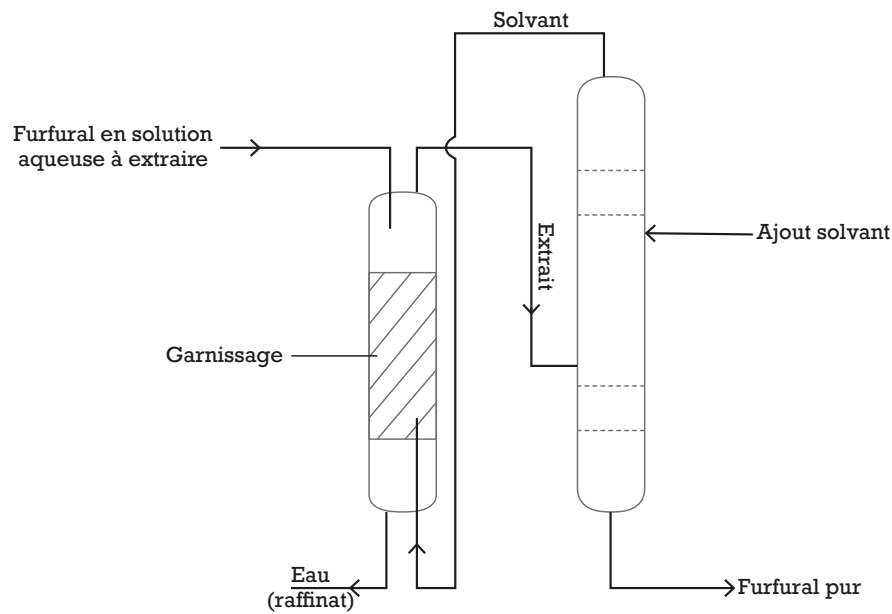


FIGURE 1.17 – Couplage extraction liquide-liquide/distillation dans le cas du furfural

Dans cet exemple, le solvant d'extraction est supposé être moins dense que l'eau et plus volatil que le furfural. Ce dernier est donc obtenu « en queue » de distillation. Un apport en solvant compense les pertes dues à sa solubilité partielle dans l'eau. Les systèmes de chauffage au bouilleur et de condensation en tête de colonne ne sont pas représentés.

### 1.3.3 Séparation membranaire

Nous rappellerons les deux variantes de séparation membranaire les plus utilisées en génie chimique (séparation par membrane « classique » et pervaporation) ainsi qu'une nouvelle méthode récemment publiée (séparation par « membrane vapor extraction », MVE).

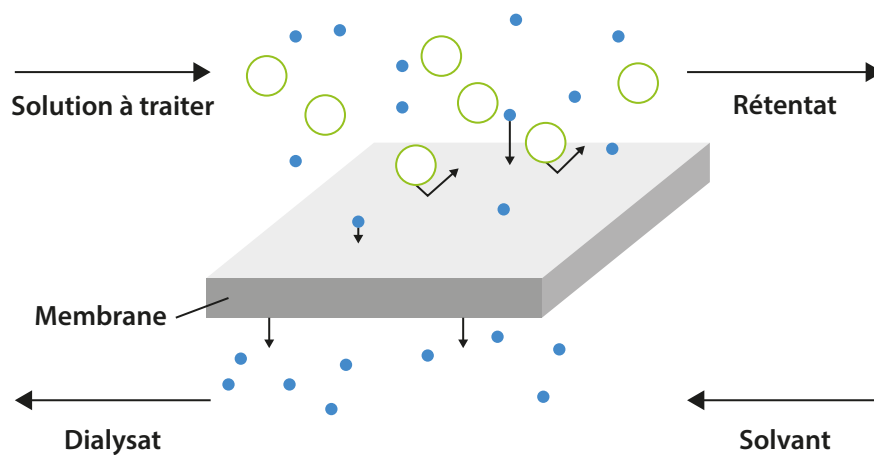
#### 1.3.3.1 Séparation par membrane « classique »

La séparation par membrane est une technique qui a commencé à se développer en génie chimique à partir des années 1950.

Dans cette méthode de séparation une face de la membrane est mise en

contact avec le liquide à traiter, l'autre face est en contact avec un deuxième liquide, (figure 1.18). La porosité de la membrane et/ou ses caractéristiques physico-chimiques (hydrophobie par exemple) favorisent le transfert entre ses deux faces de solutés cibles contenus dans le liquide à traiter.

La « force motrice » de cette séparation peut-être un gradient de pression, de température, de concentration ou d'une manière générale de potentiel chimique. Dans le cas d'espèces chargées il peut s'agir d'un gradient de potentiel.



**FIGURE 1.18** – Principe de la séparation par membrane (deux phases liquides à contre-courant)

La séparation par membrane est basée sur trois mécanismes différents :

- Le tamisage : le transfert se fait selon la taille des espèces à séparer par rapport aux pores de la membrane.
- La sorption-diffusion : le transfert de l'espèce résulte de son affinité pour la membrane et de son aptitude à diffuser à travers cette dernière.
- Le transfert d'ions : le transfert a lieu suite à l'interaction ionique de l'espèce chargée et de la membrane échangeuse d'ions sous l'action d'un champ électrique.

L'existence de ces trois mécanismes fait que la séparation par membrane

comporte un grand nombre de variantes permettant l'applicabilité de la méthode dans des cas très divers.

Les principaux avantages de la séparation par membrane sont :

- La sélectivité
- Le faible niveau de température et de pression
- La faible consommation d'énergie thermique

Les principaux inconvénients sont la fragilité de la membrane et son risque de colmatage.

### 1.3.3.2 Pervaporation

Dans cette technique le soluté d'intérêt diffuse à travers la membrane et se vaporise coté aval de cette dernière qui est maintenu sous vide ou sous balayage de gaz. Le produit traversant la membrane subit donc un changement de phase passant de l'état liquide coté alimentation à l'état vapeur coté perméat. La sélectivité de la séparation est obtenue par la présence sur la face d'entrée d'une couche sélective très mince (1  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) déposée sur une membrane dense afin d'assurer une résistance suffisante au gradient de pression existant entre les deux faces. La membrane est généralement maintenue au voisinage de 100 °C, la chaleur de vaporisation est apportée par la chaleur sensible du liquide à traiter. La figure 1.19 donne un exemple de dispositif de pervaporation [Servel, 2014].

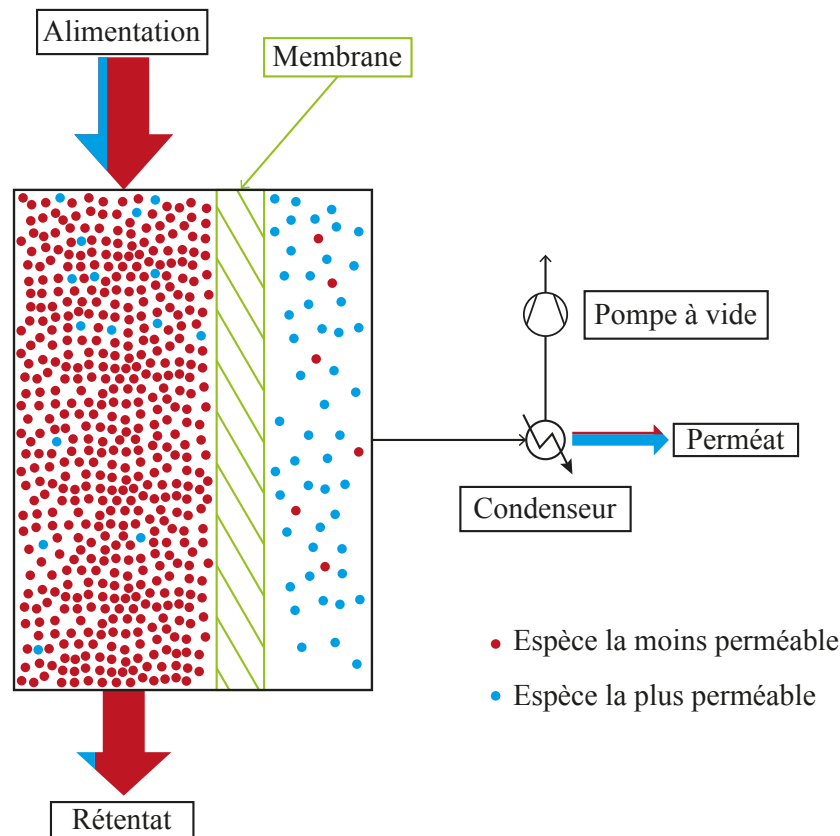


FIGURE 1.19 – Exemple de dispositif de pervaporation [Servel, 2014]

La technique est bien adaptée à la déshydratation de solvants organiques en utilisant une couche sélective hydrophile et à l'extraction de composés organiques en solution aqueuse, dans ce cas la couche sélective est hydrophobe. La volatilité des composés à séparer doit cependant être suffisante afin de ne pas pénaliser le débit d'évaporat. En ajustant la sélectivité de la membrane il est possible de séparer par exemple des aromatiques et des aliphatiques.

Une particularité intéressante est que ce procédé « ignore » les azéotropes, la sélectivité d'adsorption suivie de la vaporisation à travers la membrane donnant une vapeur de composition totalement différente de celle de l'équilibre liquide-vapeur de la solution traitée. La mise en œuvre de la pervaporation en génie chimique est relativement récente bien que la première séparation basée sur son principe (tombée ensuite dans l'oubli) ait été faite

au début des années 1900 [Kahlenberg, 1906].

La première unité industrielle date de 1982 (déshydratation de l'éthanol au Brésil).

Les modules industriels de pervaporation se présentent sous différentes formes : plans, spiralés ou fibres creuses. Leur technologie de réalisation est actuellement bien maîtrisée.

La pervaporation présente de nombreux avantages :

- Sélectivité élevée.
- Besoin énergétique modéré.
- Adaptée au traitement de solution diluées en produit d'intérêt sans limitation due à la présence éventuelle d'azéotropes.
- Conditions de séparation « douce » (faibles températures et pressions).
- Grand respect de l'environnement (pas de rejet, pas d'ajout de produits chimiques, consommation énergétique limitée).

De plus la technique se prête remarquablement à « l'intensification » des procédés de génie chimique consistant à réaliser simultanément plusieurs opérations unitaires, ce qui constitue l'objet de travaux récents [Serval, 2014].

Comme toute technique membranaire les inconvénients sont principalement :

- Le risque de colmatage (particules, microorganismes, protéines ...) pouvant nécessiter des traitements préventifs augmentant le coût opératoire.
- La possibilité d'une durée de vie limitée ou de détérioration par application d'une charge non conforme.

### 1.3.3.3 Membrane vapor extraction (MVE)

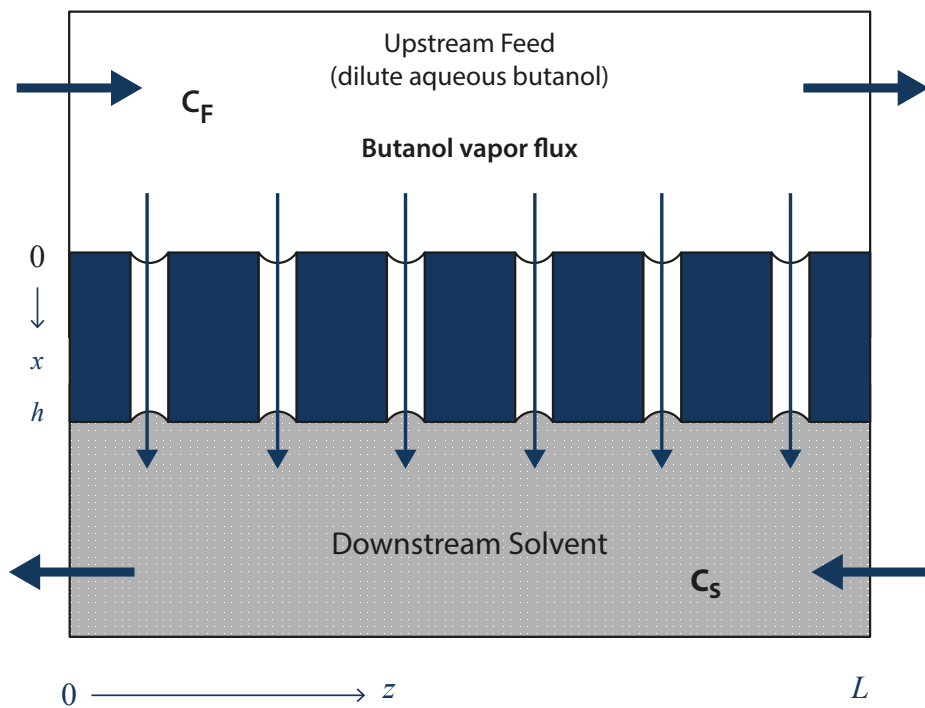
Cette nouvelle méthode de séparation membranaire publiée récemment - sans confirmation expérimentale dans le premier article - par [Liu *et al.*, 2015] consiste à utiliser une membrane « omniphobe » repoussant tout type de liquide polaire ou non polaire (eau, éthanol, huile de silicone, hexadécane...). La membrane est donc à la fois hydrophobe et oléophobe. Cette méthode devrait permettre le transfert d'un composé organique dissout dans une phase aqueuse vers un solvant peu volatil sans gradient de température ou de pression de part et d'autre d'une membrane omniphobe microporeuse isotherme (contrairement à la pervaporation), la force motrice de la séparation étant la différence des potentiels chimiques du soluté entre les deux liquides. Ainsi, d'après les auteurs, le soluté d'intérêt est adsorbé sélectivement sur la face d'entrée (alors que l'eau majoritaire est « repoussée »), se vaporise à l'entrée des pores de la membrane et est transporté à l'état vapeur par diffusion dans ces derniers puis se dissout dans le solvant sur la face de sortie (alors que ce dernier est « repoussé » par la membrane). Les flux transmembranaires de l'eau et du solvant étant minimisés il n'y a pratiquement pas de perte en eau ni en solvant.

D'après les auteurs la méthode devrait être particulièrement bien adaptée pour l'extraction des bioproducts en solution diluée dans une phase aqueuse (jus de fermentation par exemple).

Deux années après sa publication, ce nouveau concept de séparation membranaire a fait l'objet d'une confirmation expérimentale en laboratoire [Chen *et al.*, 2017].

La figure 1.20 donne une vue en coupe de la membrane omniphobe microporeuse utilisée. Elle a une structure composite copolymère acrylique/nylon,

son épaisseur est comprise entre 150 et 200  $\mu\text{m}$ , le diamètre de pore est de 0,2  $\mu\text{m}$ , elle a reçu un traitement de surface de manière à la rendre omniphobe. Cette propriété a été confirmée par mesure goniométrique des angles de contact des gouttes de liquides déposées sur la membrane. Comme les deux liquides présents de part et d'autre de la membrane ne mouillent pas la paroi des capillaires il en résulte des ménisques ayant la courbure indiquée et par conséquent ne peuvent y pénétrer (à moins que l'on applique une pression de l'ordre de 1,65 bar à l'un des liquides).



**FIGURE 1.20** – Vue en coupe de la « omniphobic, microporous membrane » [Chen *et al.*, 2017]

$C_F$  = flux de phase aqueuse,  $C_S$  = flux du solvant d'extraction

La figure 1.21 montre le mini module membranaire réalisé par les auteurs pour effectuer l'étude, l'aire active de la membrane est de 28  $\text{cm}^2$ .

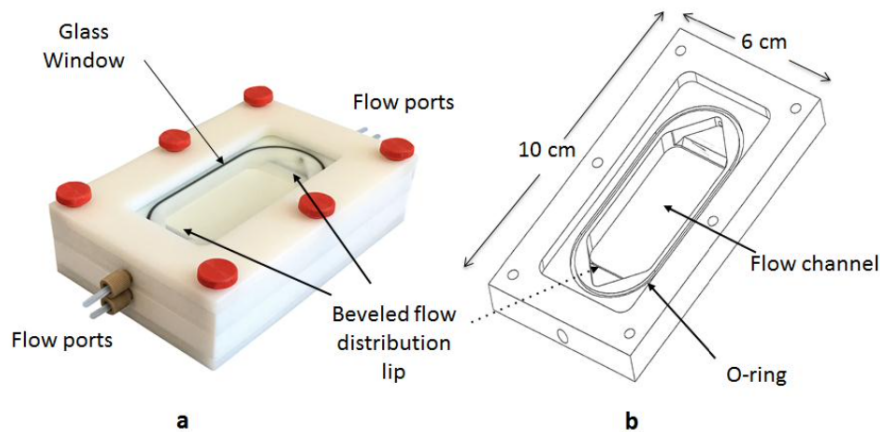


FIGURE 1.21 – Mini module membranaire de test [Chen *et al.*, 2017]

Les fenêtres transparentes permettent de contrôler l'absence de bulles d'air lors du fonctionnement du montage expérimental (figure 1.22) qui est d'une grande simplicité.

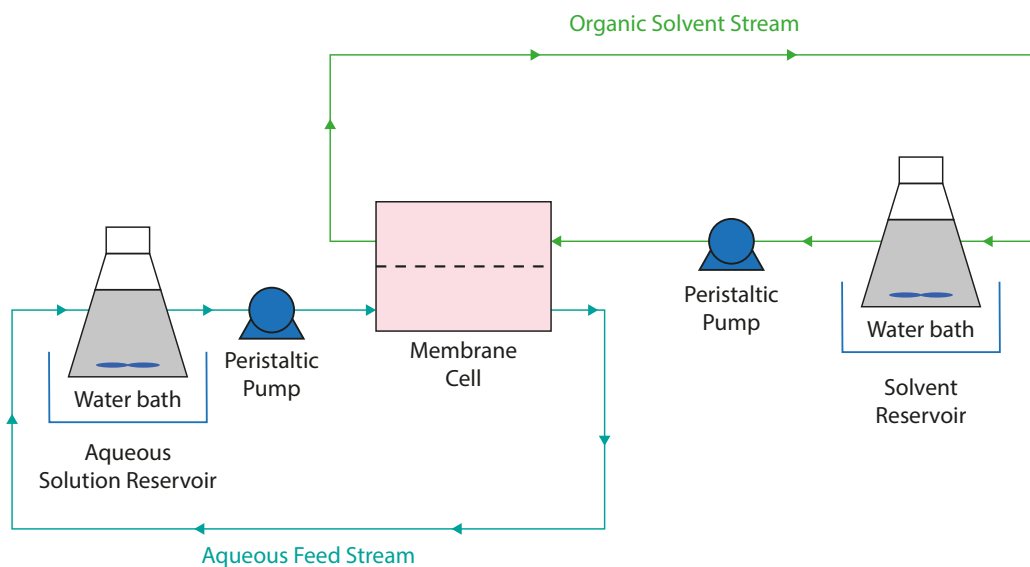


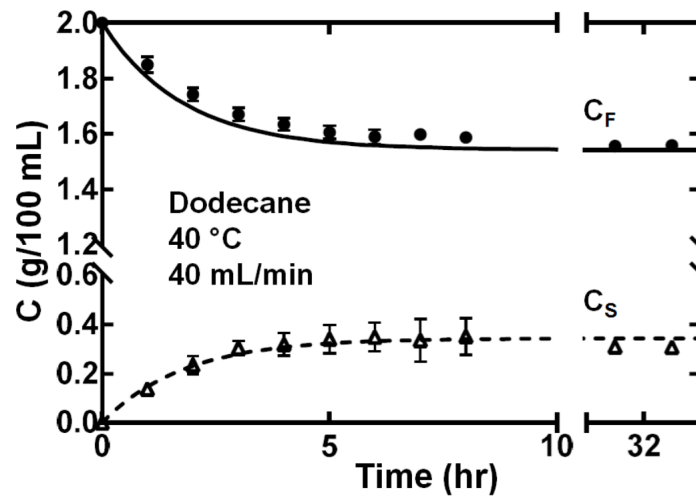
FIGURE 1.22 – Montage expérimental de validation du concept [Chen *et al.*, 2017]

Lors de l'expérimentation deux biosolutés : le 1-butanol et le furfural à 2% en solution aqueuse ont été étudiés. Ces concentrations sont voisines du seuil de tolérance microbienne lors de la fermentation de la biomasse dans le procédé « Acétone-Butanol-Éthanol » et de la concentration en furfural d'une biohuile de pyrolyse lignocellulosique. Deux solvants peu volatils ont

été sélectionnés par les auteurs : le *n*-dodécane et le mésitylène.

Afin de vérifier l'absence d'un flux transmembranaire en phase liquide, le même liquide (eau ou *n*-dodécane ou mésitylène) a été placé dans les deux réservoirs, l'un contenant un colorant. Aucune coloration n'est apparue dans le liquide initialement non coloré après fonctionnement en régime stationnaire de 8 h.

La figure 1.23 montre à titre d'exemple la variation de la concentration en 1-butanol de la solution aqueuse et du solvant lors d'une expérience réalisée à 40 °C. On observe une diminution progressive de la concentration du 1-butanol dans le rétentat associé à son augmentation dans le perméat. Un bon accord a été obtenu entre les données expérimentales et les valeurs prédites à priori par la modélisation (ne comportant aucun paramètre ajustable). Cependant le flux expérimental maximum de soluté transféré par la membrane est environ sept fois plus faible que la valeur prédite. Les auteurs expliquent cet écart par des approximations dans les données d'équilibres de phases utilisées pour le calcul des potentiels chimiques, les dimensions des pores. . .



**FIGURE 1.23** – Variation de la concentration en 1-butanol pour chacune des phases liquides dans une expérience réalisée à 40°C avec un débit de 40 mL/min. Les ronds concernent la phase aqueuse et les triangles le solvant (*n*-dodécane). Les courbes représentent les valeurs prédites par la modélisation [Chen *et al.*, 2017]

D'après les auteurs la MVE est plus performante que l'ultrafiltration et la pervaporation sur plusieurs points :

- Perméat moins contaminé en eau.
- Perte en solvant dans le rétentat plus faible.
- Flux de perméation du soluté supérieur.
- Fonctionnement isotherme avec un faible gradient de pression de part et d'autre de la membrane.
- La même membrane peut être utilisée pour différents solutés et différents solvants.

On retrouve cependant les inconvénients de toute technique de séparation membranaire (risque de colmatage, durée de vie de la membrane possiblement limitée) avec en plus une contrainte concernant la pression appliquée à la phase liquide à extraire : le flux transmembranaire en phase liquide apparaît à partir d'une certaine pression (environ 1 bar relatif) dégradant ainsi le fonctionnement du système.

Ce dernier point peut constituer un facteur limitant pour une future application industrielle de la méthode.

### 1.3.4 Extraction par un fluide supercritique

L'extraction par un fluide supercritique est un procédé d'extraction d'un soluté contenu dans une matrice solide ou liquide en utilisant un solvant à l'état supercritique.

Un corps pur est dit à l'état supercritique si ses conditions de température et de pression sont supérieures à ses valeurs critiques.

Nous nous focaliserons sur l'extraction par le  $\text{CO}_2$  supercritique qui est de loin la technique supercritique la plus répandue. La figure 1.24 donne le diagramme d'état du dioxyde de carbone : ses coordonnées critiques sont relativement modérées (température critique :  $31,1^\circ\text{C}$ , pression critique :  $73,8$  bar). L'extraction supercritique est assez voisine de l'extraction liquide-liquide cependant les pressions opératoires nettement plus élevées, augmentent le coût d'investissement.

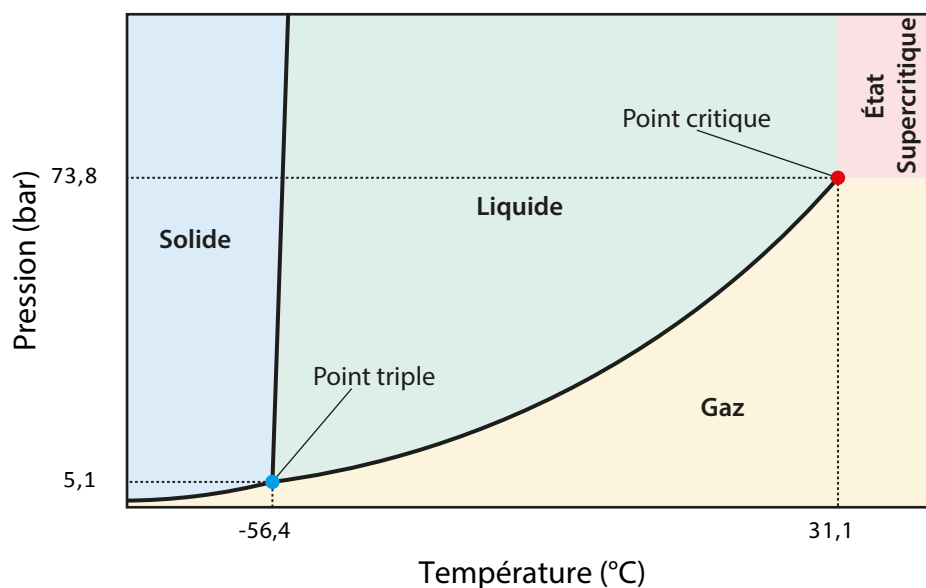


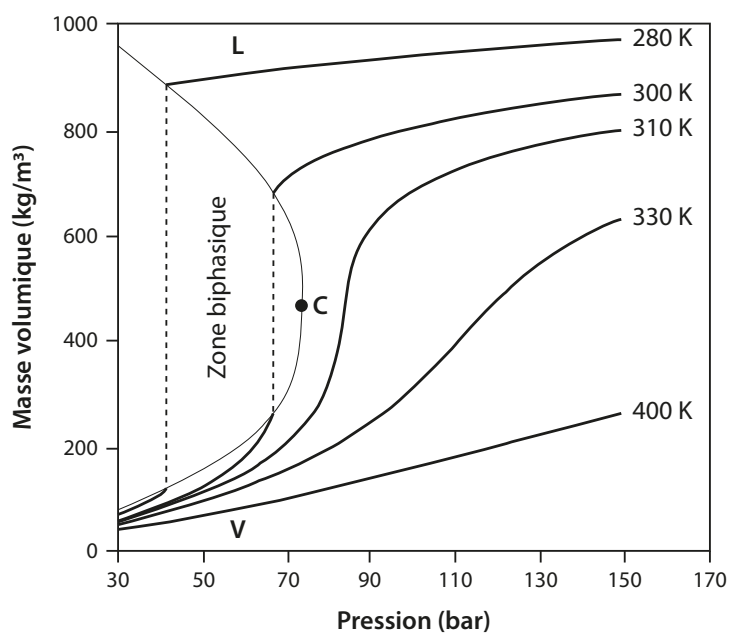
FIGURE 1.24 – Diagramme d'état du dioxyde de carbone

Le tableau 1.2 [McHugh et Krukonis, 2014] permet de comparer les propriétés physiques du CO<sub>2</sub> dans ses différents états : à l'état supercritique sa masse volumique est voisine de celle du liquide, sa viscosité proche de celle de la phase gazeuse et sa diffusibilité très supérieure à celle de sa phase liquide. Il en résulte un pouvoir solvant et une cinétique de dissolution élevée en phase supercritique ce qui rend le CO<sub>2</sub> supercritique particulièrement bien adapté au traitement des matrices solides.

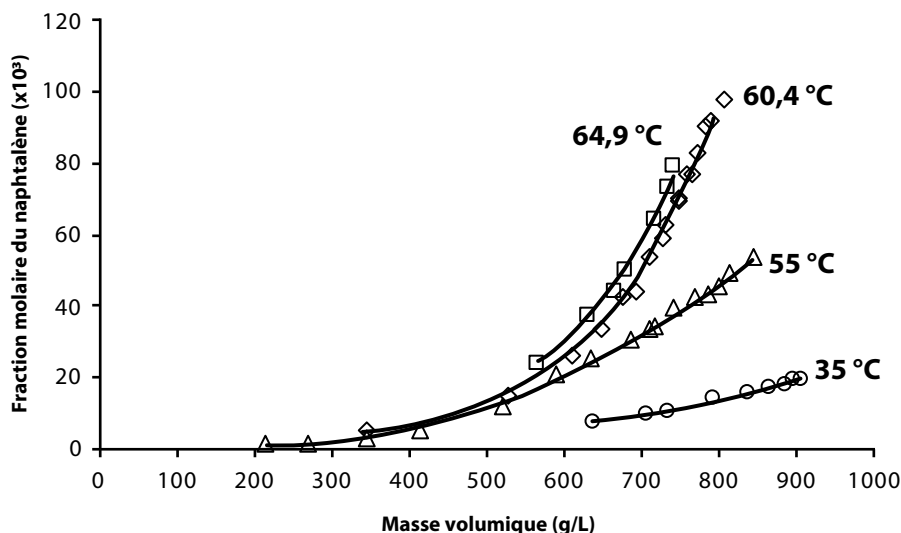
**TABLEAU 1.2** – Propriétés physiques du CO<sub>2</sub> dans ses différents états

Propriétés	Masse Volumique $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Diffusivité $D$ (m <sup>2</sup> /s)	Viscosité $\eta$ (Pa · s)
Gaz (30 °C et 1 atm)	0,6 à 2	(1 à 4) 10 <sup>-5</sup>	(1 à 3) 10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub> supercritique (T <sub>c</sub> et P <sub>c</sub> )	200 à 500	0,7 10 <sup>-7</sup>	(1 à 3) 10 <sup>-5</sup>
Liquide (30 °C et 1 atm)	600 à 1600	(0,2 à 2) 10 <sup>-9</sup>	(0,2 à 3) 10 <sup>-3</sup>

Au voisinage du point critique la masse volumique du CO<sub>2</sub> supercritique croit rapidement avec la pression (figure 1.25 [Brennecke et Eckert, 1989]), il en résulte une augmentation de son pouvoir solvant comme le montre la figure 1.26 ([Brennecke et Eckert, 1989]) relative à la solubilité du naphthalène dans le CO<sub>2</sub> supercritique.



**FIGURE 1.25** – Variation de la masse volumique du  $\text{CO}_2$  en fonction de la température et de la pression [Brennecke et Eckert, 1989]



**FIGURE 1.26** – Variation de la solubilité du naphthalène dans le  $\text{CO}_2$  supercritique en fonction de la température et de la pression [Brennecke et Eckert, 1989]

Les variations du pouvoir solvant du  $\text{CO}_2$  supercritique avec la pression et la température permettent d'optimiser la sélectivité de l'extraction d'un ou plusieurs constituants du mélange traité (solide ou liquide).

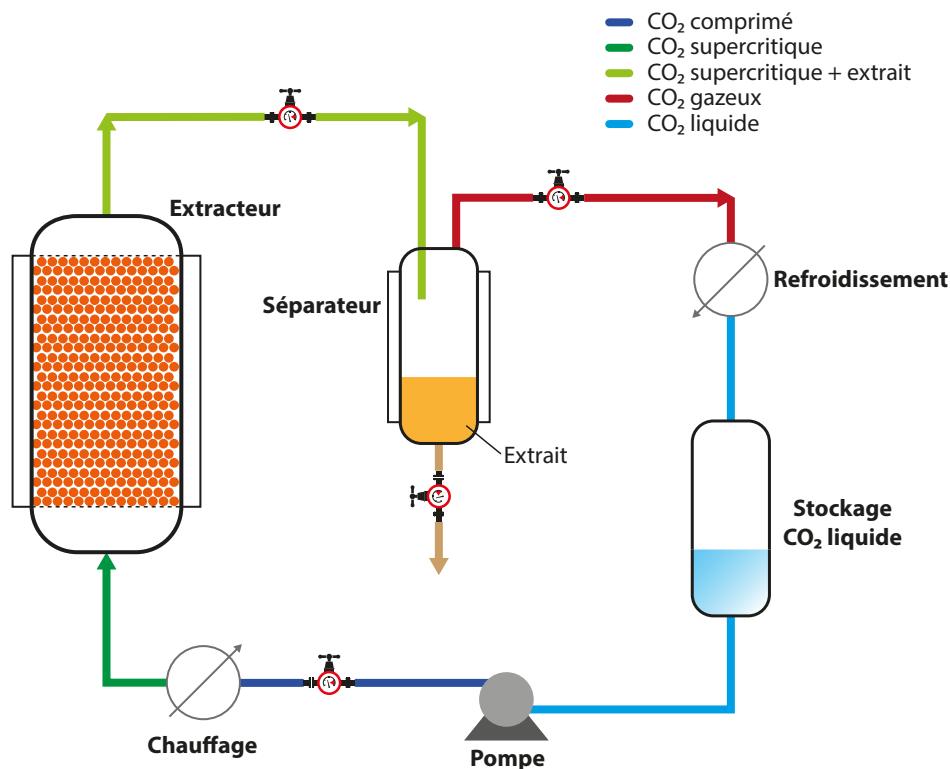
Cependant le  $\text{CO}_2$  supercritique étant apolaire et de faible constante diélectrique, il ne peut dissoudre suffisamment que des composés apolaires

(ou les composés « polarisable » comme les aromatiques). L'ajout d'un co-solvant polaire tel qu'un alcool permet d'étendre ses propriétés solvantes à des composés polaires. On perd cependant une propriété intéressante qui est son inertie chimique.

La pratique de l'extraction supercritique comporte les mêmes étapes que l'extraction liquide-liquide :

- Mise en contact de la matrice à traiter avec le  $\text{CO}_2$  supercritique de manière à favoriser les transferts de matière et la cinétique d'extraction.
- Séparation de la phase supercritique « extrait » du « raffinat » et récupération du ou des solutés par une détente qui entraîne le dépôt de ces derniers.
- Recyclage du solvant par compression du  $\text{CO}_2$  détendu.

La figure 1.27 montre l'enchaînement de ces étapes dans une installation industrielle d'extraction supercritique.



**FIGURE 1.27** – Principe de fonctionnement d'une unité d'extraction par CO<sub>2</sub> supercritique pour des matrices solides

Le CO<sub>2</sub> supercritique utilisé en tant que solvant comporte de nombreux avantages :

- Relativement stable, abondant et disponible dans la nature, ininflammable, inerte, peu onéreux, facile à purifier, à recycler et à éliminer de l'extrait sans contamination résiduelle : c'est un solvant écologique.
- Permet des extractions sélectives par modification de la température et la pression.
- Permet de développer des procédés d'extraction à faible température applicables à des composés thermosensibles.
- Possède un caractère antiviral et antimicrobien.

Néanmoins le coût d'investissement d'une installation industrielle est important suite à la mise en œuvre de pressions élevées. De plus dans le

cas de l'extraction supercritique de liquides une étude préalable d'équilibre de phases doit être effectuée afin de vérifier que les conditions d'extractions correspondent bien à un équilibre liquide–phase supercritique. Des équilibres liquide–liquide peuvent en effet se former.

Les applications de l'extraction par le CO<sub>2</sub> supercritique sont très nombreuses, variées et en plein essor :

- Élimination sélective de la caféine du café et du thé sans extraction des arômes (c'est en général l'application que l'on cite en premier), des constituants « amers » du houblon. . .
- Élimination de composés toxiques : pesticides, fongicides, herbicides. . . contenus dans des extraits naturels, de la nicotine du tabac. . .
- Extraction de parfums, cosmétiques, arômes dans la chimie du végétal, d'acides gras insaturés contenus dans des huiles de poisson. . .
- Développement de technologies de purification dans la préparation de vaccins contre le coronavirus.
- Extraction du cannabis pour usages nutraceutiques ou pharmaceutiques.
- . . .

### 1.3.5 Séparation par adsorption–désorption

L'adsorption est un mécanisme de séparation basé sur la fixation de molécules d'un fluide à l'état liquide ou gazeux à la surface d'un solide (ou d'un liquide).

L'espèce fixée à la surface du solide constitue « l'adsorbat », le solide est qualifié « l'adsorbant ».

L'adsorption se situe à la surface des pores présents dans le solide.

Il existe deux mécanismes d'adsorption :

- La physisorption dans lequel les forces d'interaction molécule–solide sont dites « physiques » (forces de van der Waals) et ont comme origine le déplacement statistique des électrons de valence pouvant induire l'apparition de dipôles instantanés, responsables de l'attraction molécule–solide. L'énergie mise en jeu est faible. Ce mécanisme, aisément réversible, est recherché pour une séparation.
- La chimisorption résultant de l'établissement de liaisons chimiques covalentes ou ioniques molécule–solide. Dans ce cas l'énergie mise en jeu est celle d'une réaction chimique. Ce mécanisme, souvent irréversible, est fondamental dans le domaine de la catalyse chimique.

La corrélation, à une température donnée, entre la quantité adsorbée et la concentration ou la pression partielle de l'adsorbat constitue « l'isotherme d'adsorption ». Certains ont une expression mathématique très simple comme celui dû à Irving Langmuir qui publia la première théorie de l'adsorption sous forme de monocouche [Langmuir, 1918]. D'autres font appel à des techniques de calculs complexes relativement récentes (théorie fonctionnelle de densité, méthode Monte-Carlo).

Il existe trois classes d'adsorbants répertoriées dans le tableau 1.3 avec leurs principales applications. En plus de leurs propriétés physicochimiques les adsorbants sont caractérisés par leur granulométrie, surface spécifique et distribution de taille des pores. Cette variété des caractéristiques des adsorbants permet d'obtenir une adsorption très sélective.

TABLEAU 1.3 – Les différents adsorbants et leurs principales applications

Classe	Exemples	Propriétés	Applications
Adsorbants carbonés	Charbon actif et graphite	Hydrophobes et apolaires	Purification des gaz Régénération des solvants Purification de l'eau industrielle ou alimentaire de composés organiques ou biologiques
Adsorbants oxygénés	Alumine activée, gel de silice et zéolithes	Hydrophiles et apolaire	Séchage des gaz et liquides Fractionnement de gaz et d'hydrocarbures
Adsorbants polymères	Souvent des polymères styréniques réticulés	Fonctions polaires et apolaires dans une matrice polymère	Traitement d'échantillons en analyse physicochimique

Dans l'utilisation industrielle de l'adsorption, l'unité comporte habituellement deux colonnes fonctionnant en parallèle, l'une dans l'étape d'adsorption tandis que l'autre est en cours de désorption.

Le procédé « adsorption par inversion de pression » ou PSA (selon l'acronyme *Pressure Swing Adsorption*) est la technique la plus utilisée pour le traitement des gaz, bien qu'ancienne (presque centenaire). L'adsorbant est soumis à des oscillations contrôlées de la pression.

L'adsorption est réalisée sous pression et la désorption à des pressions plus faibles. La sélectivité est obtenue grâce à la différence des affinités chimiques (adsorbat d'équilibre) ou à la différence des cinétiques d'équilibre (adsorbat cinétique). Les applications de cette méthode sont très nom-

breuses : purification de l'hydrogène et de l'hélium dans les raffineries de pétrole, élimination de  $H_2S$  en hydrodésulfuration, purification de  $NH_3$ , du biogaz. . .

Une des applications les plus récentes est le captage de  $CO_2$  (hauts fourneaux, centrales thermiques, cimenteries. . .), procédé en concurrence avec le captage par les amines.

Dans le cas du traitement de liquides, l'adsorption a de multiples applications : purification de l'eau industrielle ou alimentaire, désalinisation de l'eau de mer, élimination des odeurs, le goût et la couleur des approvisionnements en eau potable, la décoloration des huiles végétales et des sirops de sucre brut. Elle est également utilisée dans les industries chimiques et pharmaceutiques.

Les principaux avantages des séparations par adsorption sont la sélectivité, le taux de récupération élevé de l'adsorbat avec souvent une absence de contamination, la facilité de régénération de l'adsorbant, leur coût d'investissement ainsi que le coût opératoire des installations industrielles basées sur l'adsorption sont généralement modérés. Cependant, dans le cas de mélanges complexes, la sélection de l'adsorbant et l'optimisation de ses conditions de mise en œuvre pour améliorer la sélectivité peut nécessiter d'importants travaux de mise au point.

### **1.3.6 Opérations unitaires de génie chimique adaptées à la séparation des biosolutés**

L'extraction des bioproduits à l'état pur par distillation directe du milieu de production n'est pas rentable économiquement par la suite de leur forte dilution et de la complexité du mélange à traiter. Il en résulte en effet

un coût énergétique élevé de l'opération et la nécessité d'utiliser une colonne de distillation très performante. Une préconcentration préalable est indispensable.

Dans ce but l'extraction liquide–liquide ou la séparation par membrane sont les techniques les plus adaptées. Les bioproduits sont alors obtenus à l'état plus concentré et de plus grande pureté dans un solvant qui sera ensuite éliminé par distillation. Cette méthode a l'avantage de mettre en œuvre des opérations unitaires de génie chimique matures dans des procédés parfaitement maîtrisés à ce jour. L'établissement d'un modèle thermodynamique permettant l'optimisation de ces procédés nécessite la donnée des équilibres de phases liquide–vapeur et/ou liquide–liquide des systèmes mis en jeu. Ce type d'acquisition est couramment effectué par les équipes spécialisées.

Nous écartons les séparations par extraction supercritique ou par adsorption car la mise en œuvre de ces deux méthodes nécessite un nombre important de données expérimentales parfois difficiles à acquérir (équilibres de phases et masses volumiques dans le voisinage de la criticité, équilibre d'adsorption...) et/ou l'utilisation d'appareillage onéreux (extraction supercritique).

## 1.4 Sélection des molécules biosourcées et des solvants d'extraction

Les bioraffineries de première génération ayant atteint leur niveau de maturité, nous nous sommes intéressés à l'extraction de bioproduits issus de bioraffineries de deuxième génération.

Il est intéressant de remarquer que le furfural, considéré comme une « mo-

lécule plateforme » d'avenir pour la production durable d'un grand nombre de composés furaniques, peut être obtenus par les deux modes de traitement de la biomasse lignocellulosique ;

- Par déshydratation catalytique de la xylose résultant de l'hydrolyse de l'hémicellulose (figure 1.10).
- Par pyrolyse, le furfural étant un des composés majoritaires obtenus à une concentration généralement comprises entre 0,5% et 2.5% (tableau 1.1).

Cette remarque nous a conduit à sélectionner le furfural comme premier soluté à considérer.

L'hydrolyse de la matière cellulosique dans les bioraffineries de 2<sup>o</sup> génération produisant des sucres fermentescibles, nous avons vu que d'anciens procédés fermentaires tel que le procédé « ABE » permettant la production du biobutanol font l'objet d'études entreprises dès les années 2000 visant à diminuer le coût de production par la mise au point de méthodes d'extraction des bioproduits économes en énergie. Parmi les dernières études publiées nous pouvons rappeler celles dirigées par J.M. Prausnitz de l'Université de Berkeley ([Liu *et al.*, 2015], [Chen *et al.*, 2017]) avec qui nous avons collaboré afin d'améliorer les données des équilibres de phases nécessaires à la modélisation du procédé « MVE » d'extraction du biobutanol à partir du bouillon de fermentation. Pour cette raison nous avons retenu le 1-biobutanol comme deuxième biosoluté. Le furfural avait été également retenu par les auteurs comme soluté à extraire.

Les études entreprises par J.M. Prausnitz et col. ont sélectionné le *n*-dodécane et le triméthylbenzène comme solvants d'extraction pour les raisons suivante :

- Le *n*-dodécane, molécule non polaire, a été choisi par suite de sa non-toxicité vis-à-vis de la flore bactérienne du bouillon de culture ce qui permet d'effectuer une extraction en continu du milieu de fermentation évitant ainsi au 1-butanol d'atteindre sa concentration de toxicité pour la flore bactérienne.
- Le mésitylène est une molécule polarisable. De ce fait, des interactions moléculaires soluté-solvant plus fortes sont attendues.

Dans nos travaux de thèse nous avons retenu ces deux molécules comme solvants d'extraction auxquelles nous avons ajouté l'octanoate d'éthyle, composé non nocif très utilisé dans l'agroalimentaire et la parfumerie et qui possède une faible polarité.

## Références

- [Algayyim *et al.*, 2018] ALGAYYIM, S. J. M., WANDEL, A. P., YUSAF, T. et HAMAWAND, I. (2018). Production and application of ABE as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:1195–1214.
- [Alonso *et al.*, 2010] ALONSO, D. M., BOND, J. Q. et DUMESIC, J. A. (2010). Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*, 12(9):1493–1513. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [Azadi *et al.*, 2013] AZADI, P., INDERWILDI, O. R., FARNOOD, R. et KING, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin : A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21:506–523.
- [Bassil, 2012] BASSIL, G. (2012). *Gazéification de la biomasse : élimination des goudrons par lavage, étude expérimentale et modélisation*. PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon I.
- [Brennecke et Eckert, 1989] BRENECKE, J. F. et ECKERT, C. A. (1989). Phase equilibria for supercritical fluid process design. *AIChE Journal*, 35(9):1409–1427. Publisher : Wiley Online Library.
- [Charles, 1915] CHARLES, W. (1915). Improvements in the bacterial fermentation of carbohydrates and in bacterial cultures for the same. *GB 191504845A*.
- [Chen *et al.*, 2017] CHEN, J., RAZDAN, N., FIELD, T., LIU, D. E., WOLSKI, P., CAO, X., PRAUSNITZ, J. M. et RADKE, C. J. (2017). Recovery of dilute aqueous butanol by membrane vapor extraction with dodecane or mesitylene. *Journal of Membrane Science*, 528:103–111.
- [Chowdhury *et al.*, 2018] CHOWDHURY, R., GHOSH, S., DEBNATH, B. et MANNA, D. (2018). Indian Agro-wastes for 2G Biorefineries : Strate-

- gic Decision on Conversion Processes. In DE, S., BANDYOPADHYAY, S., ASSADI, M. et MUKHERJEE, D. A., éditeurs : *Sustainable Energy Technology and Policies*, pages 353–373. Springer Singapore, Singapore. Series Title : Green Energy and Technology.
- [De Wild *et al.*, 2011] DE WILD, P., REITH, H. et HEERES, E. (2011). Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*, 2(2):185–208. Publisher : Taylor & Francis \_eprint : <https://doi.org/10.4155/bfs.10.88>.
- [Déniel, 2016] DÉNIEL, M. (2016). *Etude de la production de bio-huile par liquéfaction hydrothermale de résidus agroalimentaires et de leurs molécules modèles*. PhD Thesis, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux.
- [El Hage, 2010] EL HAGE, R. (2010). *Prétraitement du miscanthus x giganteus : vers une valorisation optimale de la biomasse lignocellulosique*. PhD Thesis, Nancy 1.
- [ethanol production in major countries, 2022] ethanol production in major COUNTRIES, F. (2022). Fuel ethanol production in major countries.
- [Fengel et Wegener, 2011] FENGEL, D. et WEGENER, G. (2011). *Wood : chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter.
- [Gauthier, 2013] GAUTHIER, G. (2013). *Synthèse de biocarburants de deuxième génération : étude de la pyrolyse à haute température de particules de bois centimétriques*. PhD Thesis, Ecole des Mines d’Albi-Carmaux.
- [Kahlenberg, 1906] KAHLENBERG, L. (1906). On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis. *The Journal of Physical Chemistry*, 10(3):141–209. Publisher : ACS Publications.

- [Kumar *et al.*, 2009] KUMAR, P., BARRETT, D. M., DELWICHE, M. J. et STROEVE, P. (2009). Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(8):3713–3729. Publisher : American Chemical Society.
- [Langmuir, 1918] LANGMUIR, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361–1403. Publisher : ACS Publications.
- [Laurent *et al.*, 2011] LAURENT, P., ROIZ, J., WERTZ, J.-L., RICHEL, A. et PAQUOT, M. (2011). Le bioraffinage, une alternative prometteuse à la pétrochimie. *BASE*.
- [Li *et al.*, 2019] LI, Y., TANG, W., CHEN, Y., LIU, J. et LEE, C.-f. F. (2019). Potential of acetone-butanol-ethanol (ABE) as a biofuel. *Fuel*, 242:673–686.
- [Liu *et al.*, 2015] LIU, D. E., CERRETANI, C., TELLEZ, R., SCHEER, A. P., SCIAMANNA, S., BRYAN, P. F., RADKE, C. J. et PRAUSNITZ, J. M. (2015). Analysis of countercurrent membrane vapor extraction of a dilute aqueous biosolute. *AIChE Journal*, 61(9):2795–2809. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.14892>.
- [Liu *et al.*, 2005] LIU, F., LIU, L. et FENG, X. (2005). Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 42(3):273–282.
- [Liu *et al.*, 2009] LIU, H., FU, S., ZHU, J. Y., LI, H. et ZHAN, H. (2009). Visualization of enzymatic hydrolysis of cellulose using AFM phase imaging. *Enzyme and Microbial Technology*, 45(4):274–281.

- [McHugh et Krukonis, 2014] MCHUGH, M. A. et KRUKONIS, V. J. (2014). *Supercritical fluid extraction : principles and practice*. Elsevier.
- [Moisan et Chêne, 2016] MOISAN, F. et CHÊNE, A. (2016). Soutenir le développement des produits biosourcés. *ADEME*, 47.
- [Murphree, 1925] MURPHREE, E. V. (1925). Rectifying Column Calculations. *Industrial & Engineering Chemistry*, 17(7):747–750. Publisher : American Chemical Society.
- [Männistö, 2018] MÄNNISTÖ, M. (2018). *Phase equilibria of aqueous bio-component mixtures with different solvents for the design of a liquid-liquid extraction unit*. Aalto University. Accepted : 2018-12-18T10 :03 :20Z ISSN : 1799-4942 (electronic).
- [Percival Zhang *et al.*, 2006] PERCIVAL ZHANG, Y. H., HIMMEL, M. E. et MIELENZ, J. R. (2006). Outlook for cellulase improvement : Screening and selection strategies. *Biotechnology Advances*, 24(5):452–481.
- [Rabinovich *et al.*, 2002] RABINOVICH, M. L., MELNICK, M. S. et BOLOBOVA, A. V. (2002). The Structure and Mechanism of Action of Cellulolytic Enzymes. *Biochemistry (Moscow)*, 67(8):850–871.
- [Rozicka *et al.*, 2014] ROZICKA, A., NIEMISTÖ, J., KEISKI, R. L. et KUJAWSKI, W. (2014). Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. *Journal of Membrane Science*, 453:108–118.
- [Schardinger, 1905] SCHARDINGER, F. (1905). Bacillus macerans, ein Aceton bildender Rottebacillus. *Zbl Bakteriol Parasitenkd Infektionskr Hyg Abt II*, 14:772–781.

- [Schutyser *et al.*, 2017] SCHUTYSER, W., RENDERS, T., Van den BOSSCHE, G., Van den BOSCH, S., KOELEWIJN, S.-F., ENNAERT, T. et SELS, B. F. (2017). Catalysis in Lignocellulosic Biorefineries : The Case of Lignin Conversion. *In Nanotechnology in Catalysis*, pages 537–584. John Wiley & Sons, Ltd. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527699827.ch23>.
- [Serval, 2014] SERVEL, C. (2014). Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation.
- [Setlhaku *et al.*, 2013] SETLHAKU, M., HEITMANN, S., GÓRAK, A. et WICHMANN, R. (2013). Investigation of gas stripping and pervaporation for improved feasibility of two-stage butanol production process. *Bioresource Technology*, 136:102–108.
- [Zakzeski *et al.*, 2010] ZAKZESKI, J., BRUIJNINCX, P. C. A., JONGERIUS, A. L. et WECKHUYSEN, B. M. (2010). The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Reviews*, 110(6):3552–3599.

# 2

## Appareils d'étude des équilibres de phases – Techniques analytiques

---

## 2.1 Introduction

Le « calage » d'un modèle thermodynamique permettant l'optimisation de tout procédé d'extraction ou de purification des composés d'un mélange nécessite des données d'équilibres de phases binaires des systèmes mis en jeu soit dans le cas présent des données d'équilibres liquide–vapeur pour les systèmes miscibles et liquide–liquide pour les non miscibles.

Ayant sélectionné le furfural et le 1-butanol comme biocomposé à extraire d'une phase aqueuse au moyen de solvants tels que le *n*-dodécane, mésitylène ou octanoate d'éthyle, les binaires suivants sont à considérer pour l'établissement du modèle thermodynamique :

- Binaires liquide–vapeur :

- ✓ *n*-dodécane+ 1-butanol
- ✓ Mésitylène+ 1-butanol
- ✓ 1-butanol + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + mésitylène

- Binaires liquide–liquide :

- ✓ Eau + mésitylène
- ✓ Eau + furfural
- ✓ Eau + octanoate d'éthyle
- ✓ *n*-dodécane + furfural
- ✓ Eau + 1-butanol
- ✓ Eau + *n*-dodécane

En ce qui concerne les équilibres liquide–vapeur une seule donnée bibliographique existe à une température pour le binaire *n*-dodécane + 1-butanol [Belabbaci *et al.*, 2012], ce qui nous a conduit à effectuer l'étude expérimentale des cinq binaires à différentes températures généralement comprises entre l'ambiante et 90 °C.

Dans le cas des binaires liquide–liquide seuls les systèmes eau + 1-butanol et eau + *n*-dodécane sont bien documentés dans la bibliographie [Stephenson et Stuart, 1986, Mokbel *et al.*, 2016].

En conséquence nous avons étudié les quatre autres systèmes (au moins à trois températures comprises entre 10 °C et 60 °C) par suite de manque de données (cas du binaire *n*-dodécane + furfural) ou du domaine de température publié restreint.

L'extraction d'un biosoluté est faite par la réalisation de l'équilibre liquide–liquide ternaire biosoluté–eau–solvant d'extraction, ainsi dans le cas présent les ternaires suivant sont à considérer :

- Ternaires Liquide–liquide :

- ✓ 1-butanol + eau + *n*-dodécane
- ✓ 1-butanol + eau + mésitylène
- ✓ 1-butanol + eau + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + eau + *n*-dodécane
- ✓ Furfural + eau + mésitylène
- ✓ Furfural + eau + octanoate d'éthyle

Aucune donnée bibliographique n'existe dans le cas des ternaires comportant l'octanoate d'éthyle en tant que solvant.

Le ternaire 1-butanol + eau + *n*-dodécane a été étudié par Chen et al. [Chen *et al.*, 2017] ainsi que par Balasubramonian [Balasubramonian *et al.*, 2014].

De même le ternaire 1-butanol + eau + mésitylène a été étudié par Chen et al. [Chen *et al.*, 2017] ainsi par Letcher et Siswana, [Letcher et Siswana, 1992].

Enfin le ternaire furfural + eau + *n*-dodécane n'a été étudié que par Chen et al. [Chen *et al.*, 2017].

L'extrême dispersion des données entre les différents auteurs ou l'absence de données nous a conduit à étudier ces six ternaires à trois températures : 10, 30 et 60 °C.

Dans le présent chapitre nous présentons tout d'abord les appareils utilisés pour réaliser l'étude de ces équilibres de phases binaires et ternaire ainsi que les protocoles expérimentaux correspondants. Ensuite nous décrivons les nombreuses méthodologies analytiques mises au point pour l'analyse des phase en équilibre pour chacun des équilibres étudiés.

## 2.2 Étude des équilibres liquide-vapeur

### 2.2.1 Description du dispositif statique et protocole expérimental

#### 2.2.1.1 Description du dispositif statique

L'étude expérimentale des équilibres liquide-vapeur a été réalisée au moyen d'un appareil statique présent au laboratoire.

L'appareil représenté en Figure 2.1 est constitué d'une partie mesure et du système de dégazage. L'élimination des gaz dissous dans le liquide est une étape cruciale pour toute mesure de pression de vapeur représentative d'un échantillon. L'appareil permet l'étude isotherme des équilibres liquide-vapeur de corps purs ou de mélanges ainsi que la détermination des pressions de sublimation de corps purs.

Avant toute mesure un vide poussé est établi dans l'intégralité de l'appareil, y compris le système de dégazage, au moyen d'un groupe de pompage comportant une pompe à diffusion d'huile placée en série avec une pompe à palettes. Afin de protéger le système de pompage et d'éviter tout risque de contamination des canalisations et de la partie « référence » du capteur de pression MKS par des vapeurs d'huile émises par les pompes, deux pièges à azote liquide sont placés en sortie du groupe de pompage. En fonctionnement normal la pression résiduelle mesurée au point de liaison pompe à diffusion-pièges à azote liquide se stabilise vers  $10^{-4}$  Pa. L'ensemble de l'appareil (capteur de pression MKS, vannes  $V_i$  et canalisations) est placé dans une enceinte thermorégulée munie d'une turbine.

Dans le but d'éviter les risques de condensation des vapeurs, l'enceinte est

maintenue à une température constante supérieure à celle de la cellule de mesure (généralement entre 100 °C et 200 °C).

### 2.2.1.2 Dégazage de l'échantillon

L'échantillon (environ 60 mL) est préparé par pesée au moyen de l'ampoule **A**.

Il est ensuite transféré dans le récipient de dégazage **C** par l'ouverture de la vanne V9, la vanne V10 étant fermée. Cette ampoule est portée à ébullition grâce à une cartouche chauffante placée sur la partie métallique de la soudure verre-métal **D**. L'ouverture automatique intermittente et temporisée de l'électrovanne V8 permet l'évacuation de l'air issu du dégazage et des produits volatils éventuellement présents dans le liquide étudié. Le réfrigérant **B** connecté à l'ampoule de dégazage condense les vapeurs du mélange en ébullition et limite l'évolution de sa composition. Dans le cas d'un mélange de constituants de volatilité très différente la composition est contrôlée par analyse en fin de mesure.

### 2.2.1.3 Mesure de la pression de vapeur de l'échantillon

Après dégazage puis refroidissement à température ambiante, l'ouverture de la vanne V10 introduit le mélange dégazé à l'intérieur de la cellule d'équilibre **F** se trouvant à température ambiante. Le bain thermorégulé **E** et l'agitation magnétique **G** sont mis en service puis la cellule est entièrement plongée dans ce dernier grâce à un élévateur supportant le bain thermostaté.

La température à l'intérieur de la cellule est mesurée par un thermocouple cuivre-constantan **H** dont la soudure froide est placée dans de la glace fondante. Le thermocouple a été calibré par comparaison avec un thermomètre

à résistance de platine de  $25 \Omega$  connecté à un pont de Mueller modèle G2 permettant une mesure à  $10^{-4} \Omega$  près ce qui correspond à une incertitude théorique du système d'étalonnage de  $\pm 0,001 \text{ K}$  dans l'échelle internationale de température ITS 90. Cependant les fluctuations thermiques du bain thermostaté, amorties par la cellule, limitent l'incertitude à  $\pm 0,02 \text{ K}$ .

La mesure de la pression de vapeur est réalisée en transférant la vapeur au capteur différentiel MKS, par l'ouverture de la vanne V2 (les vannes V3 et V4 étant fermées). Une fois la mesure terminée, la vanne V2 est à nouveau fermée, puis le capteur de pression est purgé en ouvrant les vannes V4 et V3.

Afin d'avoir une mesure précise de la pression de vapeur dans un large domaine, l'appareil est équipé d'un deuxième capteur de pression : un capteur de pression absolue de marque Keller.

le capteur MKS mesure la pression différentielle entre le coté mesure ( $P_m$ ) et le coté référence ( $P_r$ ) dans le domaine  $1 \leq P(\text{Pa}) \leq 1300$ .

La pression de vapeur  $P$  est alors donnée par la relation suivante :

$$P = (P_m - P_r)_{MKS} \quad (2.1)$$

La vapeur du système étudié est envoyée côté mesure du capteur ( $P_m$ ) tandis qu'un vide poussé est appliqué côté référence ( $P_r$ ) par le biais du système de pompage décrit précédemment. ( $P_r$ ), de l'ordre de  $10^{-4} \text{ Pa}$ , est négligeable par rapport à  $P_m$  ( $P_m \geq 1 \text{ Pa}$ ).

Pour des pressions supérieures à  $1300 \text{ Pa}$ , une pression de gaz inerte, mesurée par le capteur Keller, est appliquée coté « référence » du capteur MKS.

La pression de vapeur est dans ce cas donnée par la relation :

$$P = P_{MKS} + P_{Keller} \quad (2.2)$$

Les pressions de vapeur sont généralement mesurées par températures croissantes par pas de 10 °C dans le domaine d'intérêt. Une mesure dure environ 30 min temps de stabilisation thermique compris.

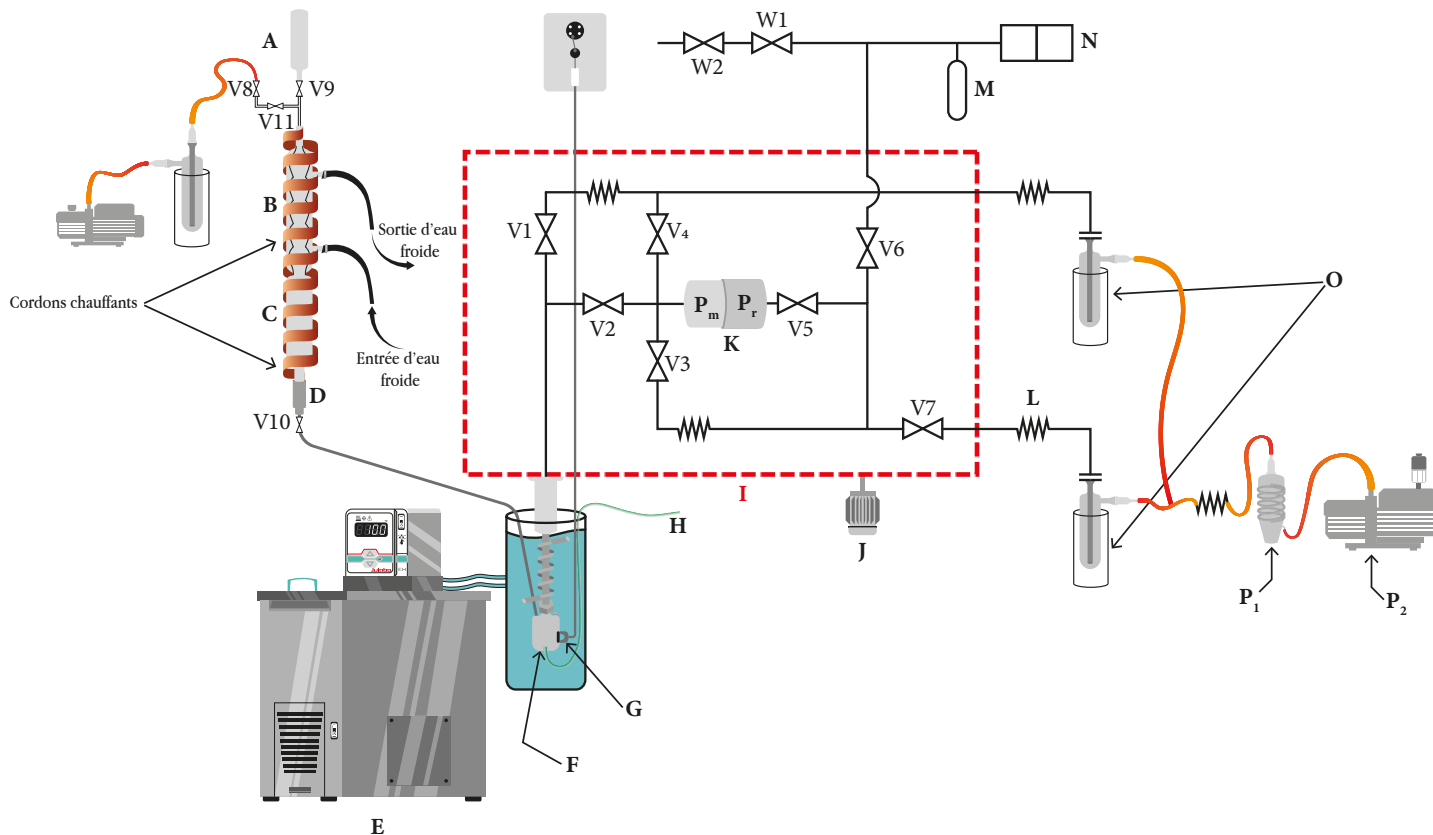
### 2.2.2 Incertitudes des mesures des pressions de vapeur

L'appareil permet de mesurer les pressions de vapeur ou de sublimation dans le domaine suivant :

$$-30 \leq t^{\circ}\text{C} \leq 190$$

$$1 \text{ Pa} \leq P^{\text{sat, sub}} \leq 300 \text{ kPa}$$

Grandeur	Domaine de mesure	Incertitude
Température	$-30 \leq t(^{\circ}\text{C}) \leq 190$	$\pm 0,02^{\circ}\text{C}$
	$1 \leq P^{\text{s}}(\text{Pa}) \leq 700$	5%
Pression	$700 \leq P^{\text{s}}(\text{Pa}) \leq 1300$	1%
	$1300 \leq P^{\text{s}}(\text{Pa}) \leq 4 \cdot 10^4$	0,3%
	$3 \cdot 10^4 \leq P^{\text{s}}(\text{Pa}) \leq 3 \cdot 10^5$	0,2%



**FIGURE 2.1** – Dispositif expérimental utilisé pour les mesures des pressions de vapeur ou de sublimation

**A.** Ampoule de préparation; **B.** Réfrigérant; **C.** Ampoule de dégazage; **D.** Soudure verre-métal; **E.** Bain thermostaté; **F.** Cellule en acier inoxydable; **G.** Agitateur magnétique; **H.** Thermocouple cuivre-constantan; **I.** Boîte thermorégulée; **J.** Turbine; **K.** Capteur de pression différentielle (MKS modèle 616 A gamme 10 mmHg couplé au conditionneur 670B) avec  $P_m$  côté mesure et  $P_r$  côté référence; **L.** Soufflet inox; **M.** Réserve de 500 cm<sup>3</sup> en inox; **N.** Capteur de pression absolue Keller PAA 35 X HTC (gamme 3 bar, couplé à la carte d'acquisition K-114); **O.** Piège à azote liquide; **P<sub>1</sub>.** Pompe à diffusion d'huile; **P<sub>2</sub>.** Pompe à vide à palettes; **V1-7.** Vannes à soufflet haut vide, haute température Swagelok type SS-4BW-TW soudées à des brides à couteaux ultravide avec joints en cuivre; **V8.** Électrovanne; **V9.** Vanne double bague à boisseau sphérique Swagelok type SS-44S10MM; **V10.** Vanne à raccords VCR Swagelok type SS-4BW-V51; **W1 et V11.** Vanne double bague à boisseau

sphérique Swagelok SS-42GS4 ; **W2**. Vanne double bague à aiguille Swagelok SS-SS4

## 2.3 Étude des équilibres liquide–liquide

Les équilibres liquide–liquide sont classiquement étudiés par une méthode statique, appelée encore « méthode batch », dans laquelle les deux phases sont mises en présence dans une enceinte thermostatée équipée d'une agitation.

Pour les solubilités très faibles, fraction molaire inférieure à  $10^{-4}$ , il est nécessaire d'utiliser une méthode dynamique qui permet une pré-concentration des analytes. Cette technique permet des déterminations de solubilités exprimées en fraction molaire, pouvant aller jusqu'à  $10^{-10}$ . Dans notre cas, nous avons utilisé les 2 méthodes.

### 2.3.1 Dispositif statique d'équilibre liquide–liquide

Le dispositif expérimental représenté sur la Figure 2.2 permet de réaliser les équilibres liquide–liquide « statique » à pression ambiante. La cellule d'un volume de 250 mL munie d'une double enveloppe est parcourue par le liquide issu du bain thermostaté. Elle est équipée de deux lignes d'échantillonnage, l'une pour la phase aqueuse et l'autre pour la phase organique. Il s'agit de tubes capillaires permettant de limiter les volumes morts et les phénomènes d'adsorption sur les parois. De plus, pour prévenir tout risque de démixtion lors de l'échantillonnage (dû à la variation de la solubilité des solutés en fonction de la température) et de manière à empêcher tout phénomène de condensation (températures d'équilibre 30 °C et 60 °C), les lignes d'échantillonnage et le haut de la cellule sont chauffés. L'agitation est assurée par un barreau aimanté.

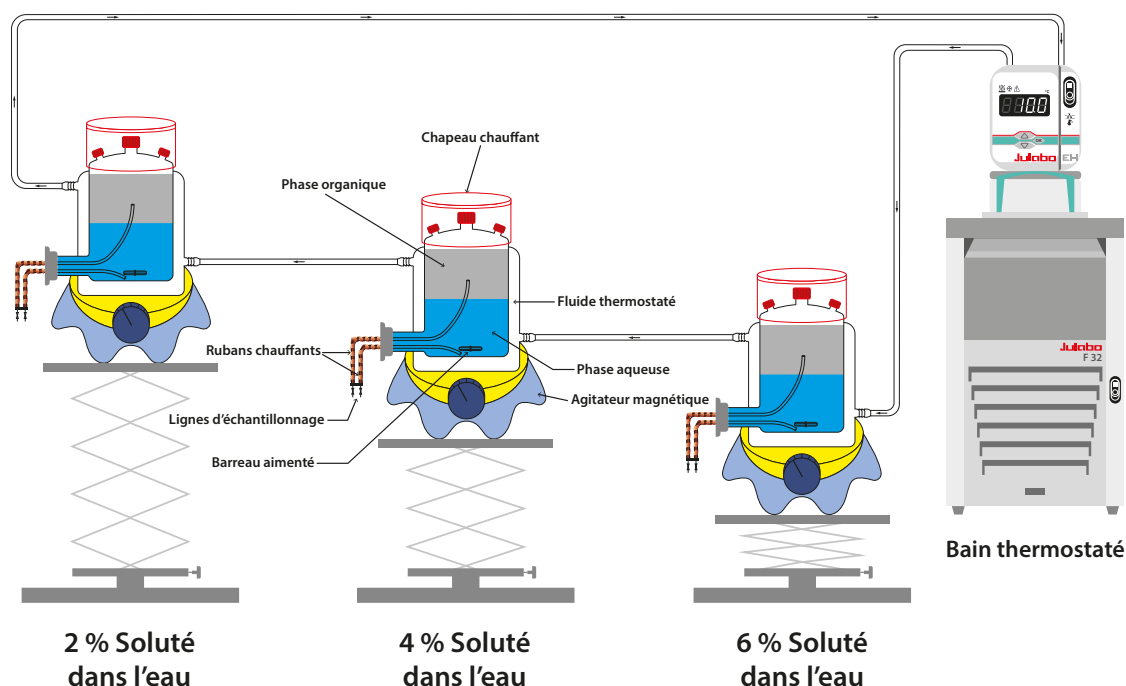


FIGURE 2.2 – Dispositif expérimental « en batch » utilisé pour l'étude des équilibres liquide-liquide

### 2.3.1.1 Mise en équilibre des phases - Protocole expérimental

Un volume d'environ 120 mL de phase aqueuse contenant le soluté (1-butanol ou furfural) est pesé au moyen d'une balance KERN avec une incertitude de  $\pm 0,1$  g. Cette solution, qui est la phase la plus dense, est transvasée la première en la laissant couler le long des parois afin d'éviter tout risque de contamination de la ligne d'échantillonnage de la phase organique.

Le même volume de la phase organique est ensuite ajouté au mélange. Trois cellules d'équilibre (une pour chacune des concentrations étudiées de la molécule modèle en solution aqueuse) branchées en série avec un cryostat réglé à la température désirée permettent la mise en équilibre du système. Le mélange est agité pendant 8 heures à vitesse d'agitation modérée afin d'éviter toute émulsion, puis laissé décanter pendant 6 heures de manière à obtenir deux phases bien séparées qui seront ensuite analysées.

Avant de procéder au prélèvement de la phase à analyser, les lignes d'échantillonnage sont rincées préalablement. Pour ce faire, une faible quantité de la phase à analyser (environ 2 mL) est prélevée dans un vial « poubelle ».

Dans le cas d'une analyse par étalonnage externe aux températures d'équilibre inférieures ou égales à l'ambiante, 2 mL de phase aqueuse ou de phase organique sont prélevés dans un vial de 4 mL. Aux températures supérieures à l'ambiante le vial est préalablement additionné de 1 mL d'éthanol absolu. Lors de l'analyse de l'eau contenue dans la phase organique l'éthanol absolu est remplacé par l'éthanol anhydre dont la teneur résiduelle en eau a été déterminée. L'éthanol permet de maintenir le soluté en solution. Si l'analyse est réalisée par étalonnage interne, avant tout prélèvement le vial est additionné de 1 mL d'éthanol contenant l'étalon interne.

### 2.3.2 Dispositif dynamique d'équilibre liquide–liquide

Dans le cas des deux ternaires 1-butanol–eau–*n*-dodécane et furfural–eau–*n*-dodécane la solubilité de la paraffine dans la phase polaire est extrêmement faible.

Les cellules d'équilibre précédemment décrites ont un volume (environ 250 mL) trop faible pour réaliser une préconcentration suffisante, ce qui nous a conduit à utiliser la méthode dite dynamique de saturation couplée à une colonne d'extraction permettant la rétention du *n*-dodécane, (Figure 2.3).

Cette méthode est basée sur la génération d'un liquide saturé en soluté par passage à travers une cellule de saturation contenant un support imprégné du composé à étudier (dans notre cas, le *n*-dodécane). Par la suite, le liquide saturé en *n*-dodécane passe dans une colonne d'extraction plongée dans de la glace fondante. Cette dernière retient uniquement l'hydrocarbure, n'ayant pas d'affinité pour l'eau ni pour le 1-butanol.

En fin d'expérience on élue le soluté retenu par la colonne d'extraction au moyen d'un solvant approprié.

L'analyse de l'éluat et la donnée de la masse de liquide ayant circulé permettent le calcul de la solubilité du *n*-dodécane à l'équilibre de saturation.

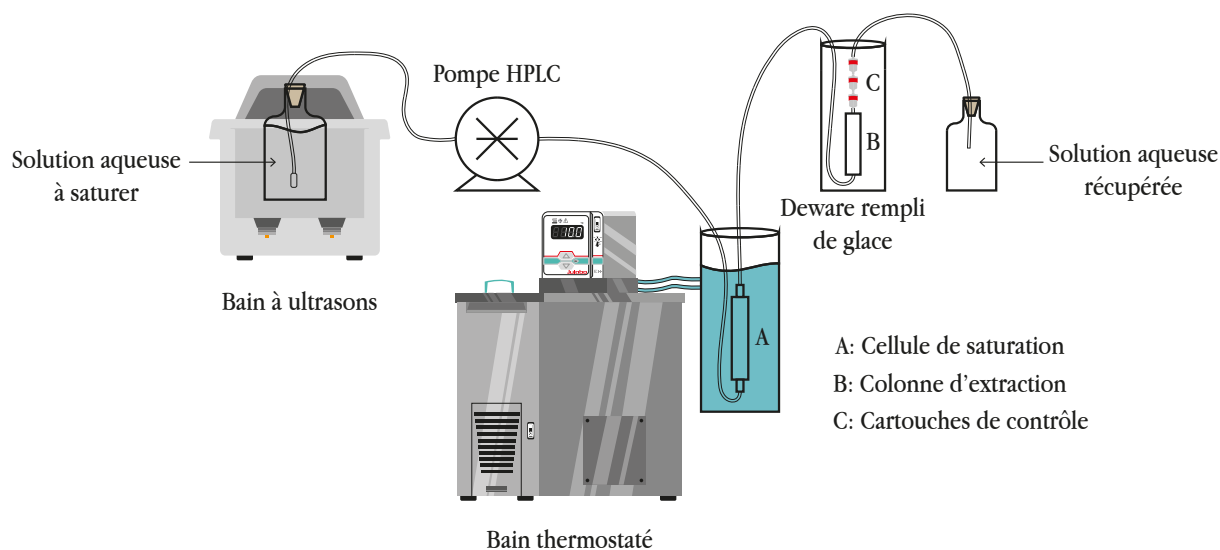


FIGURE 2.3 – Dispositif expérimental utilisé pour la méthode dynamique de saturation

### 2.3.2.1 Préparation de la colonne de saturation et de la colonne de piégeage

Un support de type Chromosorb W AW de granularité 60/80 mesh (surface spécifique de  $3,5\text{ m}^2/\text{g}$ ) a été utilisé. Afin d'éliminer toute trace d'humidité avant imprégnation le support a été placé dans une étuve pendant 24 heures à  $250^\circ\text{C}$ .

Environ 21 g de support et 250 mL du dichlorométhane contenant 3,5 g de *n*-dodécane ont été introduits dans un ballon monocol rodé. Le tout a été agité pendant 24 heures en utilisant une table oscillante. Après agitation, le dichlorométhane a été évaporé à pression atmosphérique à une température de  $45^\circ\text{C}$  à l'aide d'un évaporateur rotatif.

Le support imprégné de *n*-dodécane a été récupéré puis séché dans une étuve à  $50^\circ\text{C}$  pendant 2 heures.

Pour contrôler le taux d'imprégnation un échantillon de Chromosorb imprégné a été agité pendant 10 minutes avec du dichlorométhane puis la solution a été analysée par GC. Le taux d'imprégnation ainsi déterminé est voisin de 14%.

La colonne de saturation est constituée par un tube en inox (diamètre 18/20 mm longueur 150 mm) comportant à chaque extrémité un connecteur double bague supportant un fritté en inox. Elle a été remplie avec le support imprégné en le tassant au maximum afin d'éviter tout espace vide.

La colonne de piégeage a été réalisée au moyen d'un tube en inox (diamètre extérieur 1/4", diamètre intérieur 0,51 mm, longueur 100 mm). Elle comporte également un connecteur double bague capillaire avec fritté à chaque extrémité. Elle a été remplie avec de la silice greffée C18 de la société Waters. Le greffage C18 permet la rétention du *n*-dodécane grâce à une interaction hydrophobe importante entre les longues chaînes alkyl. La silice greffée ne présente pas d'affinité pour le 1-butanol qui est polaire et une affinité réduite avec le furfural qui est une molécule légèrement polaire de faible surface hydrocarbonée. Cependant, afin de vérifier que la rétention du *n*-dodécane est bien quantitative malgré la présence des molécules modèles, trois cartouches Sep-Pak silice greffée C18 ont été placées en série à la sortie de la colonne d'extraction.

### 2.3.2.2 Protocole expérimental de saturation du flux aqueux par le *n*-dodécane

Dans un premier temps, on procède au rinçage de la colonne de saturation et de la colonne de rétention avec de l'eau ultra pure mis en circulation par une pompe HPLC à un débit de  $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  pendant 16 heures. Un volume d'environ 1000 mL de solution aqueuse de 1-butanol ou furfural à une concentration donnée, passe à travers la cellule de saturation, la colonne d'extraction et les cartouches de contrôle à un débit de  $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . En fin d'expérience la solution aqueuse ayant circulé est pesée.

La colonne de piégeage et les trois cartouches de contrôle sont séchées par un flux limité d'azote. Chacune d'entre elles est éluée par de l'acétonitrile (14 mL et 8 mL respectivement pour la colonne de rétention et les cartouches de contrôle) à un débit de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  en vue de procéder à l'analyse.

## 2.4 Mise au point des méthodologies analytiques

Pour caractériser les équilibres de phases liquide–liquide, il est nécessaire de déterminer la composition de chacune des phases.

Seuls les composés minoritaires sont à quantifier, à savoir :

- L'eau et le soluté dans le solvant d'extraction.
- Le solvant et le soluté dans la phase aqueuse.

Dans ce but trois techniques analytiques ont été utilisées :

- La chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (FID) ou par conductivité thermique (TCD).
- La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-MS).
- La titration de l'eau par la méthode de Karl-Fischer.

#### 2.4.1 Chromatographie en phase gazeuse équipée de différents détecteurs

La chromatographie est une technique d'analyse physico-chimique séparative permettant de quantifier les différentes espèces chimiques présentes dans un échantillon liquide ou gazeux. L'échantillon liquide est tout d'abord vaporisé par passage dans un injecteur chauffé à une température suffisante. Grâce à l'action d'un débit de gaz inerte tel que l'hélium (appelé gaz vecteur constituant une phase mobile). L'échantillon vaporisé, pénètre puis progresse dans la colonne d'analyse. Cette dernière, est constituée par un tube capillaire en silice tapissé intérieurement d'une phase dite stationnaire généralement greffée chimiquement à la silice. La séparation entre les constituants de l'échantillon est déterminée par une répartition différente selon le constituant entre la phase stationnaire et la phase mobile. Une succession d'équilibres (appelés équilibres de partage) se réalise dans la colonne au fur et à mesure de la progression de l'échantillon. Si les constantes d'équilibre de partage sont suffisamment différentes d'un constituant à l'autre il en résulte une séparation et les temps de transit (appelés temps de rétention) sont différents. Un détecteur placé en sortie de colonne permet la détection de l'espèce en cours d'éluion sous forme de pic « chromatographique » dont l'aire est proportionnelle à la quantité

injectée. La réponse des détecteurs est généralement très linéaire dans un large domaine de concentration.

## 2.4.2 Types de détecteurs

Au cours de nos travaux, trois types de détecteurs ont été utilisés : le FID (Flame Ionization Detector), le TCD (Thermal Conductivity Detector) et le MS (Mass Selective Detector).

### 2.4.2.1 Principe de fonctionnement du détecteur à ionisation de flamme (FID)

Son principe de fonctionnement (Figure 2.4) [Tranchant, 1996] consiste à ioniser les effluents entraînés par le gaz vecteur en les brûlant dans une flamme alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air. La combustion d'une molécule comportant des liaisons C-H génère des ions et des électrons. Ces derniers sont récoltés par une électrode collectrice portée à un potentiel positif, ce qui crée un courant d'ionisation de quelques picoampères amplifié par un électromètre. Les FID sont réputés plus sensibles que les détecteurs TCD, ils sont très couramment utilisés pour la détection des composés organiques. Cependant, ils ne sont pas capables de donner une réponse aux molécules inorganiques telles que : eau, gaz permanents, dioxyde de carbone, ammoniac ...

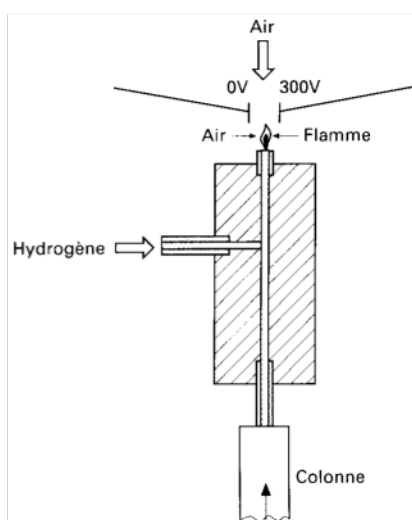


FIGURE 2.4 – Détecteur à ionisation de flamme

#### 2.4.2.2 Principe de fonctionnement du détecteur à conductivité thermique (TCD)

Le fonctionnement d'un TCD ou catharomètre repose sur la mesure de la conductivité thermique des gaz. Il s'agit d'un dispositif constitué de deux filaments (tungstène-rhénium) portés à température élevée par un courant continu et montés en pont Wheatstone à l'intérieur d'une enceinte métallique thermostatée. L'un des filaments est refroidi par le gaz vecteur pouvant contenir un soluté en cours d'élution, l'autre par un gaz de référence pur de même nature que le gaz vecteur. La différence de conductivité thermique entre ces deux gaz conduit à une variation de la température des filaments donc de leur résistance électrique qui se traduit par un déséquilibre du pont de Wheatstone.

Le détecteur TCD permet de détecter une gamme de composés de nature très variée, il présente l'avantage d'être un détecteur universel, non destructif et simple d'utilisation. Cependant, sa sensibilité moyenne fait qu'il est surtout utilisé pour la détection de l'eau et des composés non hydrocarbonés.

#### 2.4.2.3 Principe de fonctionnement du détecteur à spectrométrie de masse (MS)

Le MS est un outil de détection capable de fournir, avec une précision et une sensibilité élevée, des informations sur la structure d'un composé chimique. Son principe est fondé sur trois étapes fondamentales, à savoir :

- L'ionisation des molécules éluant de la colonne ainsi que leur fragmentation sous l'effet d'une source d'ionisation (souvent impact électronique).
- Analyse des ions générés par la source en les séparant en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$  (dans les cas les plus simples au moyen d'un analyseur quadripolaire).
- Détection du faisceau d'ions et sa transformation en un signal utilisable pour la quantification.

En spectrométrie de masse, on distingue deux principaux modes d'analyse :

- Le « full scan » ou balayage, permettant l'enregistrement de tous les spectres de masse et de tous les ions produits par source.
- Le mode « SIM » (Single Ion Monitoring) dans lequel l'analyseur joue le rôle de filtre et est réglé de manière à ne détecter que les ions ciblés avec un maximum de sensibilité.

### 2.4.3 Les colonnes chromatographiques

Pour séparer les constituants de chacune des phases liquides en équilibre, nous avons utilisé 3 types de colonnes :

- La Rtx-35 amine (30 m × 0,25 mm × 1 µm). Elle est en silice fondue greffée d'une phase stationnaire 35% diphényle / 65% diméthyle polysiloxane. Elle a une polarité intermédiaire et elle est spécifique aux analyses d'amines, aux hétérocycliques contenant de l'azote ou de l'oxygène comme le furfural. Le mécanisme de séparation est le partage.
- La colonne HP1 (30 m × 0,25 mm × 1 µm) est une colonne non polaire composée à 100% de diméthylpolysiloxane, conçue pour séparer des hydrocarbures, des alcools ou des composés soufrés.
- La colonne HP5 (30 m × 0,32 mm × 0,25 µm) est une colonne en silice greffée 5% phényl-diméthylpolysiloxane, et elle est apolaire et bien adaptée pour l'analyse de tout composé hydrocarboné peu ou non polaire. Le mécanisme de séparation est également le partage entre phase stationnaire (supposée liquide) et le gaz vecteur.
- La colonne PPU ou PoraPlot U (25 m × 0,32 mm × 10 µm) est classiquement utilisée pour l'analyse des composés volatils polaires. Elle a été développée pour l'analyse des composés halogénés, les hydrocarbures C1 à C6, les cétones et les solvants. Elle permet la quantification de l'eau par CPG lorsque la méthode de Karl Fischer n'est pas adaptée (cas des aldéhydes). Le mécanisme de rétention est l'adsorption.

#### 2.4.4 Analyse de l'eau dans la phase organique par la méthode Karl Fischer

La teneur en eau de la phase organique est déterminée selon la méthode Karl Fischer, technique qui permet de déterminer des teneurs en eau à l'état de traces.

Le principe du dosage de l'eau repose sur des réactions d'oxydo-réduction. Il consiste à oxyder un atome de soufre qui passe du degré d'oxydation +4 ( $\text{SO}_2$ ) au degré d'oxydation +6 (formation de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) par du diiode qui est réduit en passant du degré d'oxydation 0 au degré d'oxydation -1 (dans HI formé) :



La réaction d'oxydo-réduction fait intervenir 2 molécules d'eau pour une molécule de diiode. Elle se fait habituellement en solvant méthanol en présence d'une base servant à neutraliser les acides formés (HI et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ce qui permet à la réaction d'être quantitative en la déplaçant de la gauche vers la droite. La pyridine, initialement utilisée comme base, a été ensuite remplacée par l'imidazole qui présente l'avantage d'être inodore et plus basique.

Le dosage peut être réalisé par volumétrie ou par coulométrie. Dans la méthode volumétrique le réactif Karl Fischer est constitué par du diiode, de l'iodure de potassium, du dioxyde de soufre et d'imidazole en solution dans du méthanol.

L'iodure de potassium permet la solubilisation du diiode par formation de l'ion triiodure selon la réaction :



Un étalonnage est effectué en utilisant des solutions étalons certifiées.

Dans la technique coulométrique le réactif Karl Fischer ne contient pas de diiode, ce dernier est généré électrochimiquement par oxydation de l'iodure de potassium à l'électrode positive tandis qu'une réduction se produit à l'électrode négative (réduction de l'électrolyte si le point équivalent n'est pas atteint ou de l'iode en excès si ce dernier est dépassé). En solvant méthanol l'iode est généré stoechiométriquement en accord avec la loi de Faraday. Comme dans le cas de la méthode volumétrique un étalonnage est effectué.

Le point équivalent du dosage est détecté par potentiométrie ou par ampérométrie, au moyen d'un circuit annexe comportant une double électrode à fils de platine. Dans le cas de la détection potentiométrique un courant très faible (de l'ordre de  $10\ \mu\text{A}$ ) est imposé, on observe une brusque chute de tension au point équivalent. En détection ampérométrique une faible tension est imposée (environ  $500\ \text{mV}$ ), un brusque courant circule (quelques centaines de  $\mu\text{A}$ ) entre les deux électrodes dès que le diiode est en excès. La méthode coulométrique est recommandée pour le dosage de faibles teneurs en eau, elle permet des déterminations entre  $10\ \mu\text{g}$  et  $200\ \text{mg}$  avec une résolution de  $0,1\ \mu\text{g H}_2\text{O}$ . Pour cette raison nous avons utilisé le coulomètre KF 831 de la société Metrohm (Figure 2.5).

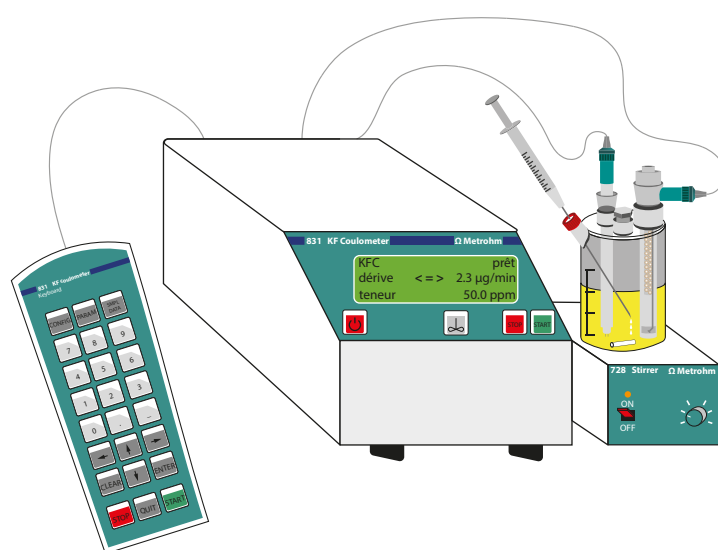


FIGURE 2.5 – Schéma du coulomètre Karl Fischer

La méthode Karl Fischer n'est cependant pas utilisable si l'analyse contient certaines espèces chimiques telles que :

- Carbonates, hydroxydes, oxydes basiques : formation d'eau suite à leur réaction avec HI et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- Acides forts : réaction d'estérification avec le méthanol.
- Agents réducteurs : réduction du diiode.
- ...

Lors de la quantification de l'eau en présence d'aldéhydes ou de cétones la formation d'acétals perturbe le dosage de Karl Fischer. Par exemple dans le cas d'un aldéhyde la réaction suivante se produit avec une réactivité variable selon le radical R :



Selon la réactivité de la réaction (2.5) le dosage de l'eau est alors soit impossible soit entaché d'une erreur par excès.

Afin d'éviter la formation d'acétals la société Metrohm a développé des réactifs Karl Fischer et une instrumentation spécifique : la cathode est isolée du vase réactionnel par un diaphragme en verre fritté et les électrolytes des compartiments anionique (générateur de diiode) et cationiques sont de nature chimique différente. De plus le méthanol est remplacé par le 2-méthoxyéthanol.

Ayant vérifié que pour le furfural la réactivité de la formation d'acétal est importante et ne disposant pas de cellule à diaphragme, lors de l'étude des équilibres liquide-liquide comportant ce constituant la quantification de l'eau a été effectuée par analyse CPG.

#### 2.4.4.1 Préparation des échantillons pour le dosage Karl Fischer

Lorsque l'équilibre liquide-liquide est réalisé à 10 °C (soit à une température inférieure à l'ambiante) un volume d'environ 5 mL de la phase organique est prélevé dans un vial parfaitement sec comportant un septum étanche et conservé préalablement à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur. Un échantillon de 1 mL est injecté dans le vase Karl Fischer au moyen d'une seringue parfaitement sèche pesée avant puis après injection.

Le dosage s'effectue automatiquement par coulométrie et la teneur en eau est affichée en parties par million massique (ppm) après introduction au clavier la masse injectée. Pour chaque dosage deux prélèvements sont effectués chacun d'eux faisant l'objet de deux injections.

Aux températures d'équilibre supérieures à l'ambiante (30 °C ou 60 °C), afin d'éliminer tout risque de démixtion, une masse connue (environ 2 g) d'éthanol anhydre est placée dans le vial avant la prise d'échantillon.

La Figure 2.6 représente le montage utilisé pour déshydrater l'éthanol. Ce dernier circule en circuit fermé par action de la pompe HPLC. L'éthanol est introduit directement dans le vial de prise d'échantillon grâce à la vanne à trois voies équipée d'une aiguille. Ce dispositif permet d'éviter toute contamination par l'humidité ambiante. La teneur résiduelle en eau de l'éthanol de dilution est déterminée préalablement aux dosages.

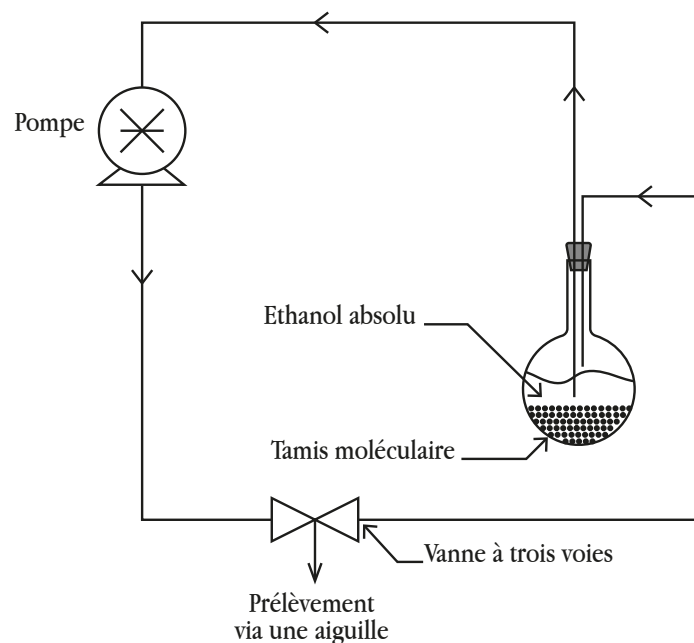


FIGURE 2.6 – Schéma du circuit fermé de l'éthanol anhydre

## 2.5 Mise au point des méthodologies analytiques

Pour chacun des systèmes (binaires et ternaires), il est nécessaire de mettre au point une méthodologie analytique afin de caractériser la composition des phases.

Une fois l'équilibre liquide–liquide atteint et après la période de repos ou

décantation, avant de procéder au prélèvement de la phase à analyser, les lignes d'échantillonnage sont rincées.

Pour chacune des phases, deux prélèvements sont effectués dans un vial contenant au préalable de l'éthanol anhydre (analyses CPG par étalonnage externe) ou de l'étalon interne dans de l'éthanol (analyses CPG par étalonnage interne). Trois analyses sont effectuées à chaque prélèvement. L'acquisition et le traitement des données chromatographiques sont réalisés via le logiciel *Chemstation*.

## 2.5.1 Analyse des phases dans le cas des binaires

### 2.5.1.1 Binaire eau–mésitylène

Les conditions d'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse sont résumées dans le Tableau 2.1.

L'injection a été réalisée en mode splitless.

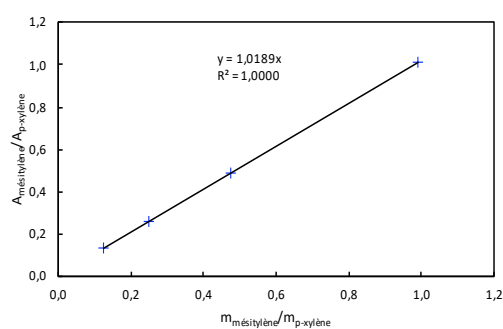
**TABLEAU 2.1** – Conditions chromatographiques de l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse (appareil Agilent 7890A)

<b>Colonne</b>	Longueur (m)	30
<b>capillaire</b>	Diamètre interne (mm)	0,32
<b>Rtx-35</b>	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	1
<b>Amine</b>	Température initiale ( $^{\circ}\text{C}$ )	50
<b>Profils de</b>	Durée du palier (min)	2
<b>tempéra-</b>	Rampe de température ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	30
<b>ture du</b>	Température finale ( $^{\circ}\text{C}$ )	200
<b>four</b>		

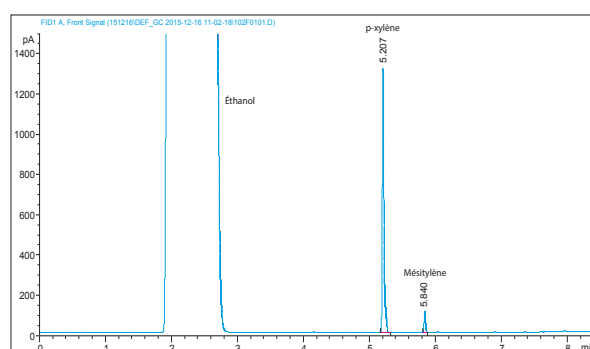
À suivre

	Durée du palier (min)	2,5
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hydrogène
	Débit (mL/min)	2,08
<b>Injecteur</b>	Température (°C)	250
	Volume injecté (µL)	0,5
	Type d'injection	Splitless
<b>Détecteur</b>	Température (°C)	250
	Type	FID

La méthode d'étalonnage interne a été utilisée avec comme étalon interne le p-xylène. Une série de quatre solutions étalons a été préparée dont les rapports massique  $m_{\text{mésitylène}}/m_{\text{p-xylène}}$  varient de 0,1 à 1,0. La droite d'étalonnage et un chromatogramme type de l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse sont présentés respectivement en Figure 2.7 et Figure 2.8.



**FIGURE 2.7** – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse



**FIGURE 2.8** – Exemple de chromatogramme obtenu par analyse GC du mésitylène dans la phase aqueuse

L'analyse de l'eau dans la phase organique par Karl Fischer n'a pas posé de problème particulier.

### 2.5.1.2 Binaire eau–octanoate d'éthyle

En raison de la faible solubilité de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse, une préconcentration avant analyse a été effectuée. Pour ce faire, dans un vial une masse d'environ 3 g de chloroforme contenant l'étalon interne (*n*-décane) est introduite, puis environ une masse de 15 g de phase aqueuse à analyser est ajoutée. Après agitation vigoureuse la phase chloroformique est analysée.

L'analyse d'une deuxième extraction de la même phase aqueuse a montré l'absence d'octanoate d'éthyle.

Les conditions analytiques sont indiquées dans le Tableau 2.2. Le chromatographe HP 6890 utilisé comprenant deux modes d'injection : le premier de type « on-column » permettant l'injection directe en phase liquide de l'échantillon à l'intérieur de la colonne, le second type « split/splitless ». Le mode split permet la division de l'échantillon. Une petite fraction de ce dernier pénètre dans la colonne, le reste de l'échantillon s'échappe par la vanne de purge (ou vanne de split). On évite ainsi une injection trop importante pouvant entraîner une saturation de la colonne. Dans le cas de ce binaire, c'est le mode splitless qui a été retenu : l'échantillon vaporisé dans l'injecteur se condense en tête de colonne maintenue à basse température lors de l'injection et la quasi-totalité de l'échantillon migre dans la colonne, la vanne de split étant initialement fermée. Après un délai de 2 min environ cette dernière est mise en service et une programmation de la température du four est établie. Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). La détection FID a été retenue suite à sa meilleure sensibilité par rapport au TCD.

**TABLEAU 2.2** – Conditions chromatographiques de l'analyse de l'octanoate d'éthyle en solution dans le chloroforme (appareil HP 6890)

<b>Colonne</b>	Longueur (m)	30
<b>capillaire</b>	Diamètre interne (mm)	0,32
<b>Rtx-35</b>	Épaisseur du film (µm)	1
<b>Amine</b>		
	Température initiale (°C)	50
<b>Profils de</b>	Durée du palier (min)	2
<b>tempéra-</b>	Rampe de température (°C/min)	20
<b>ture du</b>	Température finale (°C)	220
<b>four</b>	Durée du palier (min)	0
<b>Gaz vecteur</b>		
	Nature	Hydrogène
	Débit (mL/min)	1,5
<b>Injecteur</b>		
	Température (°C)	250
	Volume injecté (µL)	1
	Type d'injection	Splitless
<b>Détecteur</b>		
	Température (°C)	270
	Type	FID

Un étalonnage interne a été réalisé en utilisant le *n*-décane comme étalon interne, (cf. Figure 2.9).

La Figure 2.10 représente un chromatogramme type d'analyse de l'extrait de la phase aqueuse. Les différents pics sont bien séparés.

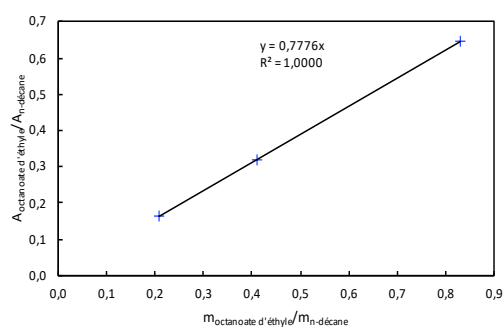


FIGURE 2.9 – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse

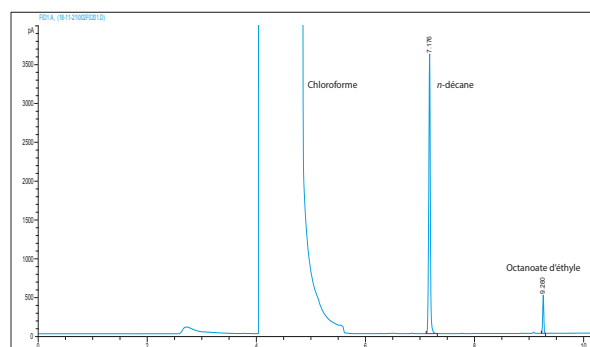


FIGURE 2.10 – Exemple de chromatogramme d'analyse GC de l'octanoate d'éthyle dans l'extrait chloroformique

L'eau dans la phase organique a été déterminée par la méthode Karl Fischer.

### 2.5.1.3 Binaire eau–furfural

#### a) Analyse du furfural dans la phase aqueuse

La méthodologie analytique retenue est présentée au Tableau 2.3.

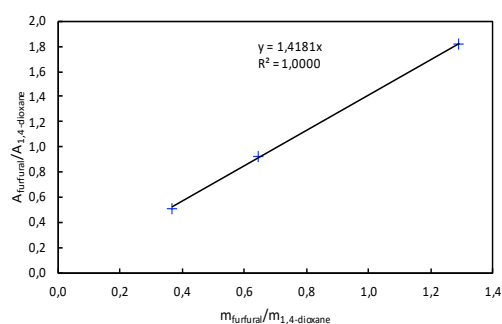
TABLEAU 2.3 – Conditions chromatographiques de l'analyse du furfural en solution aqueuse (appareil HP 6890)

<b>Colonne</b>	Longueur (m)	30
<b>capillaire</b>	Diamètre interne (mm)	0,32
<b>Rtx-35</b>	Épaisseur du film (µm)	1
<b>Amine</b>		
	Température initiale (°C)	90
<b>Profils de</b>	Durée du palier (min)	3
<b>tempéra-</b>	Rampe de température (°C/min)	20
<b>ture du</b>	Température finale (°C)	170
<b>four</b>		

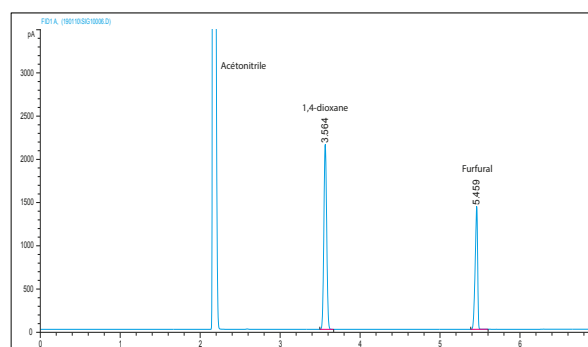
À suivre

	Durée du palier (min)	0
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hydrogène
	Débit (mL/min)	1,4
<b>Injecteur</b>	Température (°C)	250
	Volume injecté (µL)	0,2
	Type d'injection	Split
<b>Détecteur</b>	Température (°C)	270
	Type	FID

Après divers essais pour trouver l'étalon interne, c'est le 1,4-dioxane qui a donné satisfaction, figure 2.11 : temps de rétention faible, pic chromatographique bien séparé de celui du furfural, figure 2.12. Le solvant de dilution des solutions étalons est l'acétonitrile.



**FIGURE 2.11** – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse



**FIGURE 2.12** – Exemple de chromatogramme d'analyse GC de l'octanoate d'éthyle dans l'extrait chloroformique

## b) Analyse de l'eau dans la phase organique

L'analyse de l'eau dans la phase organique n'a pas pu être effectuée par la technique Karl Fischer suite à une réaction chimique existant entre le réactif Karl Fischer et les composés comportant une fonction aldéhyde (cas

du furfural). Pour la quantification de l'eau nous avons utilisé le chromatographe Agilent 7890B qui possède un injecteur de type « split/splitless » et un détecteur TCD, tableau 2.4.

**TABLEAU 2.4** – Conditions chromatographiques de l'analyse de l'eau dans la phase organique (appareil Agilent 7890B)

<b>Colonne</b>	Longueur (m)	25
<b>PoraPlot U (PPU)</b>	Diamètre interne (mm)	0,32
	Épaisseur du film ( $\mu\text{m}$ )	10
<b>Profils de température du four</b>	Température initiale ( $^{\circ}\text{C}$ )	120
	Durée du palier (min)	7
	Rampe de température ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	30
	Température finale ( $^{\circ}\text{C}$ )	160
	Durée du palier (min)	2
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hydrogène
	Débit (mL/min)	5
<b>Injecteur</b>	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
	Volume injecté ( $\mu\text{L}$ )	1
	Type d'injection	Split
<b>Détecteur</b>	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	200
	Type	TCD

Les deux solutions étalons en eau ont été préparées de la façon suivante :

— Déshydratation du furfural par action de tamis moléculaire.

- Ajout d'eau dans le furfural anhydre et pesée de la quantité d'eau ajoutée.
- Analyse de cette solution furfural + eau par CPG.

L'étalonnage externe de l'eau et son analyse par GC sont illustrés Figure 2.13 et Figure 2.14.

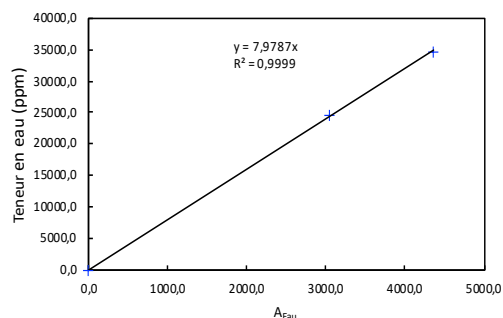


FIGURE 2.13 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse de l'eau dans le furfural

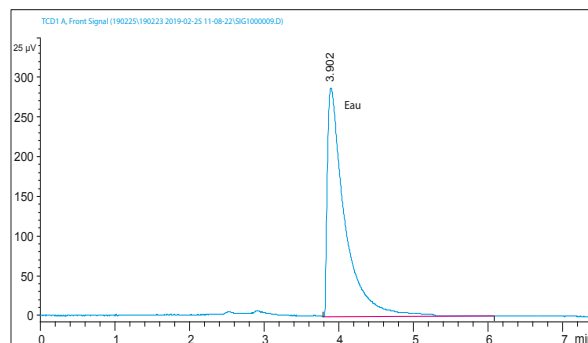


FIGURE 2.14 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC de l'eau dans le furfural

#### 2.5.1.4 Binaire *n*-dodécane–furfural

Dans le tableau 2.5 sont décrites les conditions analytiques utilisées pour déterminer le constituant d'intérêt dans chacune des phases.

TABLEAU 2.5 – Conditions chromatographiques de l'analyse des deux phases du binaire *n*-dodécane–furfural (appareil HP 6890)

<b>Colonne HP5</b>	Longueur (m)	30
	Diamètre interne (mm)	0,32
	Épaisseur du film (µm)	0,25
<b>Profils de tempéra- ture du four</b>	Température initiale (°C)	50
		À suivre

	Durée du palier (min)	2
	Rampe de température (°C/min)	30
	Température finale (°C)	260
	Durée du palier (min)	0
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hélium
	Débit (mL/min)	1
<b>Injecteur</b>	Température (°C)	300
	Volume injecté (µL)	1
	Type d'injection	Split
<b>Détecteur</b>	Température (°C)	300
	Type	FID

Pour une meilleure répétabilité des analyses, l'étalonnage interne est souvent privilégié en GC. Dans ce cas nous avons choisi comme étalon interne le *n*-tétradécane à la fois pour le furfural et pour le *n*-dodécane, figure 2.15 - figure 2.18.

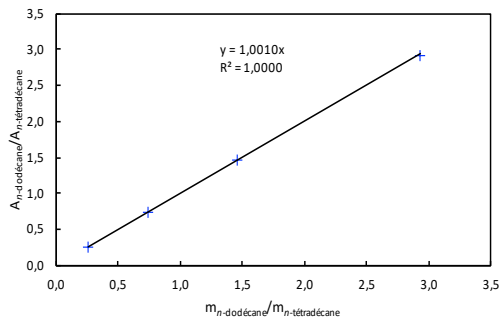


FIGURE 2.15 – Courbe d'étalonnage du *n*-dodécane

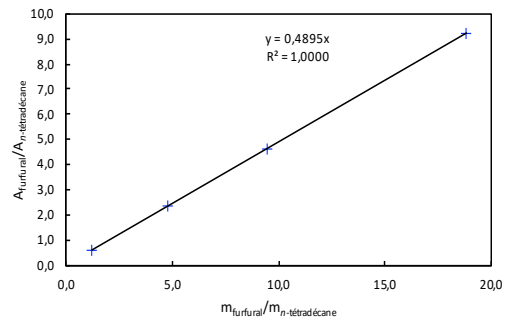


FIGURE 2.16 – Courbe d'étalonnage du furfural

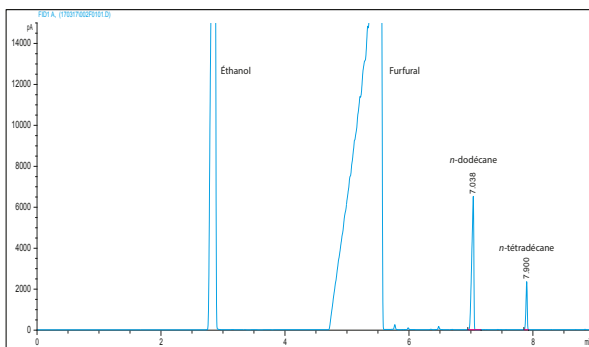


FIGURE 2.17 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du *n*-dodécane dans le furfural

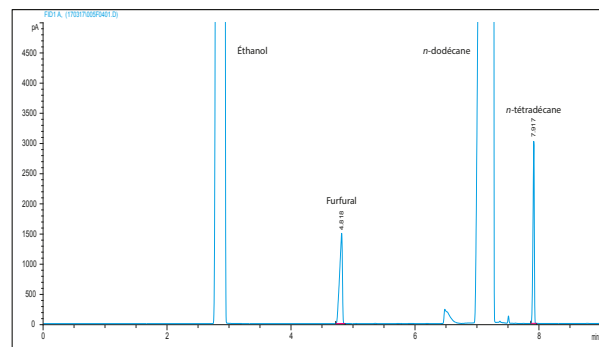


FIGURE 2.18 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans le *n*-dodécane

## 2.5.2 Détermination de la composition des ternaires à l'équilibre liquide–liquide

Les systèmes ternaires étudiés sont les suivants :

- ✓ 1-butanol + eau + *n*-dodécane
- ✓ 1-butanol + eau + mésitylène
- ✓ 1-butanol + eau + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + eau + *n*-dodécane
- ✓ Furfural + eau + mésitylène
- ✓ Furfural + eau + octanoate d'éthyle

Comme pour les binaires, l'équilibre liquide–liquide des 6 ternaires a été

effectué en batch.

### 2.5.2.1 Étude du système ternaire 1-butanol–eau–*n*-dodécane

#### a) Analyse du 1-butanol dans la phase organique et dans la phase aqueuse

Les conditions optimales pour analyser par CPG le 1-butanol à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique sont indiquées dans le tableau 2.6.

**TABLEAU 2.6** – Conditions chromatographiques de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique ou dans la phase aqueuse (appareil Agilent 7890A, colonne HP5)

<b>Colonne HP5</b>	Longueur (m)	30
	Diamètre interne (mm)	0,32
	Épaisseur du film (µm)	0,25
<b>Profils de tempéra- ture du four</b>	Température initiale (°C)	50
	Durée du palier (min)	2
	Rampe de température (°C/min)	30
	Température finale (°C)	260
	Durée du palier (min)	2
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hydrogène
	Débit (mL/min)	2,10
<b>Injecteur</b>	Température (°C)	300
	Volume injecté (µL)	1

À suivre

	Type d'injection	Split
Détecteur	Température (°C)	300
	Type	FID

La méthode d'étalonnage externe, figure 2.19, a été utilisée avec des pourcentages massiques des étalons en 1-butanol dans le *n*-dodécane compris entre 0,1% et 1%. La figure 2.20 représente un chromatogramme type obtenu lors de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique. Les pics non identifiés correspondent aux impuretés du *n*-dodécane. Au mélange prélevé, de l'éthanol est ajouté pour s'assurer de l'homogénéité de la solution.

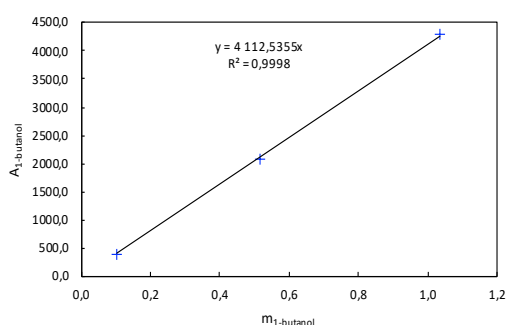


FIGURE 2.19 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans le *n*-dodécane

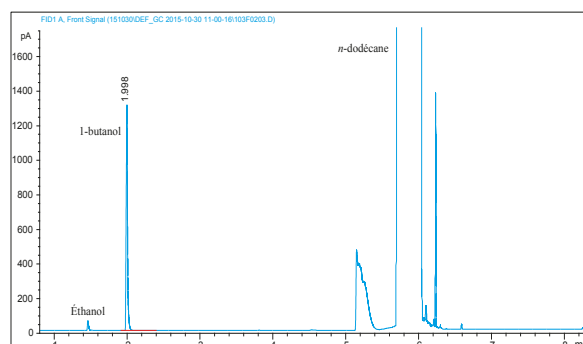


FIGURE 2.20 – Chromatogramme type obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase organique

Pour quantifier le 1-butanol dans la phase aqueuse, la méthode d'étalonnage externe a été utilisée avec des pourcentages massiques en 1-butanol des étalons compris entre 1,7% et 6% dans l'eau (cf.figure 2.21 et figure 2.22).

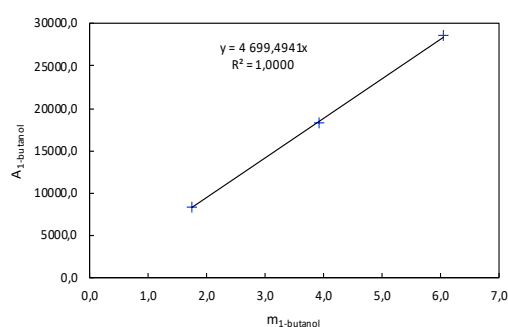


FIGURE 2.21 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans l'eau

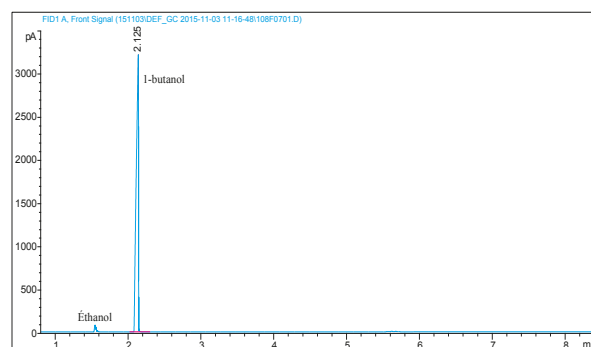


FIGURE 2.22 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase aqueuse

### b) Analyse du *n*-dodécane dans la phase aqueuse

Compte tenu de la très faible solubilité du *n*-dodécane dans l'eau, nous avons utilisé la méthode dynamique (cf. figure 2.3) en saturant la solution aqueuse de 1-butanol par passage sur une colonne imprégnée en *n*-dodécane. Ce dernier est ensuite piégé dans une colonne puis ultérieurement élué par de l'acétonitrile. La solution est ensuite analysée par GC-MS. Le tableau 2.7 récapitule les conditions analytiques.

TABLEAU 2.7 – Conditions chromatographiques de l'analyse du *n*-dodécane en solution dans l'acétonitrile (appareil HP 6890 couplé au spectromètre de masse 5973 MSD)

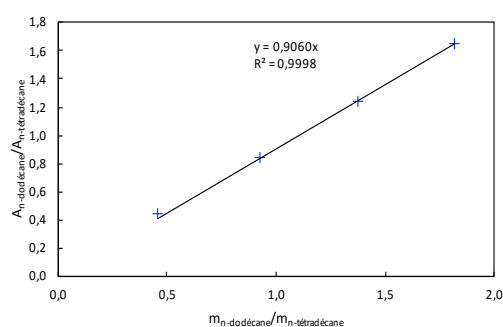
<b>Colonne HP1</b>	Longueur (m)	30
	Diamètre interne (mm)	0,25
	Épaisseur du film (µm)	1
<b>Profils de tempéra- ture du four</b>	Température initiale (°C)	50
	Rampe de température (°C/min)	30
	Température finale (°C)	230

À suivre

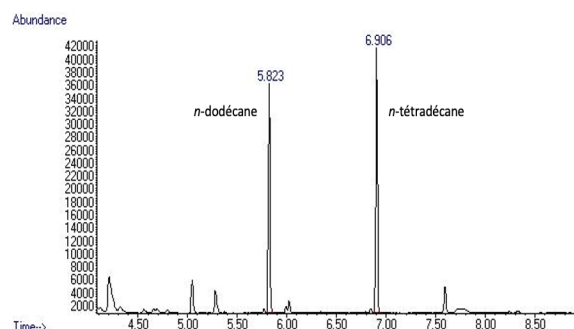
	Durée du palier (min)	3
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hélium
	Débit (mL/min)	1
<b>Injecteur</b>	Température (°C)	280
	Volume injecté (µL)	1
	Type d'injection	Splitless
<b>Détecteur</b>	Spectromètre de masse en Mode	SIM

Quatre solutions étalons ont été préparées avec comme étalon interne le *n*-tétradécane (rapports massiques  $m_{n\text{-dodécane}}/m_{n\text{-tétradécane}}$  compris entre 0,5 et 2).

La droite d'étalonnage ainsi qu'un exemple d'analyse sont présentés sur la Figure 2.23 et la Figure 2.24.



**FIGURE 2.23** – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du *n*-dodécane en phase aqueuse



**FIGURE 2.24** – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC-MS du *n*-dodécane dans la phase aqueuse

### 2.5.2.2 Étude du système ternaire 1-butanol–eau–mésitylène

#### a) Analyse du 1-butanol dans la phase organique

Les conditions analytiques du tableau 2.6 ont été appliquées et la méthode d'étalonnage interne a été utilisée avec le *p*-xylène comme étalon

interne, figure 2.25 et figure 2.26. Quatre solutions étalons ont été préparées avec des rapports massiques  $m_{1\text{-butanol}}/m_{p\text{-xylène}}$  compris entre 1,0 et 40,0.

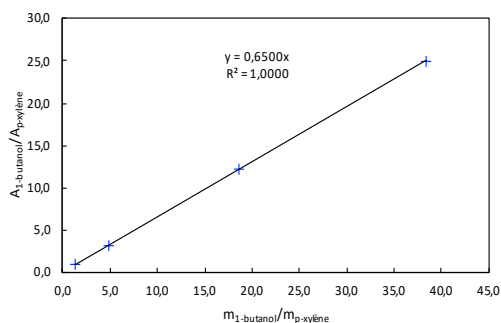


FIGURE 2.25 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans la phase organique

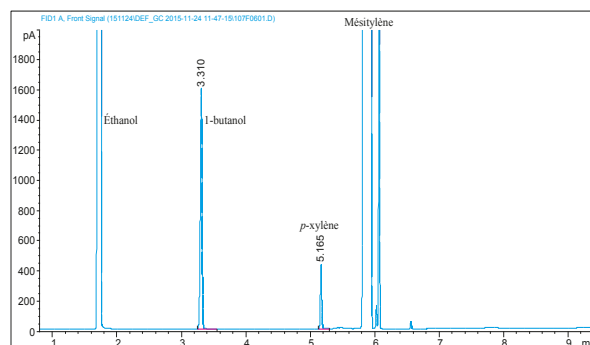


FIGURE 2.26 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase organique

### b) Analyse du 1-butanol et du mésitylène dans la phase aqueuse

Les conditions analytiques sont identiques aux précédentes (cf. tableau 2.6) et nous avons utilisé la même droite d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol.

Pour le mésitylène, nous avons utilisé le *p*-xylène comme étalon interne. Quatre solutions étalons ont été préparées avec des rapports massiques  $m_{\text{mésitylène}}/m_{p\text{-xylène}}$  compris entre 0,1 à 1,0. Les résultats d'analyse sont illustrés en figure 2.43 et figure 2.28.

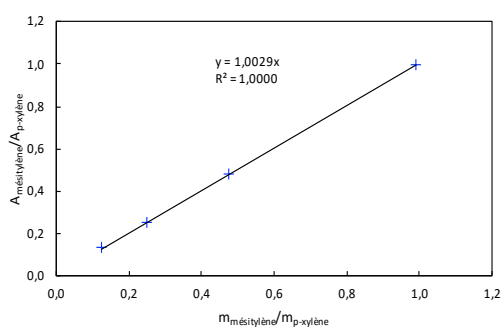


FIGURE 2.27 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse

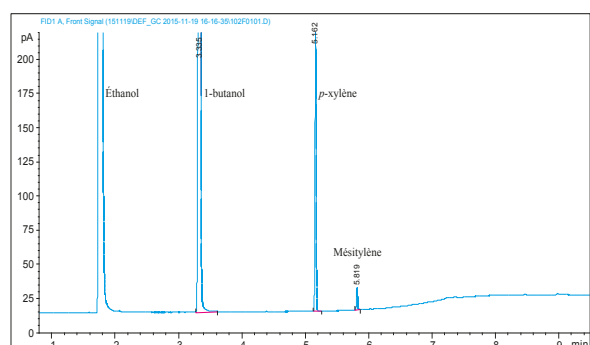


FIGURE 2.28 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol et du mésitylène dans la phase aqueuse

### 2.5.2.3 Étude du système ternaire 1-butanol–eau–octanoate d'éthyle

#### a) Analyse du 1-butanol dans la phase organique et dans la phase aqueuse

La composition du 1-butanol dans les 2 phases a été déterminée dans les mêmes conditions analytiques, tableau 2.8, figure 2.30.

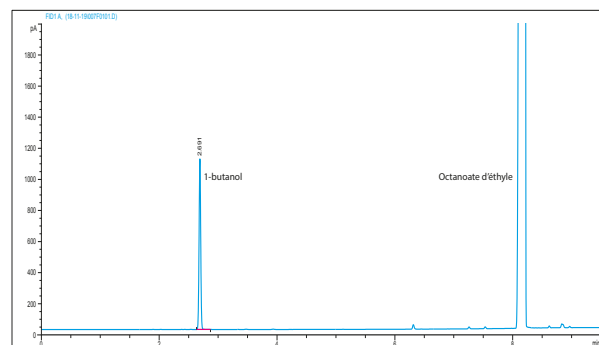
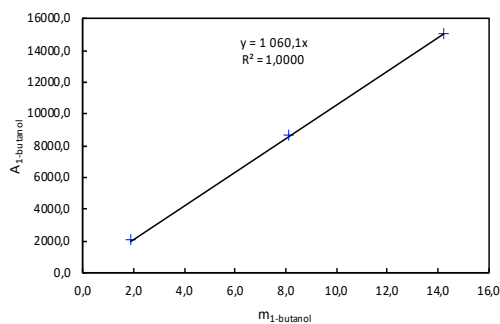
**TABLEAU 2.8** – Conditions chromatographiques de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique (appareil HP 6890, colonne Rtx-35 Amine)

<b>Colonne</b>	Longueur (m)	30
<b>capillaire</b>	Diamètre interne (mm)	0,32
<b>Rtx-35</b>	Épaisseur du film (µm)	1
<b>Amine</b>	Température initiale (°C)	90
<b>Profils de température du four</b>	Durée du palier (min)	3
	Rampe de température (°C/min)	20
	Température finale (°C)	200
	Durée du palier (min)	1
<b>Gaz vecteur</b>	Nature	Hydrogène
	Débit (mL/min)	1,5
<b>Injecteur</b>	Température (°C)	250
	Volume injecté (µL)	0,2
	Type d'injection	Split

À suivre

DéTECTEUR	Température (°C)	270
	Type	FID

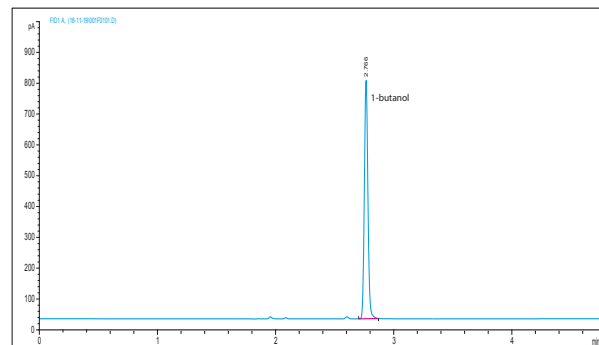
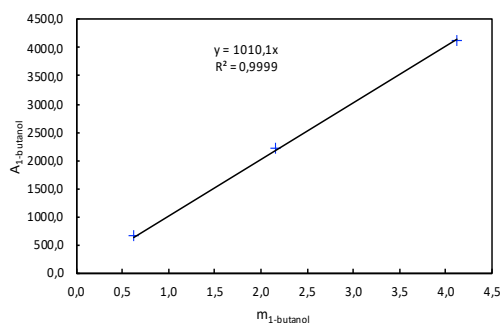
Une courbe d'étalonnage externe a été établie (figure 2.29) en préparant trois solutions étalon dont les pourcentages massiques en 1-butanol sont compris entre 2% et 14%.



**FIGURE 2.29** – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du 1-butanol dans l'octanoate d'éthyle

**FIGURE 2.30** – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase organique

Pour l'analyse du 1-butanol dans la phase aqueuse, nous avons utilisé la méthode d'étalonnage externe (pourcentages massiques de 1-butanol dans l'eau compris entre 0,5% et 4%). Les résultats d'analyse sont présentés (figure 2.31 et figure 2.32).



**FIGURE 2.31** – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du 1-butanol dans la phase aqueuse

**FIGURE 2.32** – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du 1-butanol dans la phase aqueuse

### b) Analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse

Comme dans le cas de l'étude du binaire eau–octanoate d'éthyle, une extraction liquide–liquide par le chloroforme a été utilisée afin de préconcentrer l'ester. Les mêmes conditions analytiques que précédemment ont été utilisées, tableau 2.2.

Trois solutions étalons dont les rapports massiques  $m_{\text{octanoate d'éthyle}}/m_{n\text{-décane}}$  compris entre 0,2 et 0,9 ont été préparés avec le  $n$ -décane comme étalon interne, figure 2.33 et figure 2.34.

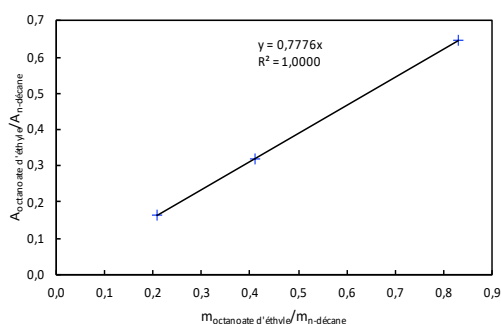


FIGURE 2.33 – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse de l'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse

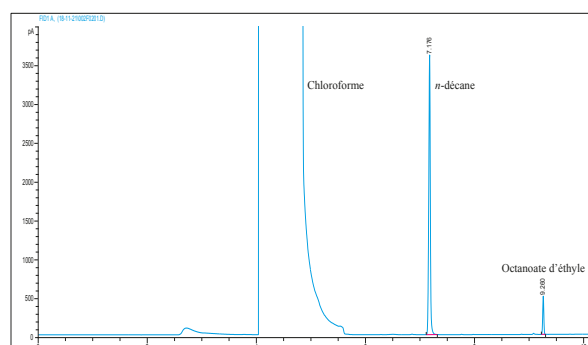


FIGURE 2.34 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC de l'octanoate d'éthyle dans l'extrait la phase aqueuse

### 2.5.2.4 Étude du système ternaire furfural–eau– $n$ -dodécane

#### a) Analyse du furfural dans la phase organique

Les conditions analytiques utilisées sont identiques à celles du binaire furfural– $n$ -dodécane indiquées au tableau 2.6.

Le dosage du furfural a été réalisé par la méthode d'étalonnage interne avec le  $p$ -xylène comme étalon interne. Les quatre solutions étalons ont été préparées en respectant des rapports massiques  $m_{\text{furfural}}/m_{p\text{-xylène}}$  compris entre 0,5 et 0,2, figure 2.35 et figure 2.36.

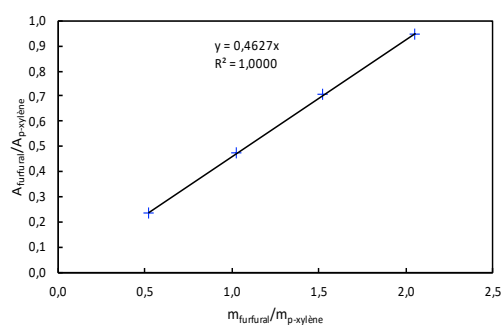


FIGURE 2.35 – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du furfural dans le *n*-dodécane

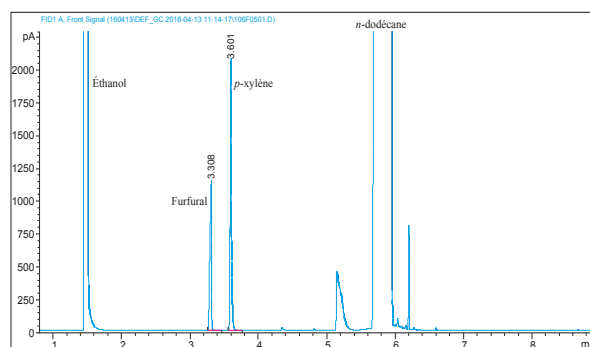


FIGURE 2.36 – Chromatogramme typique obtenu par l'analyse GC du furfural dans la phase organique

### b) Analyse du furfural dans la phase aqueuse

Les conditions analytiques sont les mêmes que celles du binaire furfural–eau dans (tableau 2.3).

Une série de quatre solutions étalons a été préparées avec des pourcentages massiques en furfural compris entre 1,0% et 7,0% et la méthode d'étalonnage externe a été utilisée, figure 2.37. Un chromatogramme type lors de l'analyse du furfural dans la phase aqueuse est présenté sur la figure 2.38.

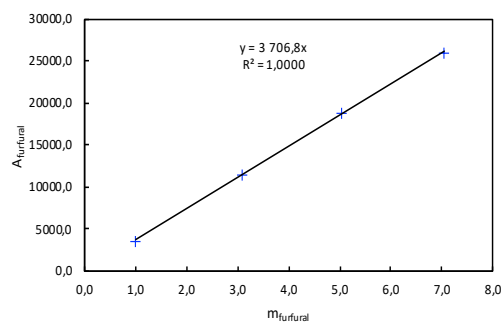


FIGURE 2.37 – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du furfural dans la phase aqueuse

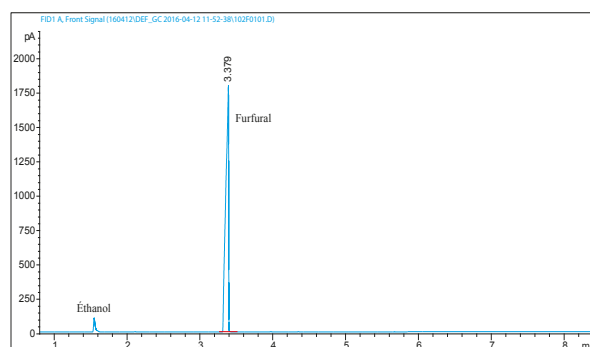


FIGURE 2.38 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase aqueuse

### c) Analyse du *n*-dodécane dans la phase aqueuse

La composition du *n*-dodécane dans la phase aqueuse a été déterminée par la méthode dynamique de saturation (figure 2.3) avec un protocole analytique identique à celui utilisé dans le cas du ternaire 1-butanol–eau–*n*-dodécane.

Le *n*-tétradécane a été utilisé comme étalon interne (rapports massiques

$m_{n\text{-dodécane}}/m_{n\text{-tétradécane}}$  compris entre 0,5 et 1,5). La droite d'étalonnage et un exemple de chromatogramme sont présentés respectivement figure 2.39 et figure 2.40.

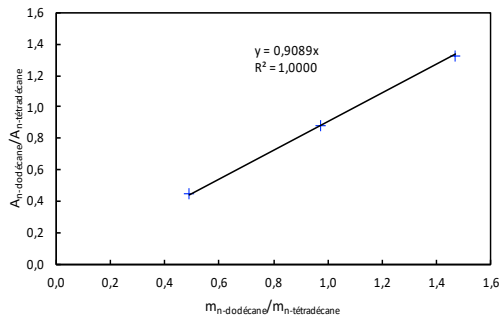


FIGURE 2.39 – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse du *n*-dodécane en phase aqueuse

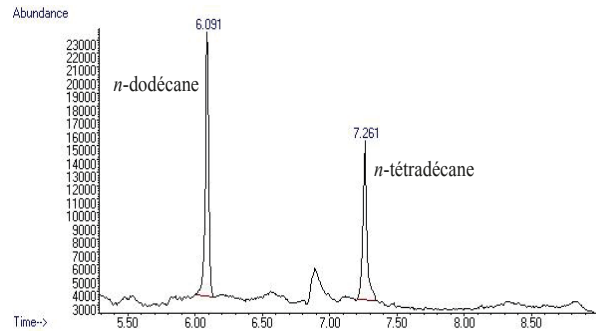


FIGURE 2.40 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC-MS du *n*-dodécane dans la phase aqueuse

### 2.5.2.5 Étude du système ternaire furfural–eau–mésitylène

#### a) Analyse du furfural dans la phase organique

Nous procédons dans les mêmes conditions analytiques que dans le cas de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique du système ternaire 1-butanol–eau–*n*-dodécane, figure 2.42.

La méthode d'étalonnage interne a été utilisée avec le *p*-xylène comme étalon interne. Une série de quatre solutions étalons a été préparée dont les rapports massiques  $m_{\text{furfural}}/m_{p\text{-xylène}}$  varient de 1,0 à 35,0, figure 2.41.

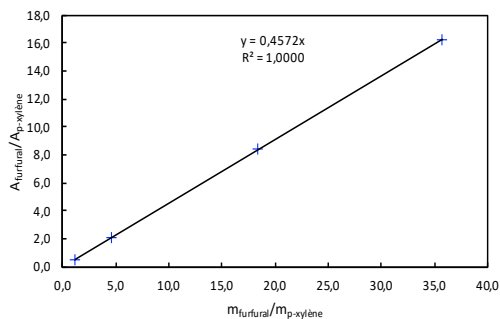


FIGURE 2.41 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du furfural dans la phase organique

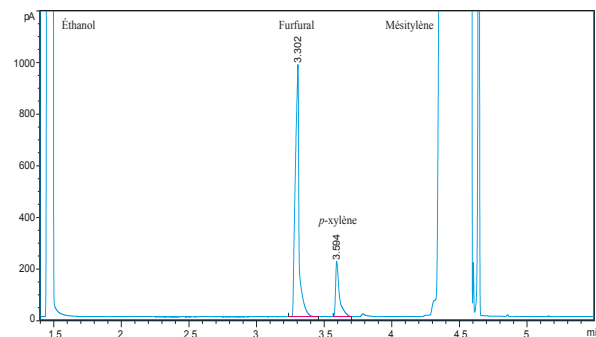


FIGURE 2.42 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase organique

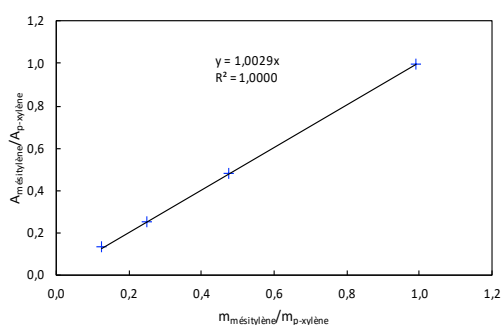
#### b) Analyse du furfural et du mésitylène dans la phase aqueuse

Les conditions analytiques sont identiques à celles de l'analyse du 1-butanol dans la phase organique du ternaire 1-butanol–eau–mésitylène (tableau 2.6).

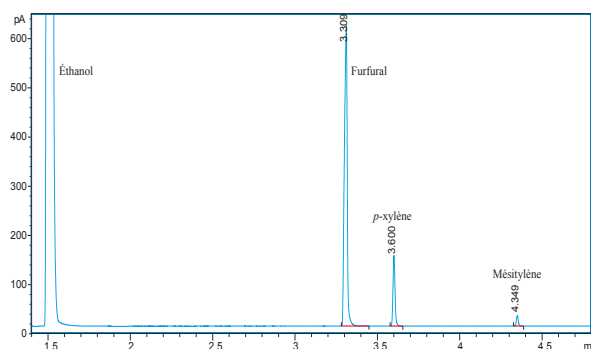
Pour le furfural nous avons utilisé la même droite d'étalonnage que dans le cas de son analyse en phase organique (figure 2.41).

Le dosage du mésitylène a été effectué par étalonnage interne avec comme étalon interne le *p*-xylène. Les quatre solutions étalons préparées ont des rapports massiques compris entre 0,1 et 1,0.

La droite d'étalonnage est donnée, figure 2.43 ainsi qu'un chromatogramme type, figure 2.44.



**FIGURE 2.43** – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du mésitylène dans la phase aqueuse



**FIGURE 2.44** – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural et mésitylène dans la phase aqueuse

### 2.5.2.6 Étude du système ternaire furfural–eau–octanoate d'éthyle

#### a) Analyse du furfural dans la phase organique

Les paramètres chromatographiques sont identiques à ceux de l'analyse du 1-butanol dans l'octanoate d'éthyle du ternaire 1-butanol–eau–octanoate d'éthyle tableau 2.8, figure 2.46.

La méthode d'étalonnage interne a été utilisée avec comme étalon interne le 1,4-dioxane. Pour cela, trois solutions étalons ont été préparées dont les rapports massiques  $m_{\text{furfural}}/m_{1,4\text{-dioxane}}$  sont compris entre 0,3 à 1,3, figure 2.45.

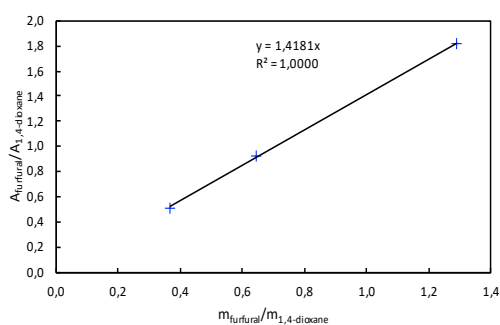


FIGURE 2.45 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse du furfural dans la phase organique

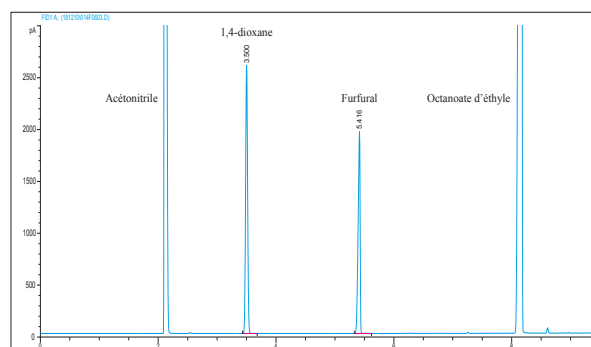


FIGURE 2.46 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase organique

### b) Analyse du furfural dans la phase aqueuse

Les mêmes conditions analytiques que pour le furfural–eau ont été appliquées, tableau 2.3. De même, nous avons utilisé la même courbe d'étalonnage que dans le cas de l'analyse dans la phase organique (figure 2.45). Le chromatogramme correspondant est rapporté en figure 2.47.

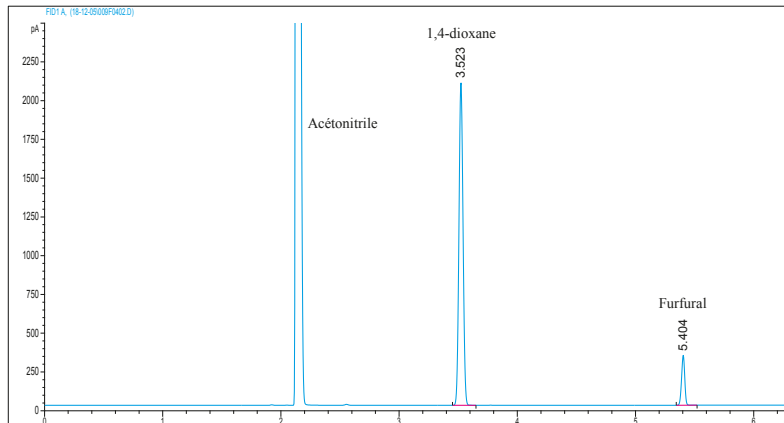


FIGURE 2.47 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC du furfural dans la phase aqueuse

### c) Analyse d'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse

Nous avons utilisé la méthode analytique mise au point dans le cas du ternaire 1-butanol–eau–octanoate d'éthyle (avec pré-concentration par extraction au chloroforme), figure 2.49. L'étalon interne a été remplacé par le *n*-dodécane, les rapports massiques  $m_{\text{octanoate d'éthyle}}/m_{\text{n-dodécane}}$  des trois solutions étalons sont compris entre 0,1 et 0,4, figure 2.48. Les paramètres chromatographiques ont été conservés (tableau 2.2).

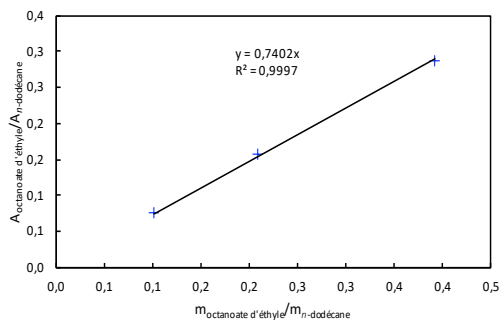


FIGURE 2.48 – Courbe d'étalonnage utilisée pour l'analyse d'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse

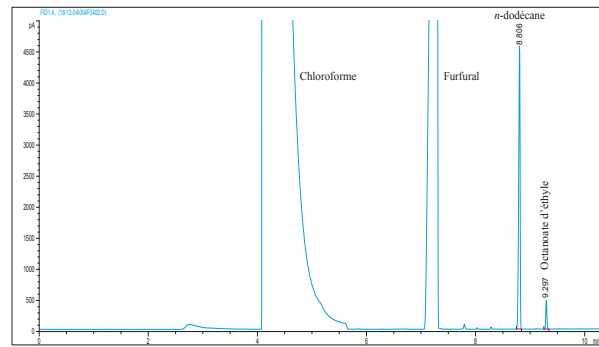


FIGURE 2.49 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC d'octanoate d'éthyle dans la phase aqueuse

### d) Analyse de l'eau dans la phase organique

L'analyse de l'eau ne peut être effectuée par Karl Fischer à cause de la présence du furfural. Elle a été quantifiée à l'aide d'un chromatographe Agilent 7890B équipé d'un système de vannes rotatives permettant d'effectuer un « backflush ».

Cette technique permet de faire circuler un gaz auxiliaire à contre-sens dans la colonne de chargement afin d'éviter le passage vers la colonne analytique de l'octanoate d'éthyle qui serait trop fortement retenu (figure 2.50).

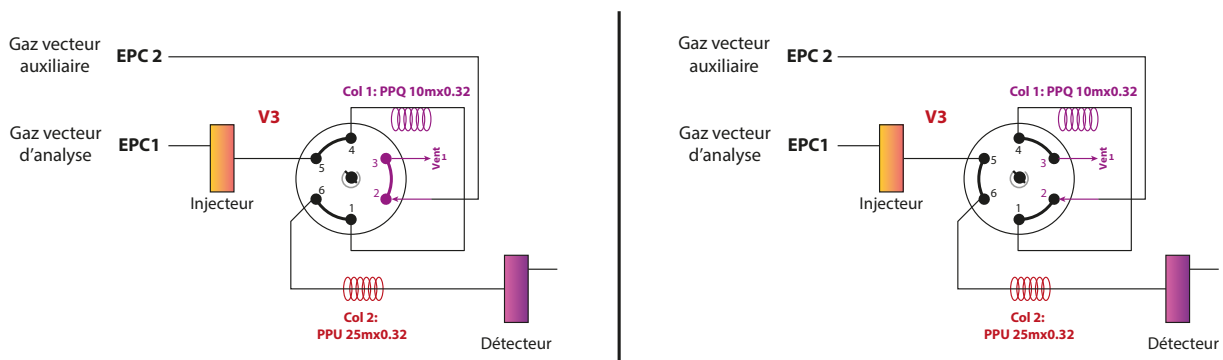


FIGURE 2.50 – Vanne rotative. À gauche : en position « injection » ; À droite : en position « backflush » [Malicet, 2015]

Dans un premier temps, l'échantillon injecté passe dans la colonne n°1 (où l'octanoate d'éthyle est retenu), l'eau continue sa direction vers la colonne n°2 à l'aide du gaz vecteur d'analyse EPC1 (Contrôleur de Pression Électronique). Une fois l'élution de l'eau observée sur le chromatogramme, on commute la vanne V3 ce qui fait passer le gaz vecteur auxiliaire EPC2

à contrecourant et empêche la progression d'octanoate d'éthyle dans la colonne.

Une solution étalon octanoate d'éthyle + eau a été préparée (environ 3700 ppm en eau) puis analysée, figure 2.51 et figure 2.52. Connaissant la pente de la droite, nous pouvons déterminer la quantité d'eau contenue dans la phase organique. Les conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse de l'eau sont identiques à celles au tableau 2.4.

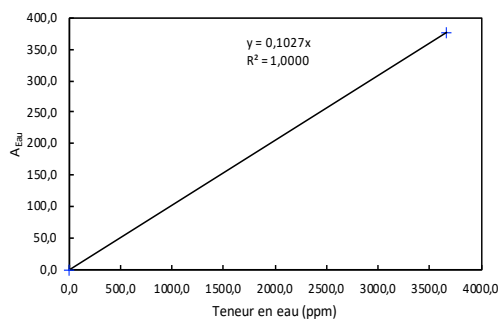


FIGURE 2.51 – Courbe d'étalonnage pour l'analyse de l'eau dans la phase organique

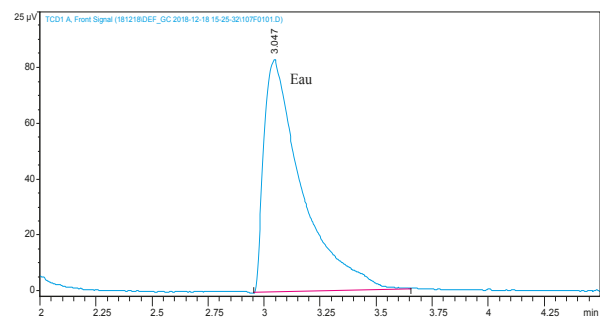


FIGURE 2.52 – Chromatogramme typique obtenu par analyse GC de l'eau dans la phase organique

## 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les différents dispositifs utilisés pour l'étude des équilibres de phases :

- 1) L'appareil statique qui nous a permis de déterminer les équilibres liquide–vapeur des corps purs : furfural, 1-butanol, mésitylène, *n*-dodécane, octanoate d'éthyle et de cinq de leur mélange binaire.
- 2) Les cellules d'équilibre liquide–liquide (mode discontinu) pour l'étude de cinq mélanges binaires et six ternaires des constituants mentionnés ci-dessus en présence d'eau.
- 3) L'appareil d'équilibre liquide–liquide en mode dynamique pour la détermination de faibles solubilités dans le cas des deux ternaires 1-butanol–eau–*n*-dodécane et furfural–eau–*n*-dodécane.

L'analyse des phases lors de l'étude des équilibres a été réalisée principalement par la chromatographie en phase gazeuse. Il a été nécessaire d'utiliser plusieurs détecteurs : détecteur à ionisation de flamme, détecteur à conductibilité thermique et le spectromètre de masse quand le composé analysé est à l'état de trace.

Pour l'analyse de l'eau, dans la majorité des cas, c'est la méthode de Karl Fischer qui a été employée.

Nous verrons au chapitre suivant les résultats obtenus par ce travail expérimental conséquent.

## Références

- [Balasubramonian *et al.*, 2014] BALASUBRAMONIAN, S., KUMAR, S., SIVAKUMAR, D. et MUDALI, U. K. (2014). Application of COSMO-RS Method for the Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium of Water/n-Dodecane/1-Butanol. *International Scholarly Research Notices*, 2014: e415732. Publisher : Hindawi.
- [Belabbaci *et al.*, 2012] BELABBACI, A., VILLAMAÑAN, R. M., NEGADI, L., MARTIN, C. M., AIT KACI, A. et VILLAMAÑAN, M. a. (2012). Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 1-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(1):114–119. Publisher : American Chemical Society.
- [Chen *et al.*, 2017] CHEN, J., RAZDAN, N., FIELD, T., LIU, D. E., WOLSKI, P., CAO, X., PRAUSNITZ, J. M. et RADKE, C. J. (2017). Recovery of dilute aqueous butanol by membrane vapor extraction with dodecane or mesitylene. *Journal of Membrane Science*, 528:103–111.
- [Letcher et Siswana, 1992] LETCHER, T. M. et SISWANA, P. M. (1992). Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 74:203–217.
- [Malicet, 2015] MALICET, V. Y. (2015). *Développement d'une vanne d'injection d'échantillons liquides pour la micro-chromatographie en phase gazeuse – Applications à des problématiques industrielles*. Thèse de doctorat, UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1.
- [Mokbel *et al.*, 2016] MOKBEL, I., LINDEMANN, C., DUCHET-SUCHAUX, P. et JOSE, J. (2016). Liquid–liquid equilibria of binary and ternary systems involving monoethyleneglycol, water, n-alkanes at three temperatures : 283.15, 303.15 and 333.15 K. *Fuel*, 163:17–24. Publisher : Elsevier.
- [Stephenson et Stuart, 1986] STEPHENSON, R. et STUART, J. (1986). Mutual binary solubilities : water-alcohols and water-esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 31(1):56–70.

[Tranchant, 1996] TRANCHANT, J. (1996). Chromatographie en phase gazeuse. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2(P1485): p1485–1.

# 3

## Résultats expérimentaux

---

## 3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude des différents équilibres de phases évoqués dans le précédent chapitre :

- ✓ Pressions de vapeur des constituants purs.
- ✓ Équilibres liquide–vapeur des cinq binaires.
- ✓ Équilibres liquide–liquide des quatre binaires.
- ✓ Équilibres liquide–liquide des six ternaires soluté–diluante (eau)–solvant d'extraction.

Nos données expérimentales seront comparées à celle de la littérature lorsqu'elles sont disponibles.

Dans le cas particulier des équilibres liquide–vapeur la méthode statique utilisée ne permettant pas d'analyser la phase vapeur, cette dernière a été calculée par la méthode de Barker que nous rappelons brièvement. Les compositions des phases liquides issues des mesures des pressions de vapeur ont été contrôlées par analyse.

Pour la clarté de la présentation les résultats obtenus sur les différents systèmes sont présentés sous forme de graphes, les valeurs numériques étant reportées dans les annexes.

## 3.2 Équilibres liquide–vapeur

### 3.2.1 Corps purs

La mesure des pressions de vapeur des corps purs a été effectuée entre 273 K et 363 K en utilisant l'appareil statique décrit précédemment.

Les résultats expérimentaux ont été lissés par l'équation d'Antoine :

$$\log_{10} P(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{C + T(^{\circ}\text{C})} \quad (3.1)$$

L'écart moyen de lissage a été calculé selon la relation :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{moyen} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right| \quad (3.2)$$

Avec

$P_{exp}$  : pression expérimentale

$P_{cal}$  : pression calculée

$n$  : le nombre de points expérimentaux

Dans le tableau 3.1 sont donnés les paramètres de la relation d'Antoine de ces composés ainsi que l'écart relatif de lissage. Ce dernier ne dépasse pas 1%, ce qui montre la cohérence des mesures.

**TABLEAU 3.1** – Paramètres de la relation d'Antoine (A, B et C), écart type sur les paramètres ( $\sigma$ ) et écart moyen de lissage des corps purs

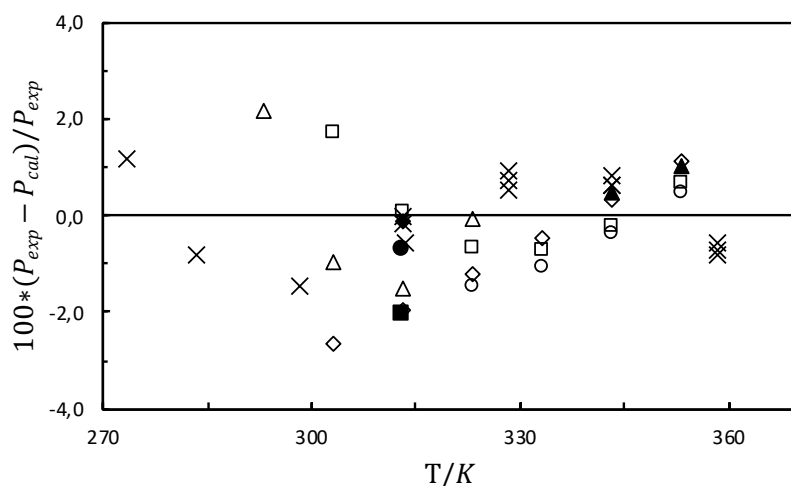
Composé	T(K)	A ( $\sigma_A$ )	B ( $\sigma_B$ )	C ( $\sigma_C$ )	$\delta P/P$ (%)
1-butanol	273,28 - 358,40	8,243 (0,095)	1769 (48)	213,7 (3,5)	0,71
<i>n</i> -dodécane	303,17 - 363,10	7,460 (0,255)	1923 (135)	206,4 (9,2)	0,49
Mésitylène	273,22 - 363,34	7,439 (0,047)	1775 (26)	227,3 (1,9)	0,39
Furfural	272,95 - 363,41	7,738 (0,128)	1883 (68)	228,8 (4,8)	0,97
Octanoate d'éthyle	283,02 - 363,56	7,998 (0,111)	2170 (60)	222,8 (3,7)	0,56

Les points expérimentaux (T,P) sont reportés dans le tableau A.1 à A.5 (annexe A).

### 3.2.1.1 Comparaison des pressions de vapeur expérimentales avec les données de la littérature

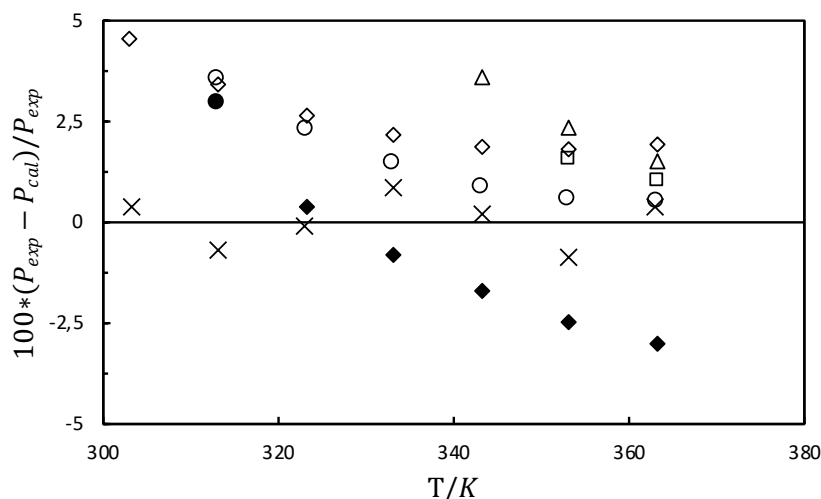
Le 1-butanol a été très étudié dans la littérature, figure 3.1. Nos résultats expérimentaux sont en très bon accord avec ceux rapportés par les différents auteurs.

Il n'existe pas de données bibliographiques entre 273 K et 293 K.

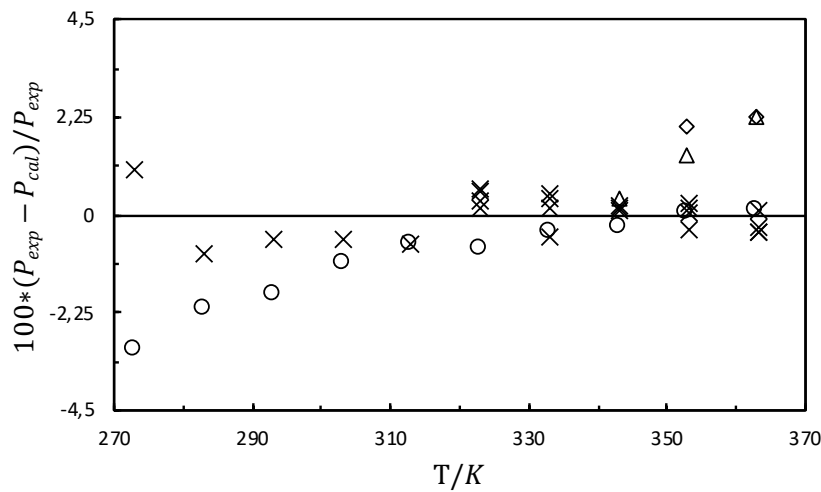


**FIGURE 3.1** – Écart entre les pressions de vapeur expérimentales du 1-butanol et les valeurs issues de la littérature :  $\times$ , nos valeurs expérimentales;  $\diamond$ , [Nasirzadeh *et al.*, 2004];  $\circ$ , [Dejuz *et al.*, 1997];  $\Delta$ , [Gracia *et al.*, 1992];  $\square$ , [Kempe et Kreps, 1969];  $\blacklozenge$ , [Belabbaci *et al.*, 2012];  $\bullet$ , [Oracz et Kolasińska, 1987];  $\blacktriangle$ , [Brown et Smith, 1959];  $\blacksquare$ , [Geiseler *et al.*, 1973]

Pour le *n*-dodécane et le mésitylène, nos données sont en bon accord avec celles de la littérature, figure 3.2 et figure 3.3. L'écart relatif ne dépasse pas 5% dans les deux cas.

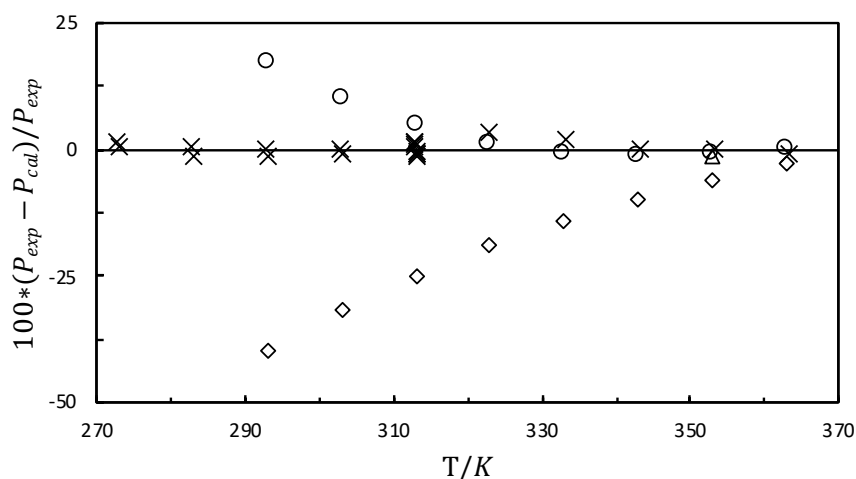


**FIGURE 3.2** – Écart entre les pressions de vapeur expérimentale de *n*-dodécane et les valeurs issues de la littérature :  $\times$ , nos valeurs expérimentales;  $\diamond$ , [Sasse *et al.*, 1988];  $\circ$ , [Allemand *et al.*, 1986];  $\Delta$ , [Dejuz *et al.*, 1996];  $\square$ , [Morgan et Kobayashi, 1994];  $\blacklozenge$ , [Narasigadu *et al.*, 2012];  $\bullet$ , [Belabbaci *et al.*, 2012]

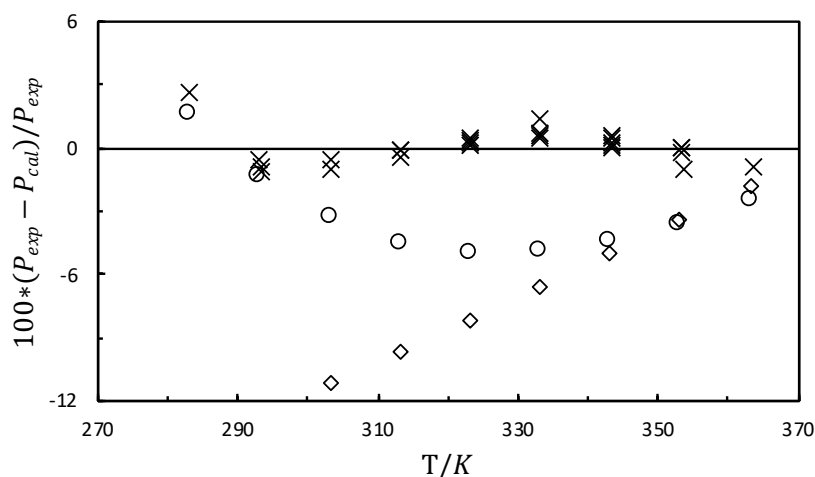


**FIGURE 3.3** – Écart entre les pressions de vapeur expérimentales de mésitylène et les valeurs issues de la littérature : ×, nos valeurs expérimentales ; ◇, [Forziati *et al.*, 1949] ; ○ [Kassel, 1936] ; △, [Park et Gmehling, 1989]

La figure 3.4 montre la comparaison des pressions de vapeur expérimentales du furfural avec celles de la littérature. Aux températures supérieures à 300 K (soit à des pressions supérieures à 800 Pa) nos données sont en accord avec celles de [Pearce et Gerster, 1950] et celles de [Tai *et al.*, 2014]. Par contre aux températures inférieures à 300 K, nous observons un écart croissant entre nos mesures et celles de [Pearce et Gerster, 1950], nos résultats étant supérieurs à ceux des auteurs. Nos données sont en accord avec celles de [Mertes et Colburn, 1947] uniquement aux températures les plus élevées et on observe un écart croissant lorsque la température décroît. À 293,25 K l'écart relatif atteint 40%, nos valeurs étant inférieures à celles des auteurs. Il est à noter que [Mertes et Colburn, 1947] ont utilisé une méthode par saturation alors que [Pearce et Gerster, 1950] ont réalisé les mesures par ébulliométrie.



**FIGURE 3.4** – Écart entre les pressions de vapeur expérimentales de furfural et les valeurs issues de la littérature :  $\times$ , nos valeurs expérimentales ;  $\diamond$ , [Mertes et Colburn, 1947] ;  $\circ$ , [Pearce et Gerster, 1950] ;  $\Delta$ , [Tai *et al.*, 2014]



**FIGURE 3.5** – Écart entre les pressions de vapeur expérimentales de l'octanoate d'éthyle et les valeurs issues de la littérature :  $\times$ , nos valeurs expérimentales ;  $\diamond$ , [Plyasunov *et al.*, 2004] ;  $\circ$ , [Benziane *et al.*, 2011]

Quant aux pressions de vapeur de l'octanoate d'éthyle, figure 3.5, nos résultats sont en bon accord avec ceux de [Benziane *et al.*, 2011], l'écart relatif maximal ne dépasse pas 6% dans le domaine exploré. En revanche, le désaccord avec les données de [Plyasunov *et al.*, 2004] s'accroît lorsque les pressions diminuent. L'écart atteint 11% pour les pressions de vapeur de l'ordre de 30 Pa. Cet auteur a utilisé une méthode ébulliométrique, il est bien connu que la méthode ébulliométrique est mal adaptée aux mesures de très faibles pressions de vapeur.

### 3.2.2 Systèmes binaires

La description « complète » de l'équilibre liquide–vapeur d'un système à multiconstituants nécessite la donnée de la composition des deux phases ainsi que celle de la température et de la pression de vapeur. L'acquisition de ces données est généralement effectuée soit par ébulliométrie au moyen d'un appareil permettant la recirculation des phases et leur prélèvement pour analyse, soit par la méthode statique-analytique dans laquelle la plupart du temps seule la phase vapeur est analysée tandis que la phase liquide à une composition considérée comme constante (ou est analysée en fin d'expérience). L'acquisition de l'ensemble de ces données demande un travail expérimental important qu'il est possible de soulager si on opte pour la méthode dite « incomplète » dans laquelle seule une composition est déterminée, généralement celle de la phase liquide. Comme indiqué dans le paragraphe précédent c'est cette méthode que nous avons utilisé au moyen de l'appareil statique du laboratoire. La composition de la phase vapeur est alors calculée à partir de la pression totale en utilisant la relation de Gibbs-Duhem. Plusieurs techniques ont été proposées pour effectuer ce calcul, la plus utilisée est celle de [Barker, 1953] que nous rappelons brièvement dans le cas d'un système binaire.

L'équilibre entre deux phases, pour un système binaire donné, suppose l'égalité des fugacités de chacun des composés dans chacune des deux phases :

$$f_i^v = f_i^l \quad (3.3)$$

Avec :

$f_i^v$  : fugacité du constituant  $i$  en phase vapeur

$f_i^l$  : fugacité du constituant  $i$  en phase liquide

qui peut également s'écrire sous la forme suivante :

$$y_i \phi_i P = x_i \gamma_i f_i^0 \exp \left[ \int_{P_i}^P \frac{V_i}{RT} dP \right] \quad (3.4)$$

Avec :

$P$  : pression totale d'équilibre

$P_i$  : pression de vapeur du constituant  $i$  pur

$y_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase vapeur

$\phi_i$  : coefficient de fugacité de la phase vapeur pour le constituant  $i$

$x_i$  : fraction molaire du constituant  $i$  dans la phase liquide

$\gamma_i$  : coefficient d'activité du constituant  $i$  dans la phase liquide

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

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

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

$$P = \gamma_1 x_1 p_1 + \gamma_2 x_2 p_2 \quad (3.5)$$

Avec :

$\gamma_i$  coefficient d'activité du constituant  $i$  dans la phase liquide

$p_i$  : pression de vapeur « corrigée » du constituant  $i$

Les pressions de vapeur « corrigées » sont données par les relation :

$$p_1 = P_1 \exp \left[ \frac{(V_1 - B_{11})(P - P_1) - P \delta_{12} y_2^2}{RT} \right] \quad (3.6)$$

$$p_2 = P_2 \exp \left[ \frac{(V_2 - B_{22})(P - P_2) - P \delta_{12} y_1^2}{RT} \right] \quad (3.7)$$

Avec :

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (3.8)$$

Où

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

$B_{ij}$  : coefficient du viriel croisé

En plus du comportement éventuellement « non parfait » de la phase vapeur, les relations (3.6) et (3.7) prennent en compte l'influence de la

pression totale sur la pression de vapeur des constituants purs (correction dit de Poynting représentée par le terme exponentiel résiduel si on fait abstraction des coefficients de viriel).

L'enthalpie libre d'excès molaire  $G^E$  a été représentée par un polynôme de Redlich-Kister :

$$G^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^m RTG_j(2x_1 - 1)^{j-1} \quad (3.9)$$

$m$  étant le nombre de paramètres de lissage  $G_j$

En faisant intervenir les enthalpies libres partielles d'excès,  $\overline{G}_i^E$ , on peut exprimer :

$$G^E = x_1\overline{G}_1^E + x_2\overline{G}_2^E \quad (3.10)$$

Avec :

$$\overline{G}_i^E = RT \ln \gamma_i = \frac{\delta [(n_1 + n_2)G^E]}{\delta n_i} \quad (3.11)$$

La dérivation indiquée ci-dessus conduit aux expressions des coefficients d'activité :

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \sum_{j=1}^m \{G_j(x_1 - x_2)^{j-2} [(2j - 1)x_1 - x_2]\} \quad (3.12)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \sum_{j=1}^m \{G_j(x_1 - x_2)^{j-2} [x_1 - (2j - 1)x_2]\} \quad (3.13)$$

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

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (T, P = \text{constantes}) \quad (3.14)$$

Il est à remarquer que du fait de l'utilisation dans les calculs de l'équation de Gibbs-Duhem il n'est pas possible d'utiliser cette dernière pour tester la cohérence thermodynamique des données acquises.

À partir des résultats expérimentaux  $(x, P_{exp})$ , les valeurs optimales des coefficients  $G_j$ , pour chaque isotherme sont déterminées par moindres carrés en minimisant la quantité :

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

Il en résulte les valeurs optimales des coefficients d'activité  $\gamma_i$  au moyen des équations (3.12) et (3.13).

La relation (3.5) est « rigoureuse » si l'écart à l'idéalité de la phase vapeur est correctement décrit par la relation du viriel tronquée après le second terme et si les volumes molaires des phases liquides sont indépendants de la pression.

Dans notre cas particulier, vu que les pressions mesurées sont toujours faibles, les calculs ont été effectués sans la prise en compte des coefficients du viriel (comportement parfait de la phase vapeur) et en négligeant la correction de Poynting, ce qui conduit à l'expression suivante pour la composition de la phase vapeur :

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i}{P} P_i \quad (3.15)$$

Les équilibres liquide–vapeur de cinq systèmes binaires ont été étudiés à plusieurs températures dans un intervalle de température compris entre 273 K et 363 K par pas de 10 degrés. Il s'agit des mélanges binaires suivants :

- ✓ *n*-dodécane+ 1-butanol
- ✓ Mésitylène+ 1-butanol
- ✓ 1-butanol + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + mésitylène

L'ensemble de nos données expérimentales, pour chaque binaire, a été exploité par la méthode de Barker dont les compositions de la phase vapeur

$y_i$ , les écarts entre les pressions expérimentales et ajustées  $\delta P/P(\%)$ , les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  et les énergies molaires d'excès de Gibbs  $G^E$  sont disponibles en annexe B dans les tableau B.1 - tableau B.5. De même, les tableau B.6 - tableau B.10 (annexe B) présentent les paramètres A, B et C de l'équation d'Antoine obtenus par ajustement des pressions totales pour chacun des mélanges étudiés.

Quant aux paramètres de lissage par le polynôme de Redlich-Kister de nos données expérimentales des mélanges,  $G_j$ , ils sont regroupés dans le tableau B.11 (annexe B).

Afin d'éviter la multiplication des graphes les divers diagrammes d'équilibre liquide-vapeur binaire sont représentés au chapitre 4 sur lesquels nous avons également porté les résultats des modélisations. Nous nous contentons d'indiquer dans le tableau 3.2 les écarts moyens d'ajustement  $\delta PP(\%)$  des différents binaires tous isothermes confondus. Un bon accord entre les données expérimentales et et les données calculées par la méthode de Barker est observé. L'écart moyen d'ajustement ne dépasse pas les 1,5%.

**TABLEAU 3.2** – Écart moyen d'ajustement  $\delta P/P(\%)$  par la méthode de Barker des équilibres liquide-vapeur binaires

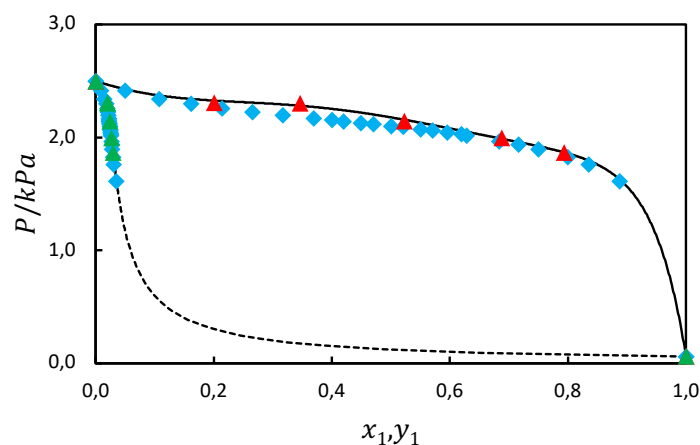
Binaire	Intervalle de température (K)	$N_i$	$\delta P/P$ (%)
<i>n</i> -dodécane (1) + 1-butanol (2)	273,15-363,15	70	1,33
Mésitylène (1) + 1-butanol (2)	273,15-363,15	70	0,76
1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)	283,15-363,15	63	0,39
Furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)	283,15-363,15	63	1,18
Mésitylène (1) + furfural (2)	273,15-363,15	80	0,31

### 3.2.2.1 Comparaison avec les données de la littérature

Parmi les cinq systèmes binaires étudiés, seul le système *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2), a pu être comparé avec la littérature. [Belabbaci *et al.*, 2012] ont mesuré les pressions de vapeur de ce système à une température, 313,15 K. Nos résultats (pressions totales d'équilibre

et composition des phases vapeur calculées) sont en bon accord avec ces auteurs, (figure 3.6).

Pour les autres systèmes binaires aucune donnée expérimentale n'est disponible dans la littérature.



**FIGURE 3.6** – Équilibre liquide–vapeur du système *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2) à 313,15 K : ▲, nos valeurs expérimentales ; ◆, [Belabbaci *et al.*, 2012] ; (—), courbe d'ébullition ajustée par la méthode de Barker ; ▲, composition de la phase vapeur calculée par la méthode de Barker ; (---), courbe de rosée calculée par la méthode de Barker

### 3.3 Équilibres liquide–liquide

#### 3.3.1 Systèmes binaires et comparaison avec les données bibliographiques

Pour rappel, les mélanges binaires pour lesquels des mesures d'équilibre liquide–liquide ont été réalisés sont les suivants :

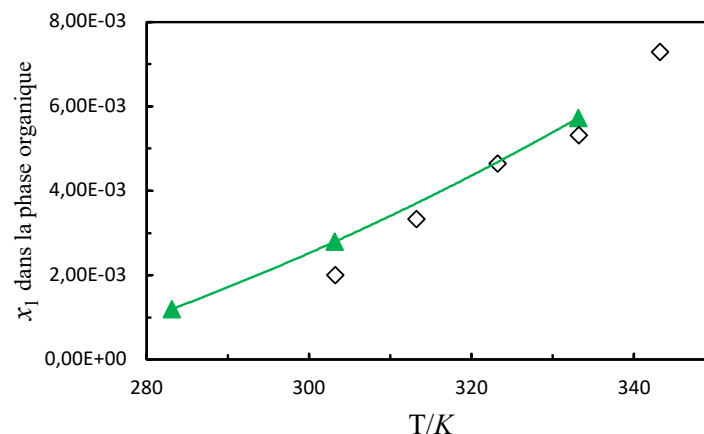
- ✓ Eau + mésitylène
- ✓ Eau + octanoate d'éthyle
- ✓ Eau + furfural
- ✓ *n*-dodécane + furfural

Les tableaux des solubilités mutuelles des ELL dans les deux phases pour les quatre binaires sont disponibles en annexe C tableau C.1 et tableau C.2.

### 3.3.1.1 Solubilité de l'eau dans la phase organique - Comparaison avec la littérature

#### 3.3.1.1.1 Cas du système eau (1) + mésitylène (2)

Pour le système eau (1) + mésitylène (2), nous avons réalisé trois déterminations à 283,15 K, 303,15 K, 333,15 K, figure 3.7. Les teneurs en eau de la phase organique exprimées en fraction molaire déterminées par la méthode de Karl Fischer sont de l'ordre de  $10^{-3}$ . Nos données à 303,15 K et 333,15 K sont en bon accord avec celles de [Shen *et al.*, 2016] mais ces auteurs n'ont pas étudié l'isotherme 283,15 K.



**FIGURE 3.7** – Solubilité de l'eau dans la phase organique pour le binaire eau (1) + mésitylène (2) : ▲, nos valeurs expérimentales ; ◇, [Shen *et al.*, 2016]

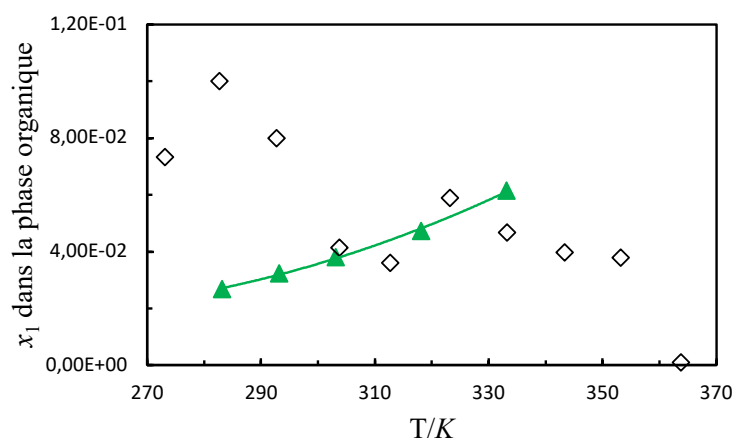
#### 3.3.1.1.2 Cas du système eau (1) + octanoate d'éthyle (2)

Dans le cas de ce système, cinq déterminations ont été réalisées entre 283,15 K, et 333,15 K, figure 3.8. Les teneurs en eau, déterminées par la méthode Karl Fischer, se trouvent dans l'intervalle des fractions molaires compris entre  $2 \cdot 10^{-2}$  et  $6 \cdot 10^{-2}$ . La comparaison avec la littérature montre que nos résultats compris entre 303,15 K et 333,15 K, sont dans l'ordre de grandeur de ceux de [Stephenson et Stuart, 1986], en particulier le point à 303,15 K.

Pour les points à 283,15 K et 293,15 K, nos données sont en total désaccord avec ces auteurs.

Au vu de la figure 3.8, nous observons que les points de

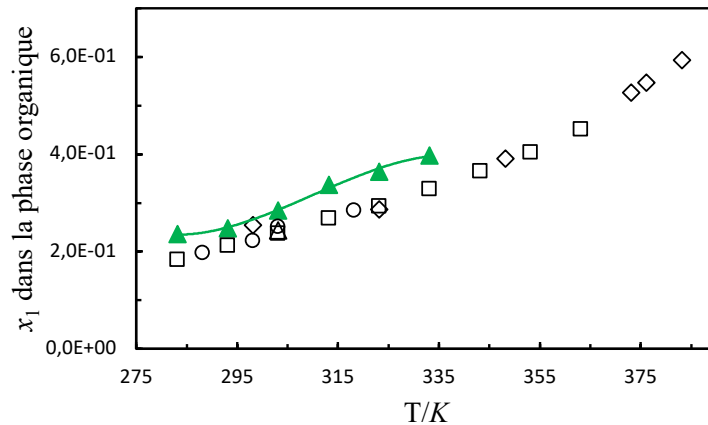
[Stephenson et Stuart, 1986] déterminés par chromatographie en phase gazeuse/TCD, sont très dispersés et semblent incohérents. En effet, excepté dans de rares cas, la solubilité de l'eau dans un solvant augmente généralement avec la température. Or nous observons que la tendance des points déterminés par chromatographie par ces auteurs est plutôt vers une diminution de la solubilité avec l'augmentation de la température.



**FIGURE 3.8** – Solubilité de l'eau dans la phase organique du binaire eau (1) + octanoate d'éthyle (2) : ▲, nos valeurs expérimentales ; ◇, [Stephenson et Stuart, 1986]

### 3.3.1.1.3 Cas du système eau (1) + furfural (2)

Nous rappelons que dans le cas de ce binaire, nous avons utilisé la chromatographie en phase gazeuse avec détection TCD pour déterminer la teneur en eau de la phase organique. Ce système a été étudié par plusieurs auteurs : [de Almeida *et al.*, 2012] et [Croker et Bowrey, 1984] ont utilisé la densimétrie/réfractométrie et [Stephenson, 1993] la CPG/TCD, [Gómez Marigliano *et al.*, 1998] indiquent avoir utilisé la méthode Karl Fischer pour analyser l'eau dans la phase organique. Le furfural étant un aldéhyde, comme indiqué dans le paragraphe précédent, ces derniers auteurs ont utilisé un coulomètre Karl Fischer comportant un diaphragme séparant les compartiments anioniques et cationiques contenant des réactifs différents. Nos points expérimentaux sont assez en bon accord avec les différents auteurs bien que la valeur systématiquement plus élevée. Cet écart systématique pourrait être dû à une sous-estimation de la teneur en eau des étalons lors de nos analyses CPG.

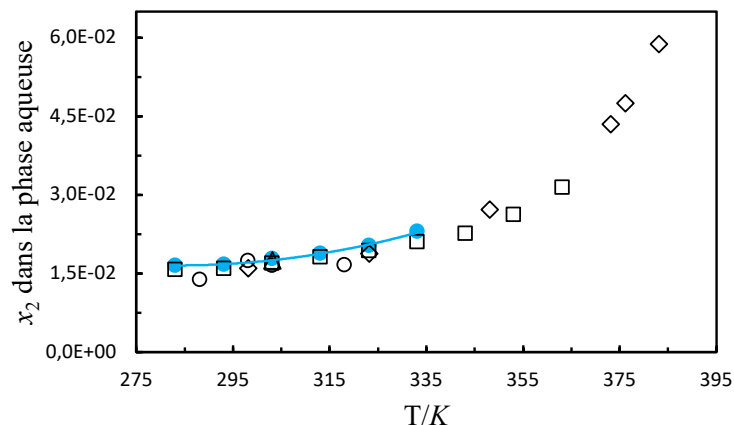


**FIGURE 3.9** – Solubilité de l'eau dans la phase organique du binaire eau (1) + furfural (2) : ▲, nos valeurs expérimentales; ◇, [Gómez Marigliano *et al.*, 1998]; ○, [de Almeida *et al.*, 2012]; △, [Croker et Bowrey, 1984]; □, [Stephenson, 1993]

### 3.3.1.2 Solubilité des constituants organiques dans la phase aqueuse - Comparaison avec la littérature

#### 3.3.1.2.1 Cas du système eau (1) + furfural (2)

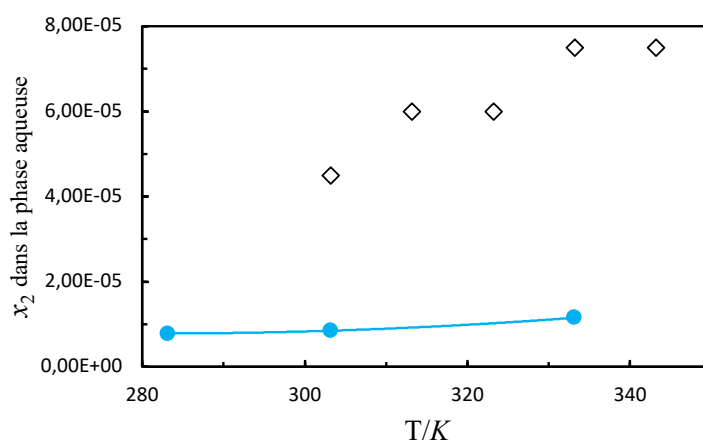
Nous retrouvons les mêmes auteurs que précédemment avec l'utilisation des mêmes techniques analytiques. La composition entre nos mesures expérimentales et les données publiées par ces auteurs montre un très bon accord, (figure 3.10).



**FIGURE 3.10** – Solubilité du furfural dans la phase polaire en fonction de la température du binaire eau(1) + furfural (2); ●, nos valeur expérimentales; ◇, [Gómez Marigliano *et al.*, 1998]; ○, [de Almeida *et al.*, 2012]; △, [Croker et Bowrey, 1984]; □, [Stephenson, 1993]

### 3.3.1.2.2 Cas du système eau (1) + mésitylène (2)

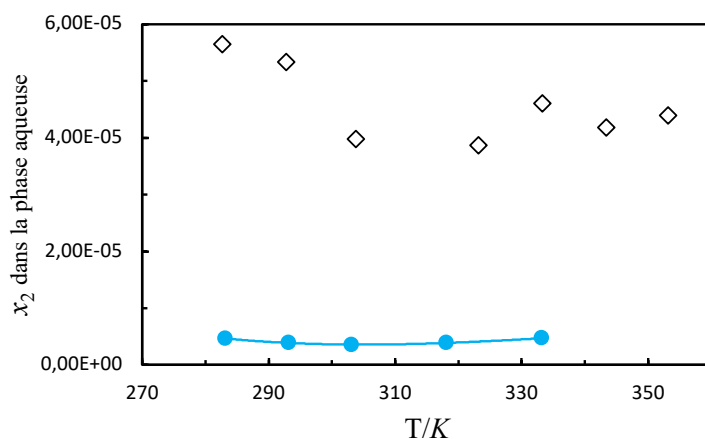
La concentration du mésitylène dans la phase aqueuse a été déterminée par GC/FID. La solubilité de l'hydrocarbure dans l'eau est très faible, de l'ordre de  $10^{-5}$  en fraction molaire, figure 3.11. Nos valeurs sont nettement plus faibles que celles obtenues par [Shen *et al.*, 2016] qui ont également utilisé la GC/FID.



**FIGURE 3.11** – Solubilité du mésitylène dans la phase polaire en fonction de la température du binaire eau (1) + mésitylène (2); ●, nos valeurs expérimentales; ◇, [Shen *et al.*, 2016]

### 3.3.1.2.3 Cas du système eau (1) + octanoate d'éthyle (2)

La solubilité de l'ester dans l'eau, déterminée par GC/FID, est très faible et proche de celle du mésitylène :  $10^{-5}$  en fraction molaire. [Stephenson et Stuart, 1986] ont également étudié ce système par GC/TCD (ce détecteur est moins sensible que le FID). Leurs données se situent entre  $3,5 \cdot 10^{-5}$  et  $4 \cdot 10^{-5}$ , figure 3.12. Dans ce cas également nos résultats sont nettement plus faibles que ceux obtenus par [Stephenson et Stuart, 1986].

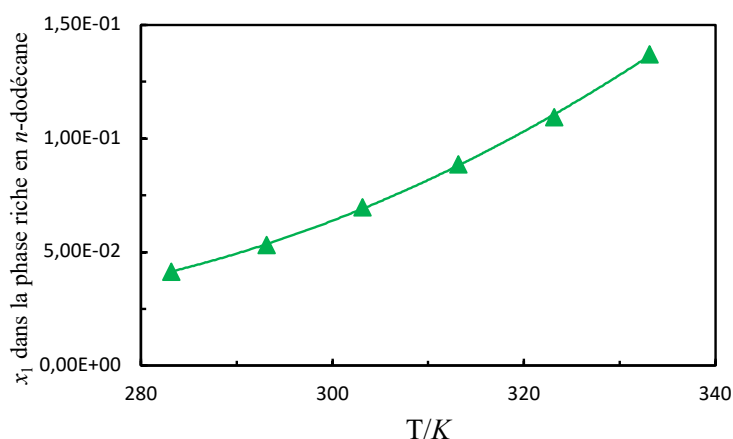


**FIGURE 3.12** – Solubilité d’octanoate d’éthyle dans la phase polaire en fonction de la température du binaire eau (1) + octanoate d’éthyle (2) ; ●, nos valeurs expérimentales ; ◇, [Stephenson et Stuart, 1986]

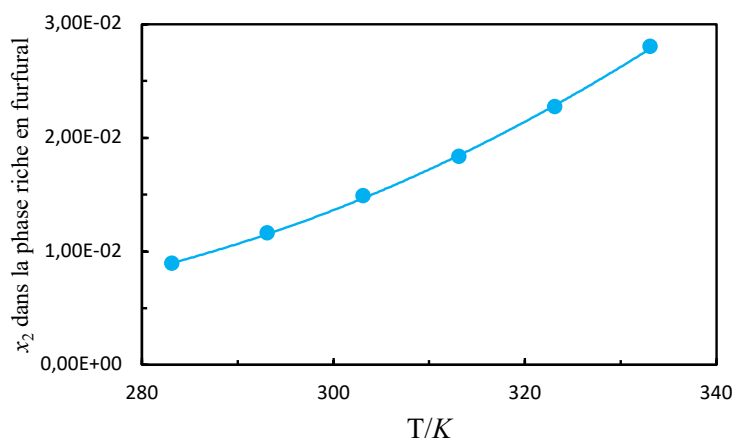
#### 3.3.1.2.4 Cas du système furfural (1) + *n*-dodécane (2)

Les solubilités réciproques ont été déterminée par GC/FID pour six températures, figure 3.13 et figure 3.14. Aucune donnée sur ce système n’a été trouvée dans la littérature pour comparaison.

On observe que le furfural est bien plus soluble dans le *n*-dodécane que ce dernier dans le furfural d’un facteur d’environ cinq (figure 3.13 et figure 3.14).



**FIGURE 3.13** – Solubilité du furfural dans la phase riche en *n*-dodécane en fonction de la température du binaire furfural (1) + *n*-dodécane (2)



**FIGURE 3.14** – Solubilité du *n*-dodécane dans la phase riche en furfural en fonction de la température du binaire furfural (1) + *n*-dodécane (2)

### 3.3.2 Systèmes ternaires

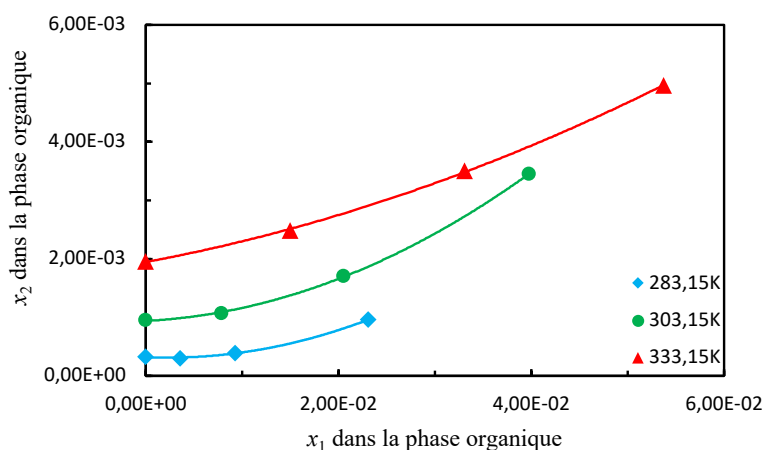
Toutes les données acquises sur les équilibres liquide–liquide des différents systèmes ternaires sont disponibles en annexe C (tableau C.3). Les six diagrammes obtenus appartiennent au « type 1 » selon la classification habituelle (figure 1.15) car ils comportent un binaire non miscibles (solvant-diluant), les deux autres binaires étant miscible. La représentation graphique des données expérimentales ternaires au moyen du diagramme triangulaire habituel est reportée au chapitre suivant car nous y joindrons les valeurs modélisées.

Dans un premier temps nous effectuerons une représentation graphique permettant de vérifier la cohérence de nos déterminations expérimentales binaires et ternaires. Nous représenterons ensuite les variations des coefficients de partage et des sélectivités en fonction des paramètres opératoires puis nous comparerons nos résultats expérimentaux avec les quelques données bibliographiques existantes.

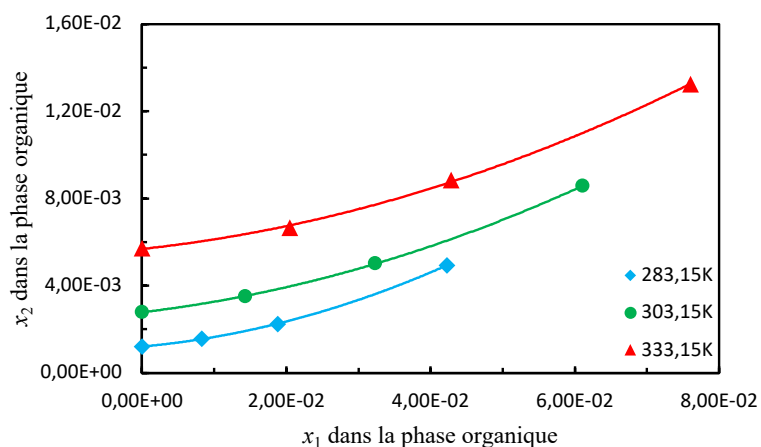
#### 3.3.2.1 Cohérence entre les données binaires et ternaires

La représentation graphique de la solubilité ternaire de l'eau dans la phase organique en fonction de la teneur en soluté (1-butanol ou furfural) dans cette même phase permet de vérifier la cohérence entre les données

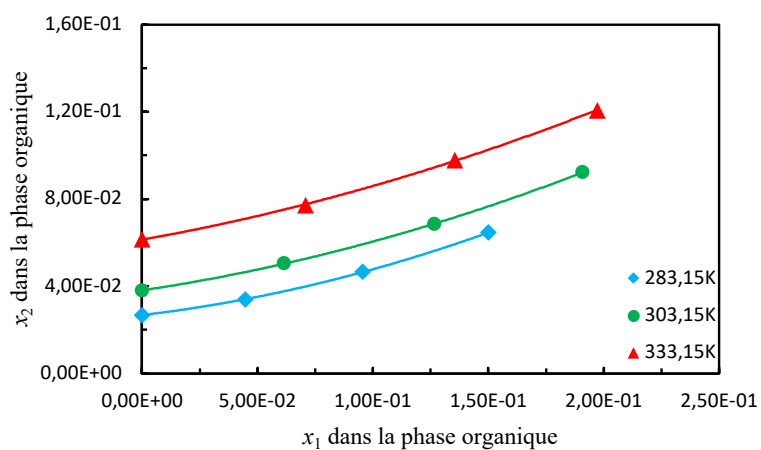
acquises lors des études des binaires avec celles des ternaires (effectuées dans des expérimentations séparées, avec entre autres des courbes d'éta-lonnages différentes). En effet l'extrapolation à teneur en soluté nulle des ternaires doit coïncider avec la solubilité de l'eau dans la phase organique des binaires correspondants (figure 3.15 à figure 3.20). On observe que seule la solubilité de l'eau dans le *n*-dodécane et dans le mésitylène à 333,15 K extrapolée à  $x_1 = 0$  respectivement des ternaires furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) (figure 3.18) et furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3) (figure 3.19) semblent surestimées par rapport aux données binaires. La très bonne cohérence de toutes les autres données binaires et ternaires est un gage de la fiabilité des mesures (figure 3.15, figure 3.16, figure 3.17 et figure 3.20).



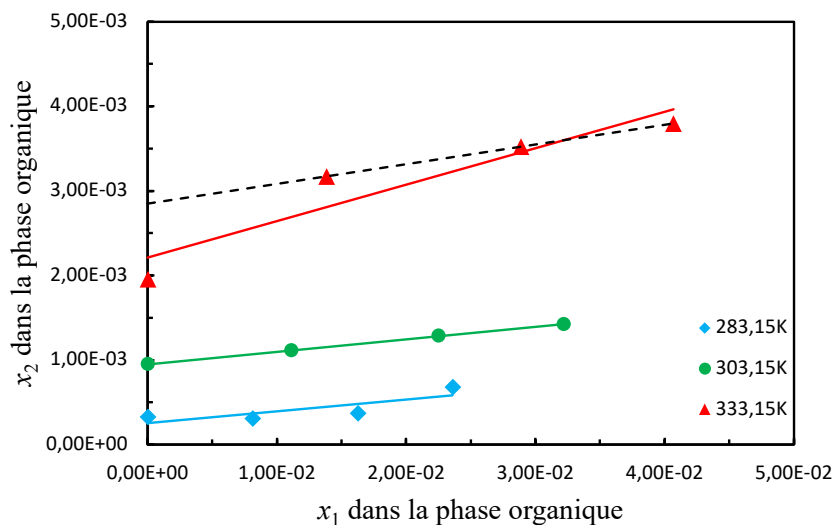
**FIGURE 3.15** – Système ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du 1-butanol en phase organique



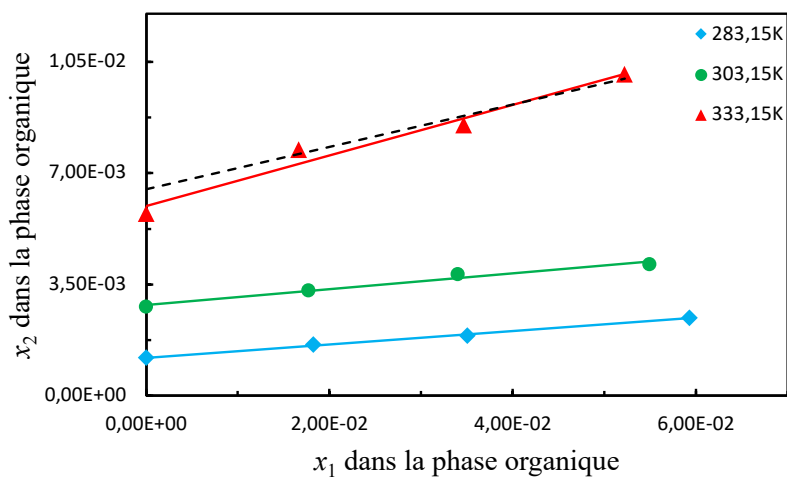
**FIGURE 3.16** – Système ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du 1-butanol en phase organique



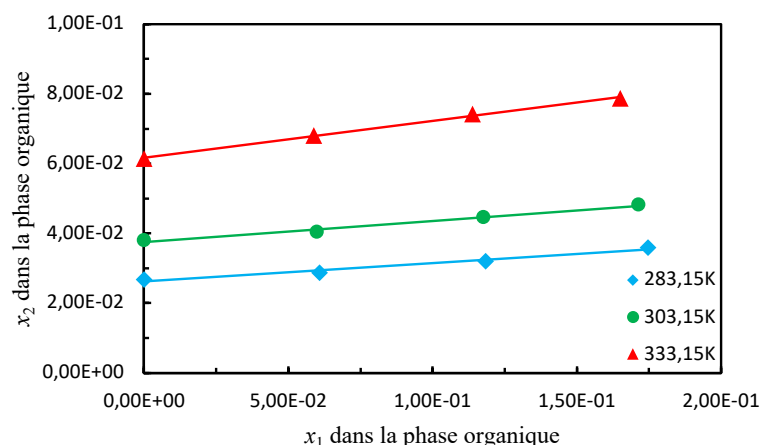
**FIGURE 3.17** – Système ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du 1-butanol en phase organique



**FIGURE 3.18** – Système ternaire furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du furfural en phase organique. (---) : extrapolation à  $x_1 = 0$  des trois données ternaires



**FIGURE 3.19** – Système ternaire furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3). Teneur en eau de la phase organique en fonction de la concentration du furfural en phase organique. (---) : extrapolation à  $x_1 = 0$  des trois données ternaires



**FIGURE 3.20** – Système ternaire furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3). Concentration en eau de la phase organique en fonction de la concentration du furfural en phase organique

Par ailleurs les solutés étant soit très polaire (1-butanol) soit légèrement polaire (furfural) on peut s'attendre à une augmentation de la solubilité de l'eau dans la phase organique lorsque la teneur en soluté polaire dans cette phase croît. Effectivement pour les deux solutés (figure 3.15 à figure 3.20), on observe bien cette tendance avec allure polynomiale dans le cas du 1-butanol et linéaire dans le cas du furfural. De plus l'augmentation de température déplace les isothermes vers les zones des concentrations plus élevées en eau dans la phase organique.

### 3.3.2.2 Coefficients de partage et sélectivités

Les coefficients de partage solvant/eau des solutés et les sélectivités par rapport à l'eau des différents systèmes ternaires sont présentés dans le tableau D.1 (annexe D).

Les figure 3.21 à figure 3.26 montrent leur variation en fonction des paramètres opératoires (température, concentration en soluté dans la phase aqueuse).

On observe une tendance commune :

- La constante de partage du soluté croît généralement en fonction de la température et de la concentration en soluté dans la phase aqueuse. Cependant dans le cas du système furfural–eau–octanoate d'éthyle

(figure 3.26) la constante de partage varie peu dans l'intervalle de valeur compris entre 35 et 38.

- Pour tous les systèmes la sélectivité par rapport à l'eau diminue en fonction de la température et de la concentration en soluté dans la phase aqueuse. Sous l'effet de la température l'augmentation de la solubilité de l'eau dans le solvant d'extraction est plus importante que l'augmentation de la solubilité du soluté dans le solvant d'extraction ce qui explique l'influence de ce paramètre.

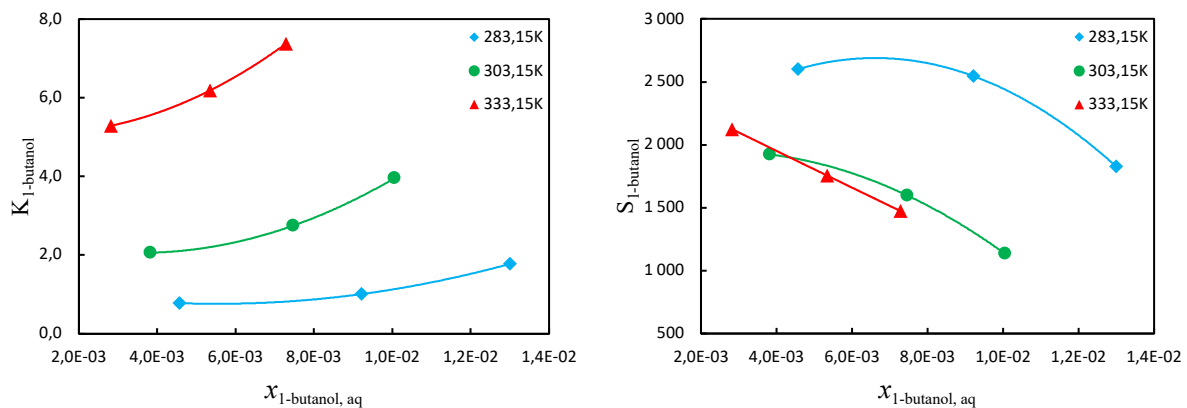


FIGURE 3.21 – Coefficient de partage et sélectivité du système 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3)

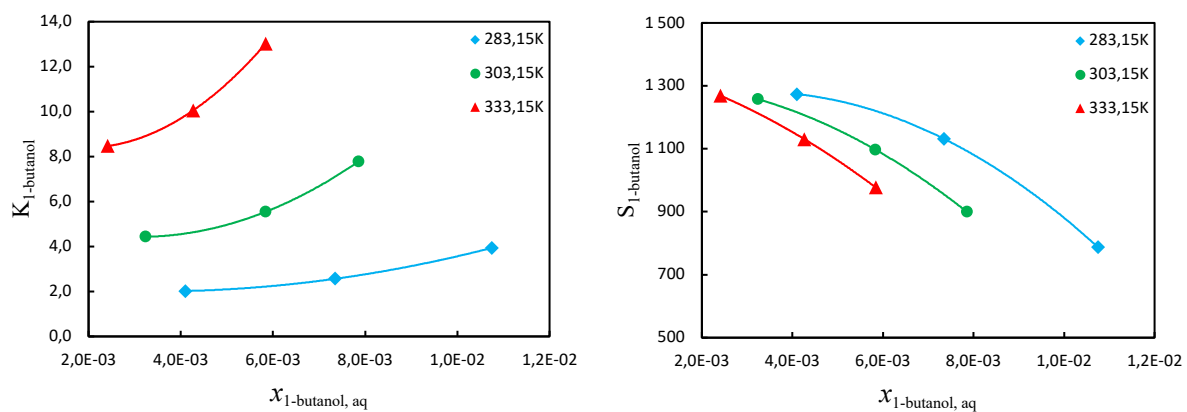


FIGURE 3.22 – Coefficient de partage et sélectivité du système 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3)

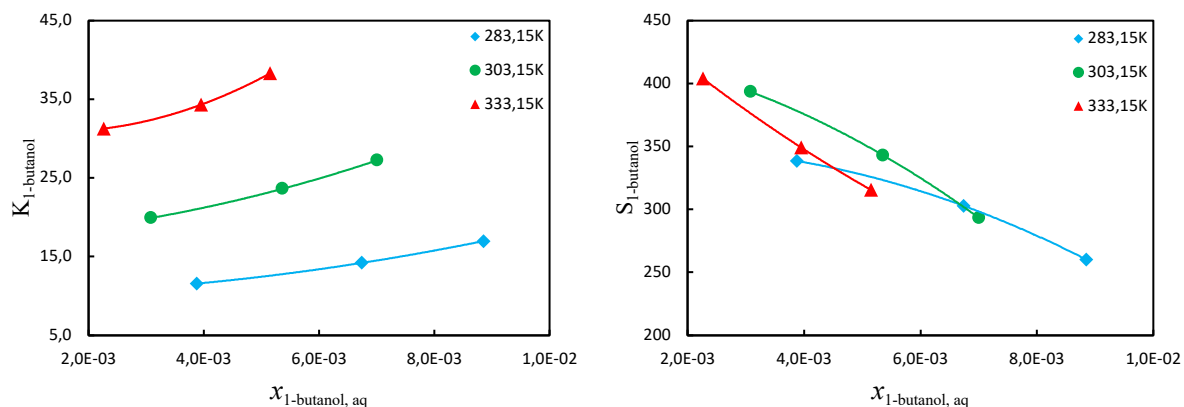


FIGURE 3.23 – Coefficient de partage et sélectivité du système 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)

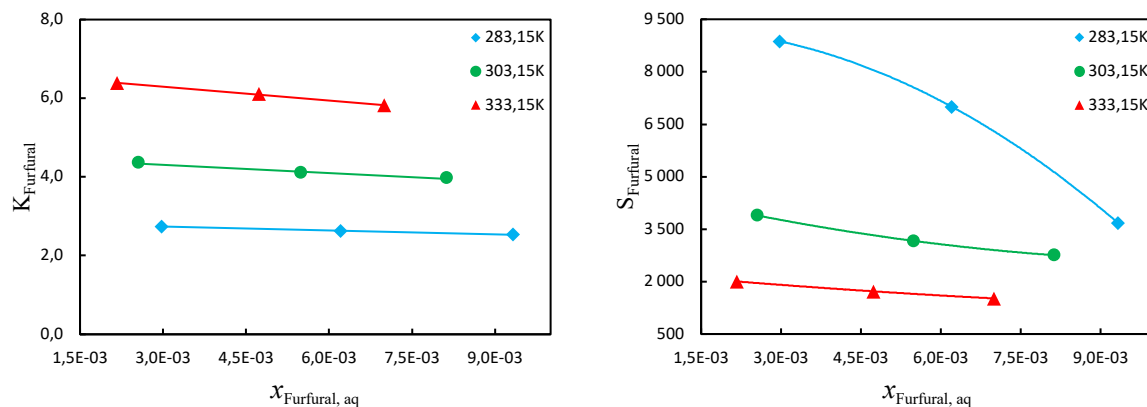


FIGURE 3.24 – Coefficient de partage et sélectivité du système furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3)

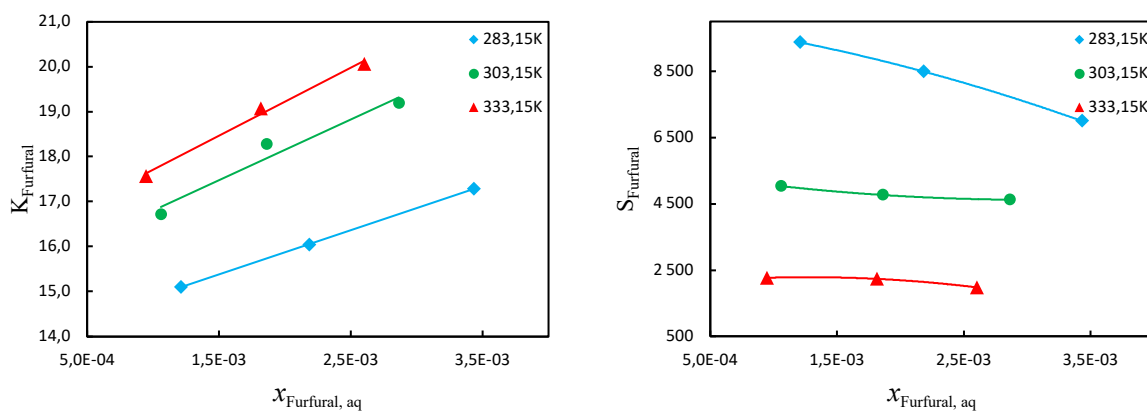
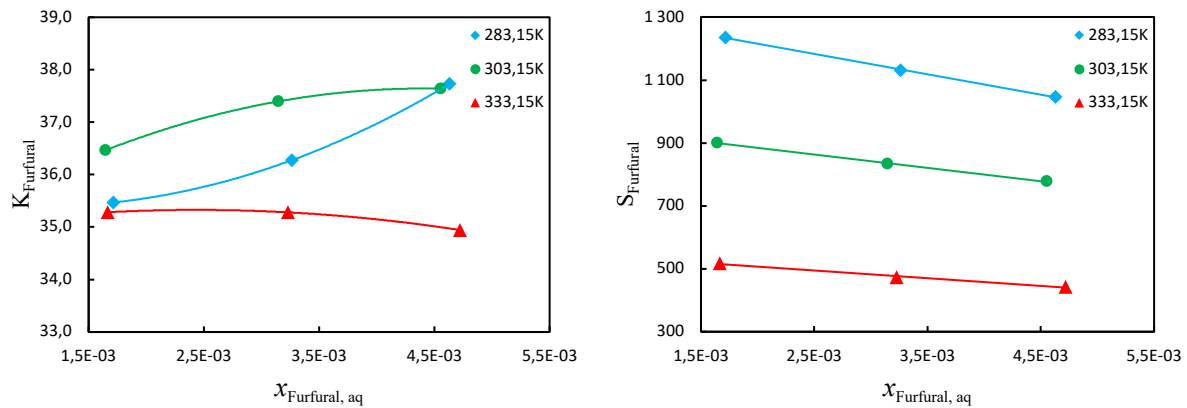


FIGURE 3.25 – Coefficient de partage et sélectivité du système furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3)



**FIGURE 3.26** – Coefficient de partage et sélectivité du système furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)

Les valeurs minimales et maximales des coefficients de partage et des sélectivités pour les différents solutés (incluant l'effet de la température et celui de la concentration en soluté dans la phase aqueuse) sont répertoriées dans le tableau 3.3.

Les constantes de partage des deux solutés (polaires) croissent dans l'ordre des solvants *n*-dodécane/mésitylène/octanoate d'éthyle correspondant à une polarité de ces derniers. Ce résultat était attendu. Dans le cas de l'octanoate d'éthyle les constantes de partage présentent les variations les plus faibles tout en ayant les valeurs les plus élevées.

On observe que la constante de partage du 1-butanol en solvant *n*-dodécane aux faibles températures est inférieure à l'unité ( $K_i = 0,78$ ) montrant que dans ces conditions son affinité pour le solvant est inférieure à son affinité pour l'eau.

Dans tous les cas les sélectivités sont très élevées et croissantes dans l'ordre octanoate d'éthyle/mésitylène/*n*-dodécane ce qui résulte d'une constante de partage de l'eau pour ces solvants de plus en plus faibles.

Les résultats précédents nous conduisent à privilégier l'octanoate d'éthyle comme solvant d'extraction car il conduit aux constantes de partages les plus élevées (comprises entre 12 et 38 environ) tout en présentant une sélectivité par rapport à l'eau importante (comprise entre 260 et 1235).

Ce résultat est en accord avec [Demling *et al.*, 2020], qui ont trouvé que parmi dix-huit solvants étudiés, le décanoate d'éthyle (homologue de l'octanoate d'éthyle) est celui qui est le plus approprié pour une extraction liquide–liquide des bioproduits dans leurs procédés de fermentation.

**TABLEAU 3.3** – Valeurs min/max des coefficients de partage et des sélectivités

		Solutés	1-butanol		Furfural	
			Min	Max	Min	Max
Solvants	<i>n</i> -dodécane	$K_i$	0,78	7,37	2,53	6,38
		$S_{i/j}$	1135	2602	1523	8877
	Mésitylène	$K_i$	2,01	13,01	15,10	20,06
		$S_{i/j}$	788	1274	1980	9374
	Octanoate d'éthyle	$K_i$	11,56	38,28	34,94	37,73
		$S_{i/j}$	260	404	442	1235

### 3.3.2.3 Comparaison de coefficients de partage expérimentaux avec des données bibliographiques

Quelques données expérimentales (coefficients de partage) à 25 °C et 40 °C relatives aux ternaires 1-butanol–eau–*n*-dodécane, 1-butanol–eau–mésitylène et furfural–eau–*n*-dodécane ont été publiées par [Liu *et al.*, 2015, Chen *et al.*, 2017] à l'occasion de la conception puis de la validation expérimentale du procédé « MVE ». De même les ternaires 1-butanol–eau–*n*-dodécane et 1-butanol–eau–mésitylène ont été étudiés à 25 °C par [Balasubramonian *et al.*, 2014] et [Letcher et Siswana, 1992].

Les travaux de [Balasubramonian *et al.*, 2014] ont été effectués dans le cadre d'une étude du procédé « PUREX » d'extraction liquide–liquide par le *n*-dodécane de l'uranium et du plutonium contenus dans l'attaque acide des barres de combustible en fin de cycle des réacteurs PWR des centrales nucléaires. Cette opération est effectuée en présence de tri-

butylphosphate en tant qu'agent complexant des nucléides. La radiolyse de celui-ci engendre toute une série de composés dont le 1-butanol [Wright et Paviet-Hartmann, 2010].

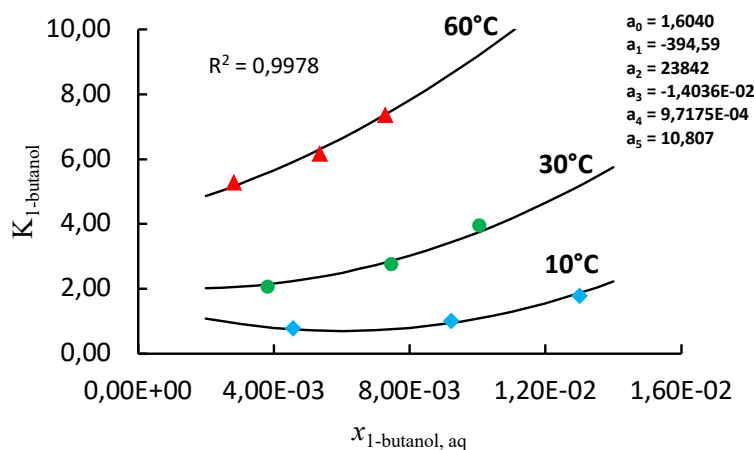
La publication de [Letcher et Siswana, 1992] fait partie d'une série d'articles concernant les ternaires alcanol-eau-solvants variés en vue d'application à des extractions liquide-liquide dans l'industrie pétrolière.

Nos constantes de partage étant acquises dans des conditions de concentration en soluté et de température différentes de celles de la bibliographie nous avons effectué leur ajustement par la relation suivante afin de faciliter les comparaisons :

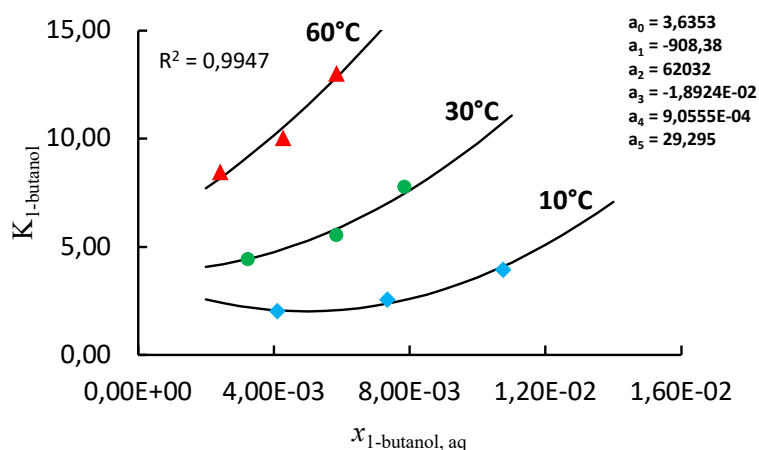
$$K_i = a_0 + a_1C + a_2C^2 + a_3T + a_4T^2 + a_5CT \quad (3.16)$$

$C$  représente la concentration en soluté dans la phase aqueuse et  $T$  la température d'équilibre.

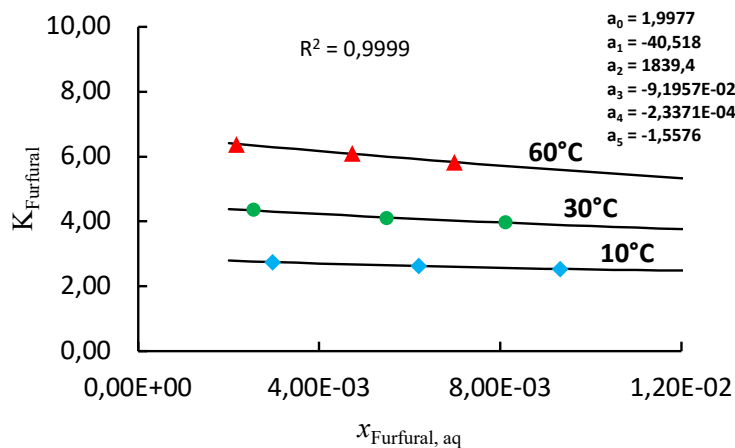
L'examen des figure 3.21 à figure 3.26 montre en effet que la concentration en soluté et la température n'ont pas une influence linéaire sur les coefficients de partage. Nous avons admis une dépendance polynomiale du 2<sup>o</sup> degrés. De plus nous avons admis un coefficient « d'interaction »  $a_5$ . Les figure 3.27 à figure 3.29 montrent un ajustement correct de nos données qui nous a permis de calculer la courbe des coefficients de partage à 25 °C et 40 °C.



**FIGURE 3.27** – Ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3). Ajustement du coefficient de partage du 1-butanol par la relation 3.16

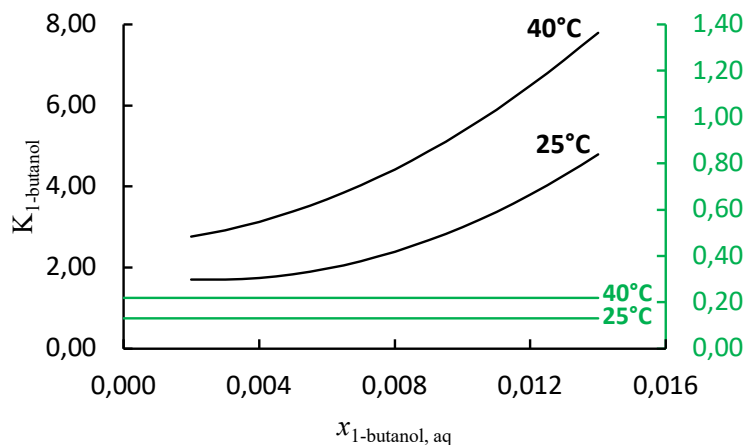


**FIGURE 3.28** – Ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3). Ajustement du coefficient de partage du 1-butanol par la relation 3.16

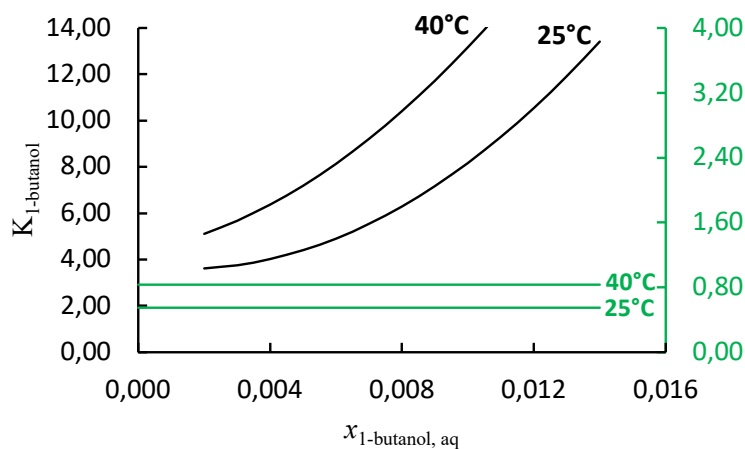


**FIGURE 3.29** – Ternaire furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3). Ajustement du coefficient de partage du 1-butanol par la relation 3.16

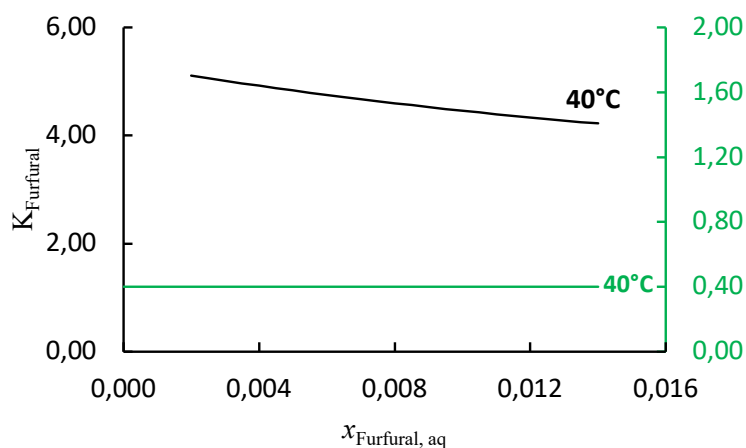
Les figure 3.30 à figure 3.34 permettent la comparaison entre les coefficients de la bibliographie et nos valeur ajustées.



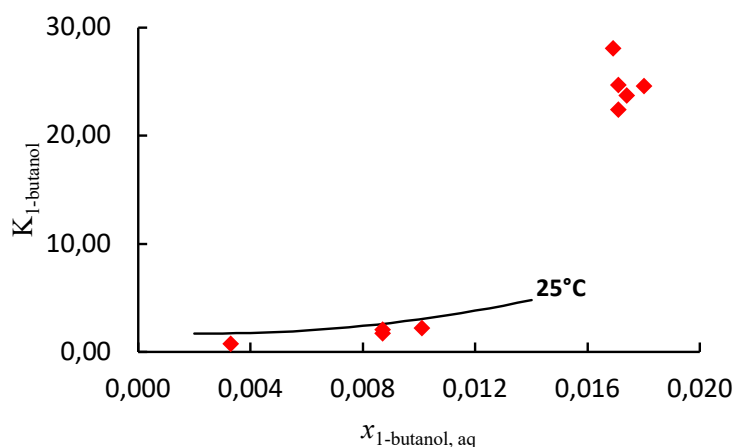
**FIGURE 3.30** – Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) : (—), nos données ajustées (relation 3.16) ; (—), [Chen *et al.*, 2017]



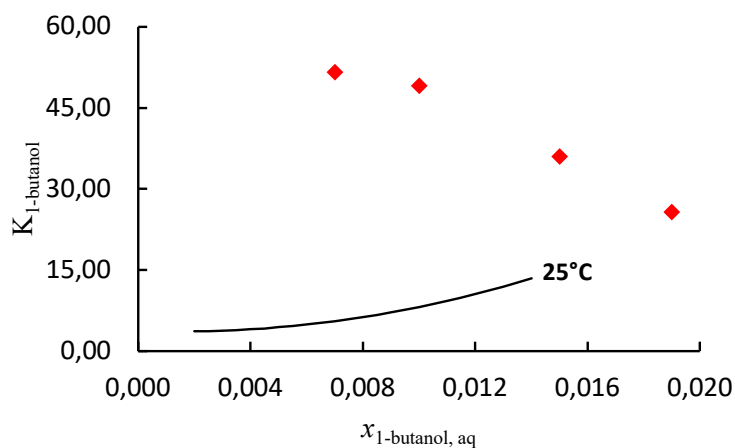
**FIGURE 3.31** – Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + méesitylène (3) : (—), nos données ajustées (relation 3.16) ; (—), [Chen *et al.*, 2017]



**FIGURE 3.32** – Coefficient de partage du ternaire furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) : (—), nos données ajustées (relation 3.16); (—), [Chen *et al.*, 2017]



**FIGURE 3.33** – Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) : (—), nos données ajustées (relation 3.16); ♦, [Balasubramonian *et al.*, 2014]



**FIGURE 3.34** – Coefficient de partage du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) : (—), nos données ajustées (relation 3.16); ♦, [Letcher et Siswana, 1992]

Les constantes de partage publiées par [Chen *et al.*, 2017] sont considérées être indépendantes de la concentration en soluté dans la phase aqueuse (figure 3.30 à figure 3.32), on observe un écart très important avec nos données modélisées à 25 °C et 40 °C pour les deux solutés aussi bien dans le cas du *n*-dodécane que celui du mésitylène. Les valeurs publiées sont nettement inférieures à l'unité ce qui a conduit les auteurs à conclure que les solutés ont une affinité plus grande pour la phase aqueuse, contrairement à ce que nous avons observé, sauf dans le cas du ternaire 1-butanol (1) eau (2) + *n*-dodécane (3) à 10 °C aux faibles concentrations en soluté dans la phase aqueuse (figure 3.27).

Les données publiées par [Balasubramonian *et al.*, 2014] concernant le ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) (figure 3.33) sont en accord avec nos valeurs dans le domaine des faibles concentrations en soluté dans la phase aqueuse. Par contre aux concentrations élevées on observe un écart très important.

On note également un écart très grand dans le cas du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3), les constantes de partages rapportées par [Letcher et Siswana, 1992] sont en total désaccord avec les nôtres.

La conclusion de cette revue bibliographique est l'extrême dispersion des coefficients de partage pour tous les systèmes considérés. Cette observation avait déjà été faite par J.M. Prausnitz (après publication de l'article de validation de la méthode « MVE », [Chen *et al.*, 2017]) qui nous avait contacté à ce sujet. Afin de clarifier la question une collaboration a été entreprise au cours de laquelle nous avons obtenu les résultats du présent travail ayant fait l'objet d'une publication commune avec J.M. Prausnitz [Khelidj *et al.*, 2020].

## 3.4 Conclusion

Suite à un travail expérimental particulièrement soutenu nous avons acquis un grand nombre de données d'équilibres de phases.

Parmi les cinq binaires liquide–vapeur étudiés seul le système *n*-dodécane–1-butanol à 333,15 K existait dans la bibliographie, nos résultats sont en très bon accord avec ces données publiées.

Alors que nos données relatives au binaire liquide–liquide furfural–*n*-dodécane sont originales, pour les trois autres binaires étudiés (eau–mésitylène, eau–octanoate d'éthyle et eau–furfural) l'accord avec la bibliographie est généralement bon à l'exception de la solubilité dans l'eau du mésitylène ou de l'octanoate d'éthyle (ces solubilités sont très faibles, entre  $4 \cdot 10^{-6}$  et  $7 \cdot 10^{-6}$  en fraction molaire).

L'étude des six ternaires soluté–eau (diluant)–solvant, faisant suite à celle des binaires, nous a permis de déterminer les coefficients de partage des solutés entre le solvant et l'eau ainsi que les sélectivités.

C'est le solvant octanoate d'éthyle qui conduit aux coefficients de partage les plus élevés dans le domaine exploré (compris entre 12 et 38 pour le 1-butanol et entre 35 et 38 pour le furfural), et le solvant *n*-dodécane les plus faibles (compris entre 1 et 7 pour le 1-butanol et entre 3 et 6 pour le furfural). Le mésitylène donne des coefficients de partage intermédiaires (compris entre 2 et 13 pour le 1-butanol et entre 15 et 20 pour le furfural). Ces résultats sont en accord avec le caractère polaire des solutés et les polarités décroissantes des solvants dans l'ordre : octanoate d'éthyle/-mésitylène/*n*-dodécane.

Les solubilités de l'eau (diluant) dans les trois solvants étant très faibles il s'en suit des coefficients de partage de l'eau dans ces solvants très faibles donc des sélectivités soluté/diluant très élevées quel que soit le soluté et quel que soit le solvant. Dans ces conditions le critère de choix du solvant d'extraction le plus performant est principalement la valeur du coefficient de partage. Ainsi, aussi bien pour le 1-butanol que pour le furfural, le solvant d'extraction le plus adapté parmi les trois étudiés est l'octanoate d'éthyle qui conduit au coefficient de partage de plus grande valeur.

Parmi les six ternaires liquide–liquide étudiés, trois font l'objet d'articles bibliographiques. Nos constantes de partages sont généralement

en total désaccord avec les données publiées à l'exception de celles de [Balasubramonian *et al.*, 2014] pour le ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) dans le domaine des faibles concentrations en soluté dans la phase aqueuse.

L'ensemble des données acquises nous permettra d'effectuer une modélisation thermodynamique des différents équilibres de phases étudiés présentée au chapitre qui suit.

## Références

- [Allemand *et al.*, 1986] ALLEMAND, N., JOSE, J. et MICHOU-SAUCET, C. (1986). Réalisation d'un ensemble destiné à la mesure de faibles pressions de vapeur (Domaine : 3–1000 Pa). *Thermochimica acta*, 98:237–253. Publisher : Elsevier.
- [Balasubramonian *et al.*, 2014] BALASUBRAMONIAN, S., KUMAR, S., SIVAKUMAR, D. et MUDALI, U. K. (2014). Application of COSMO-RS Method for the Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium of Water/n-Dodecane/1-Butanol. *International Scholarly Research Notices*, 2014: e415732. Publisher : Hindawi.
- [Barker, 1953] BARKER, J. A. (1953). Determination of Activity Coefficients from total pressure measurements. *Australian Journal of Chemistry*, 6(3):207–210. Publisher : CSIRO PUBLISHING.
- [Belabbaci *et al.*, 2012] BELABBACI, A., VILLAMAÑAN, R. M., NEGADI, L., MARTIN, C. M., AIT KACI, A. et VILLAMAÑAN, M. a. (2012). Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 1-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(1):114–119. Publisher : American Chemical Society.
- [Benziane *et al.*, 2011] BENZIANE, M., KHIMECHE, K., MOKBEL, I., SAWAYA, T., DAHMANI, A. et JOSE, J. (2011). Experimental Vapor Pressures of Five Saturated Fatty Acid Ethyl Ester (FAEE) Components of Biodiesel. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(12):4736–4740. Publisher : American Chemical Society.
- [Brown et Smith, 1959] BROWN, I. et SMITH, F. (1959). Liquid-vapour equilibria. IX. The systems n-propanol+ benzene and n-butanol+ benzene at 45° C. *Australian Journal of Chemistry*, 12(3):407–412. Publisher : CSIRO Publishing.
- [Chen *et al.*, 2017] CHEN, J., RAZDAN, N., FIELD, T., LIU, D. E., WOLSKI, P., CAO, X., PRAUSNITZ, J. M. et RADKE, C. J. (2017). Recovery of dilute aqueous butanol by membrane vapor extraction with dodecane or mesitylene. *Journal of Membrane Science*, 528:103–111.

- [Croker et Bowrey, 1984] CROKER, J. R. et BOWREY, R. G. (1984). Liquid extraction of furfural from aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 23(4):480–484.
- [de Almeida *et al.*, 2012] de ALMEIDA, B. F., WALDRIGUI, T. M., ALVES, T. d. C., de OLIVEIRA, L. H. et AZNAR, M. (2012). Experimental and calculated liquid–liquid equilibrium data for water+furfural+solvents. *Fluid Phase Equilibria*, 334:97–105.
- [Dejoz *et al.*, 1997] DEJOZ, A., GONZÁLEZ-ALFARO, V., LLOPIS, F. J., MIGUEL, P. J. et VÁZQUEZ, M. I. (1997). Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures of 1-Butanol+ Chlorobenzene and 2-Butanol+ Chlorobenzene at 20 and 100 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42(2):374–378. Publisher : ACS Publications.
- [Dejoz *et al.*, 1996] DEJOZ, A., GONZÁLEZ-ALFARO, V., MIGUEL, P. J. et VÁZQUEZ, M. I. (1996). Isobaric Vapor–Liquid Equilibria for Binary Systems Composed of Octane, Decane, and Dodecane at 20 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(1):93–96. Publisher : American Chemical Society.
- [Demling *et al.*, 2020] DEMLING, P., CAMPENHAUSEN, M. v., GRÜTERING, C., TISO, T., JUPKE, A. et BLANK, L. M. (2020). Selection of a recyclable in situ liquid–liquid extraction solvent for foam-free synthesis of rhamnolipids in a two-phase fermentation. *Green Chemistry*, 22(23):8495–8510. Publisher : The Royal Society of Chemistry.
- [Forziati *et al.*, 1949] FORZIATI, A. F., NORRIS, W. R. et ROSSINI, F. D. (1949). Vapor pressures and boiling points of 60-API-NBS hydrocarbons. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 43(6):555–563. Publisher : US GOVERNMENT PRINTING OFFICE SUPERINTENDENT DOCUMENTS,, WASHINGTON, DC ....
- [Geiseler *et al.*, 1973] GEISELER, G., SUEHNEL, K. et QUITZSCH, K. (1973). Exzesseigenschaften der binären Mischsysteme aus den isomeren Butanolen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 254(1):261–270. Publisher : Oldenbourg Wissenschaftsverlag.

- [Gracia *et al.*, 1992] GRACIA, M., SÁNCHEZ, F., PÉREZ, P., VALERO, J. et LOSA, C. G. (1992). Vapour pressures of (butan-1-ol+ hexane) at temperatures between 283.10 K and 323.12 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 24(5):463–471. Publisher : Elsevier.
- [Gómez Marigliano *et al.*, 1998] GÓMEZ MARIGLIANO, A. C., Gramajo de DOZ, M. B. et SÓLIMO, H. N. (1998). Influence of temperature on the liquid–liquid equilibria containing two pairs of partially miscible liquids : Water+furfural+1-butanol ternary system1The material of this paper is part of a thesis of Ana Clelia Gómez Marigliano, written in partial fulfillment of the requirements for the Doctoral degree in Chemical Science at the Universidad Nacional de Tucumán-Argentina.1. *Fluid Phase Equilibria*, 153(2):279–292.
- [Kassel, 1936] KASSEL, L. S. (1936). Vapor Pressures of the Xylenes and Mesitylene <sup>1</sup>. *Journal of the American Chemical Society*, 58(4):670–671.
- [Kempe et Kreps, 1969] KEMME, H. R. et KREPS, S. I. (1969). Vapor pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14(1):98–102. Publisher : ACS Publications.
- [Khelidj *et al.*, 2020] KHELIDJ, O., MOKBEL, I., NEGADI, L., JOSE, J. et PRAUSNITZ, J. M. (2020). Recovery of Butanol from a Bioreactor. Phase Equilibria for Extracting Butanol from a Dilute Aqueous Solution Using Dodecane or 1, 3, 5-Trimethylbenzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1):234–242. Publisher : ACS Publications.
- [Letcher et Siswana, 1992] LETCHER, T. M. et SISWANA, P. M. (1992). Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 74:203–217.
- [Liu *et al.*, 2015] LIU, D. E., CERRETANI, C., TELLEZ, R., SCHEER, A. P., SCIAMANNA, S., BRYAN, P. F., RADKE, C. J. et PRAUSNITZ, J. M. (2015). Analysis of countercurrent membrane vapor extraction of a dilute aqueous biosolute. *AIChE Journal*, 61(9):2795–2809. \_\_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.14892>.

- [Mertes et Colburn, 1947] MERTES, T. S. et COLBURN, A. P. (1947). Binary Mixtures of n-Butane, Isobutane, and 1-Butene with Furfural. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(6):787–796.
- [Morgan et Kobayashi, 1994] MORGAN, D. L. et KOBAYASHI, R. (1994). Direct vapor pressure measurements of ten n-alkanes in the 10-C28 range. *Fluid Phase Equilibria*, 97:211–242.
- [Narasigadu *et al.*, 2012] NARASIGADU, C., SUBRAMONEY, S. C., NAIDOO, P., COQUELET, C., RICHON, D. et RAMJUGERNATH, D. (2012). Isothermal Vapor–Liquid Equilibrium Data for the Propan-1-ol + Dodecane System at (323.0, 343.4, 353.2, 363.1, and 369.2) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(3):862–868. Publisher : American Chemical Society.
- [Nasirzadeh *et al.*, 2004] NASIRZADEH, K., ZIMIN, D., NEUEDER, R. et KUNZ, W. (2004). Vapor-pressure measurements of liquid solutions at different temperatures : apparatus for use over an extended temperature range and some new data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(3):607–612. Publisher : ACS Publications.
- [Oracz et Kolasińska, 1987] ORACZ, P. et KOLASIŃSKA, G. (1987). Vapour-liquid equilibria—III. Total vapour pressure measurements for binary mixtures of methanol, ethanol, 1-propanol and 1-butanol with benzene, toluene and p-xylene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 35(1):253–278.
- [Park et Gmehling, 1989] PARK, S. J. et GMEHLING, J. (1989). Isobaric vapor-liquid equilibrium data for the binary systems 1,3,5-trimethylbenzene/N-formylmorpholine and m-xylene/N-formylmorpholine. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 34(4):399–401.
- [Pearce et Gerster, 1950] PEARCE, E. J. et GERSTER, J. A. (1950). Furfural-Water System - Experimental and Theoretical Vapor-Liquid Relationships. *Industrial & Engineering Chemistry*, 42(7):1418–1424.

- [Plyasunov *et al.*, 2004] PLYASUNOV, A. V., PLYASUNOVA, N. V. et SHOCK, E. L. (2004). Group Contribution Values for the Thermodynamic Functions of Hydration of Aliphatic Esters at 298.15 K, 0.1 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 49(5):1152–1167. Publisher : American Chemical Society.
- [Sasse *et al.*, 1988] SASSE, K., JOSE, J. et MERLIN, J.-C. (1988). A static apparatus for measurement of low vapor pressures. Experimental results on high molecular-weight hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 42:287–304.
- [Shen *et al.*, 2016] SHEN, Z., WANG, Q., CHEN, L., XIONG, Z. et CHEN, C. (2016). Liquid–liquid equilibria for ternary systems water + acetic acid + 1,2,4-trimethylbenzene and water + acetic acid + 1,3,5-trimethylbenzene at (303.2–343.2) K. *Fluid Phase Equilibria*, 414:48–54.
- [Stephenson et Stuart, 1986] STEPHENSON, R. et STUART, J. (1986). Mutual binary solubilities : water-alcohols and water-esters. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 31(1):56–70.
- [Stephenson, 1993] STEPHENSON, R. M. (1993). Mutual solubility of water and aldehydes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 38(4):630–633.
- [Tai *et al.*, 2014] TAI, W.-P., LEE, H.-Y. et LEE, M.-J. (2014). Isothermal vapor–liquid equilibrium for binary mixtures containing furfural and its derivatives. *Fluid Phase Equilibria*, 384:134–142.
- [Wright et Paviet-Hartmann, 2010] WRIGHT, A. et PAVIET-HARTMANN, P. (2010). Review of Physical and Chemical Properties of Tributyl Phosphate/Diluent/Nitric Acid Systems. *Separation Science and Technology*, 45(12-13):1753–1762. Publisher : Taylor & Francis \_eprint : <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.494087>.

# 4

## Modélisation thermodynamique

---

## 4.1 Introduction

Les modèles NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour réaliser la modélisation thermodynamique des différents systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse. Ces modèles à énergie de Gibbs d'excès, réputés pour représenter correctement les équilibres liquide–vapeur et liquide–liquide binaires ou à multiconstituants, décrivent le comportement non idéal de la phase liquide au moyen de coefficients d'activité. Les calculs ont été réalisés *via* le logiciel Simulis<sup>®</sup> Thermodynamics de PROSIM.

Nous rappelons tout d'abord les points essentiels concernant ces deux modèles.

La première étape de modélisation consiste à déterminer les paramètres d'interaction binaire à partir des données des équilibres binaires étudiés soit :

- Cinq équilibres liquide–vapeur aux températures comprises entre 0 °C et 90 °C
- Quatre équilibres liquide–liquide à 3 ou 5 températures selon le cas

À ces données binaires ont été ajoutées celles issues de la littérature (2 binaires liquide–liquide, eau–1-butanol et eau–*n*-dodécane).

Les paramètres d'interaction binaire ainsi déterminés permettent ensuite la prévision des équilibres de phases des six ternaire mettant en jeu les mêmes constituants puis la comparaison avec nos données acquises ou avec quelques données publiées.

## 4.2 Description des modèles à coefficients d'activité

### 4.2.1 Le modèle NRTL (Non-Random Two Liquids)

Ce modèle semi-prédictif élaboré par Renon et Prausnitz [Renon et Prausnitz, 1968] est une extension de celui de Wilson. Ces deux modèles sont fondés sur deux concepts fondamentaux.

Le premier est celui de « composition locale » : cette hypothèse implique qu'au sein d'un mélange binaire  $i-j$  se constituent deux types d'arrangements moléculaires (selon la théorie des « deux liquides » des mélanges établie pour la première fois par Scott) :

- Molécule centrale  $i$  entourée de molécules de même nature  $i$  mais également de nature différente  $j$ .
- Molécule centrale  $j$  entourée de molécules de même nature  $j$  mais également de nature différente  $i$ .

La composition locale de ces cellules est en général différente de celle du mélange binaire. Dans le cas d'un mélange à  $m$  constituants la théorie suppose la formation de  $m$  cellules.

Le second concept, dit de « dispersion non aléatoire », stipule que l'arrangement des molécules au sein de ces cellules se fait en fonction des interactions moléculaires et non d'une manière aléatoire. Par exemple une molécule polaire au centre d'une cellule a tendance à s'entourer de molécules polaires en excluant les molécules apolaires.

Dans le modèle NRTL le terme de l'énergie de Gibbs d'excès s'exprime de la manière suivante, différente de celle du modèle de Wilson (basée sur la théorie des mélanges athermiques de Flory-Huggins) :

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (4.1)$$

Avec

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad (4.2)$$

Et

$$R = 1,98 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Le logiciel Simulis Thermodynamics de PROSIM que nous utilisons exprime en effet la constante des gaz parfaits en calories.

Où :

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

$g_{ji}$  : représente un paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction entre les molécules  $i$  et  $j$ .

$x_i$  : est la fraction molaire du composé  $i$  dans la phase liquide.

Le choix du terme de l'énergie d Gibbs d'excès (relation 4.1) permet au modèle NRTL une bonne représentation des systèmes partiellement miscibles contrairement au modèle Wilson.

Le coefficient d'activité d'un composé  $i$  dans un mélange multiconstituants s'écrit comme suit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \frac{\sum_j^n x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left[ \frac{\sum_k^n \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_k^n G_{ki} x_k} \right] \quad (4.3)$$

Avec :

$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (4.4)$$

$$G_{ji} = \exp \left( -\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \quad (4.5)$$

Où :

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$$

$\alpha_{ij}$  est le paramètre dit de « dispersion non aléatoire ». C'est une constante positive, en principe indépendante de la température, qui caractérise la tendance des constituants à se mélanger d'une manière non aléatoire. Lorsque  $\alpha_{ij}$  est nul la composition locale d'une cellule est égale à la composition globale du mélange (répartition aléatoire des molécules). D'après la théorie  $\alpha_{ij}$  devrait être compris entre 0,1 et 0,3 mais empiriquement pour certains mélanges associés on peut trouver des valeurs supérieures à 0,3 et

sa signification physique devient alors « obscure ». Dans l'ouvrage (*Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Prentice Hall PTR Third Edition, [Prausnitz *et al.*, 1998]) les auteurs préconisent de choisir un  $\alpha_{ij}$  compris entre 0,1 et 0,47.

Pour chaque système binaire le modèle NRTL comporte trois paramètres, à savoir deux paramètres d'interaction binaire  $i-j$  ( $C_{ij}, C_{ji}$ ) et un paramètre de dispersion non aléatoire  $\alpha_{ij}$ .

Les paramètres d'interaction binaire sont ajustables sur les données expérimentales tandis que  $\alpha_{ij}$  est fixé « à priori ». La valeur des paramètres d'interaction binaire ajustés dépend de celle du  $\alpha_{ij}$  choisi. Lors des ajustements on détermine généralement la valeur de  $\alpha_{ij}$  par approximations successives de manière à minimiser l'écart d'ajustement. Le logiciel « Simulis Thermodynamics » permet cependant son ajustement en même temps que celui des paramètres d'interaction binaire (nous n'avons pas utilisé cette option).

On peut définir une dépendance en température des paramètres selon les relations :

$$C_{ji} = C_{ji}^0 + C_{ji}^T(T - 273, 15) \quad (4.6)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^0 + \alpha_{ji}^T(T - 273, 15) \quad (4.7)$$

La relation 4.7 n'est utilisée que si les données sont nombreuses et de grande précision. Sans la dépendance en température de  $\alpha_{ij}$ , dans le cas d'un binaire, l'équation du modèle NRTL comporte cinq paramètres, à savoir quatre paramètres d'interaction binaire  $i-j$  :  $C_{ij}^0, C_{ji}^0, C_{ij}^T, C_{ji}^T$  et un paramètre de dispersion non aléatoire  $\alpha_{ij}^0$ .

Le modèle NRTL a le pouvoir de représenter par excellence le comportement des systèmes fortement non idéaux ainsi que celui des mélanges miscibles ou partiellement miscibles (équilibres liquide-vapeur et li-

quide–liquide). Il permet aussi de corrélérer les systèmes à multiconstituants (ternaire, quaternaire...) en connaissant les paramètres d'interaction binaire pour chaque binaire présent dans le mélange.

#### 4.2.2 Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical)

Basé lui aussi sur le concept de composition locale, ce modèle semi-empirique a été développé par Abrams et Prausnitz [Abrams et Prausnitz, 1975]. Il stipule que l'énergie de Gibbs d'excès est le résultat de la somme de deux termes, une contribution « combinatoire » et une contribution « résiduelle ». La partie dite combinatoire prend en compte les différences de tailles et de formes des molécules considérées, et fait intervenir un facteur  $\ell_i$  dépendant du volume  $r_i$  et de l'aire  $q_i$  de van der Waals des composés purs. La partie dite résiduelle est attribuée quant à elle aux interactions entre les molécules  $i$  et  $j$  du mélange et fait intervenir des paramètres d'interaction binaire ( $\tau_{ij}, \tau_{ji}$ ) à ajuster sur les données expérimentales. L'équation de bas du modèle UNIQUAC est donnée par :

$$\frac{G^E}{RT} = \left[ \frac{G^E}{RT} \right]^{\text{Comb}} + \left[ \frac{G^E}{RT} \right]^{\text{Rési}} \quad (4.8)$$

Soit en termes de coefficient d'activité :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{Comb}} + \ln \gamma_i^{\text{Rési}} \quad (4.9)$$

La partie combinatoire du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i^{\text{Comb}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j \ell_j \quad (4.10)$$

$x_i$ ,  $\phi_i$  et  $\theta_i$  sont respectivement la fraction, molaire, volumique et surfacique du constituant  $i$ .

Le facteur  $\ell_i$  est calculé par la relation :

$$\ell_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (4.11)$$

$Z$  est le nombre de coordination, généralement fixé à 10, représentant le nombre de molécules entourant une molécule centrale.

La partie résiduelle du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i^{\text{Rési}} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (4.12)$$

Avec :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^n r_j x_j} \quad (4.13)$$

Et :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^n q_j x_j} \quad (4.14)$$

Les paramètres ajustables  $\tau_{ij}$  sont exprimés par la formule suivante prenant

en compte l'effet de la température sur l'équilibre de phase :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{a_{ij}}{T}\right) \quad (4.15)$$

Avec :

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$$

$$a_{ij} = A_{ij}^0 + T A_{ij}^T$$

Dans le cas d'un binaire le modèle UNIQUAC nécessite l'ajustement de quatre paramètres :  $A_{ij}^0$ ,  $A_{ji}^0$ ,  $A_{ij}^T$  et  $A_{ji}^T$  (à la place de cinq dans le modèle NRTL).

L'un des principaux avantages du modèle UNIQUAC est sa capacité à décrire avec précision les équilibres de phases (ELV et ELL) pour de nombreux mélanges liquide binaire et multiconstituants non électrolytes.

## 4.3 Résultats de la modélisation

### 4.3.1 Modélisation des équilibres liquide–vapeur

Les cinq équilibres liquide–vapeur binaires miscibles étudiés nous ont permis de déterminer les paramètres d'interaction binaire correspondants pour les deux modèles. La modélisation a été effectuée en supposant un comportement parfait de la phase vapeur. La méthode statique ne permettant pas de déterminer la composition de la phase vapeur en équilibre avec le liquide, cette dernière a été considérée égale à celle donnée par la méthode de Barker. Comme nous l'avons vu, cette méthode permet une excellente représentation des données.

La fonction objective,  $OF$ , suivante a été minimisée, les sommations portant sur les différentes températures et concentrations des deux phases :

$$OF = \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{cal,i} - P_{exp,i}}{P_{exp,i}} \right| + \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_{cal,i} - x_{exp,i}}{x_{exp,i}} \right| + \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_{cal,i} - y_{bk,i}}{y_{bk,i}} \right| \quad (4.16)$$

Avec :

$P_{exp,i}$  ;  $P_{cal,i}$  : pression expérimentale ou calculée

$x_{exp,i}$  ;  $x_{cal,i}$  : composition expérimentale ou calculée de la phase liquide

$y_{bk,i}$  ;  $y_{cal,i}$  : composition la phase vapeur déduite de la méthode de Barker ou composition calculée

Les paramètres d'interaction binaire ainsi obtenus sont indiqués dans le tableau récapitulatif tableau 4.2 (comportant également ceux déduits des équilibres liquide–liquide). Une valeur de 0,47 pour  $\alpha_{ij}^0$  conduit à un ajustement satisfaisant.

Les écarts relatifs moyens d'ajustement , toutes températures confondues, entre les pressions de vapeur expérimentales et les valeurs calculées sont regroupés dans le tableau 4.1. Ils sont calculés selon la relation suivante :

$$\frac{\delta P}{P} (\%) = \frac{100}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} \frac{|P_{exp,i} - P_{cal,i}|}{P_{exp,i}} \quad (4.17)$$

$N_i$  : nombre de données expérimentales pour le composé  $i$ .

**TABLEAU 4.1** – Écarts relatifs moyens entre les pressions de vapeur expérimentales et calculées par les deux modèles NRTL et UNIQUAC pour les équilibres liquide–vapeur des systèmes binaires

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_i$	$\delta P/P$ (%)
<b><i>n</i>-dodécane (1) + 1-butanol (2)</b>				
273,15	363,15	NRTL	70	3,13
		UNIQUAC		3,76
<b>Mésitylène (1) + 1-butanol (2)</b>				
273,15	363,15	NRTL	70	2,35
				À suivre

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_i$	$\delta P/P$ (%)
		UNIQUAC		2,78
		<b>1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)</b>		
283,15	363,15	NRTL	63	2,55
		UNIQUAC		2,47
		<b>Furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)</b>		
283,15	363,15	NRTL	63	2,54
		UNIQUAC		3,19
				À suivre

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_i$	$\delta P/P$ (%)
Mésitylène (1) + furfural (2)				
273,15	363,15	NRTL	80	1,25
		UNIQUAC		1,27

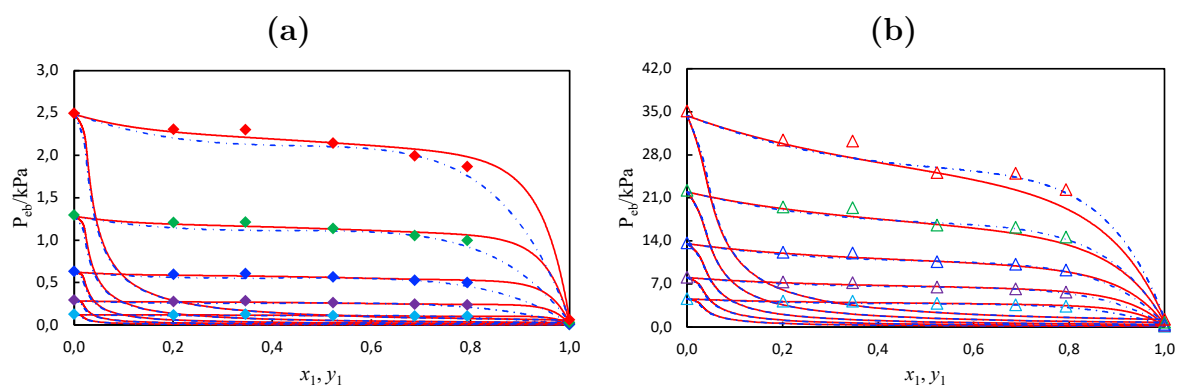
On observe un bon accord (tableau 4.1) entre les données expérimentales et les données calculées. L'écart relatif moyen d'ajustement est inférieur à 3,80% pour les deux modèles.

À l'exception du système binaire *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2) (figure 4.1) les deux modèles donnent des résultats très voisins avec une restitution très satisfaisante de nos mesures expérimentales, les pressions de vapeur expérimentales étant quasiment situées sur les courbes d'ébullition calculées (figure 4.2 - figure 4.5). Dans cas du système binaire *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2) une meilleure restitution de la courbe d'ébullition est observée avec le modèle UNIQUAC. Pour ce même binaire le modèle NRTL conduit à une courbe d'ébullition présentant des écarts par rapport aux données expérimentales évoluant régulièrement avec la température. Les courbes de rosée des deux modèles sont confondues.

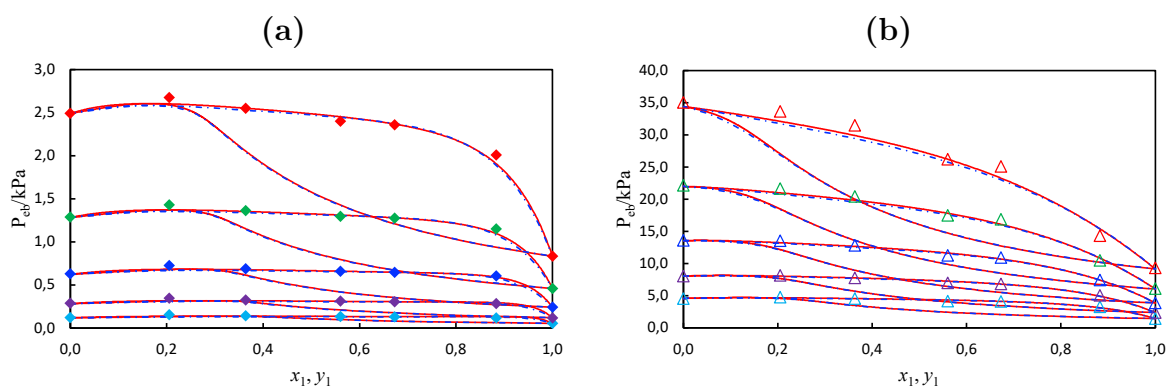
Le binaire mésitylène (1) + 1-butanol (2) (figure 4.2) présente un azéotrope à une fraction molaire voisine de 0,2 en mésitylène ayant une tendance à disparaître par température croissante.

Le binaire mésitylène (1) + furfural (2) (figure 4.5) présente également un azéotrope au voisinage d'une fraction molaire de 0,5.

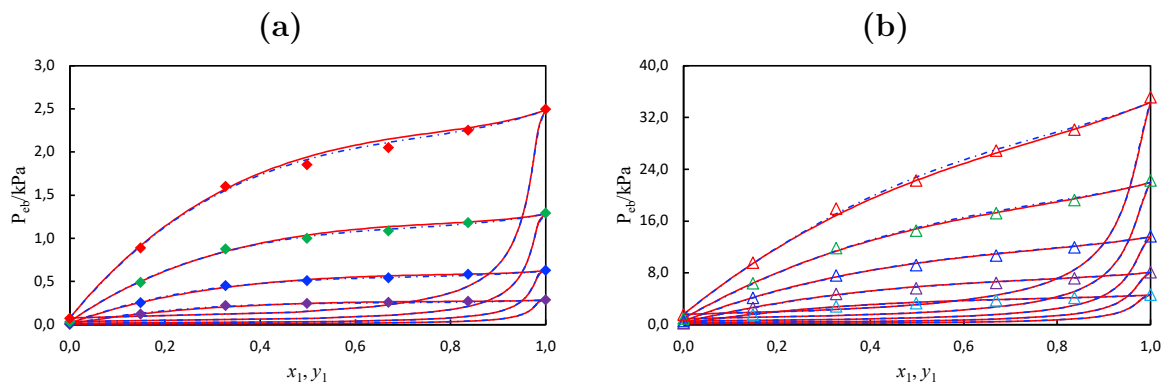
Les autres systèmes conduisent à des diagrammes « en fuseau » classiques.



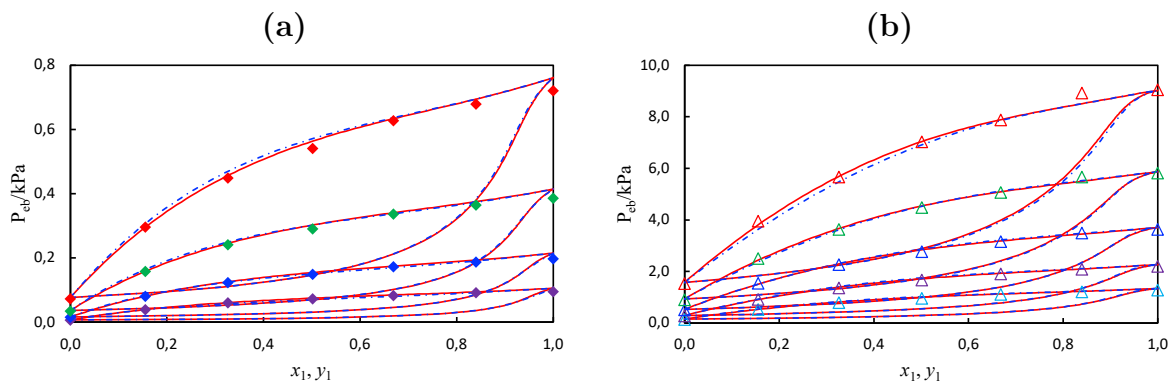
**FIGURE 4.1** – Modélisation des isothermes du système : *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a)  $\blacklozenge$ , 273,15 K ;  $\blacklozenge$ , 283,15 K ;  $\blacklozenge$ , 293,15 K ;  $\blacklozenge$ , 303,15 K ;  $\blacklozenge$ , 313,15 K ; (b)  $\blacktriangle$ , 323,15 K ;  $\blacktriangle$ , 333,15 K ;  $\blacktriangle$ , 343,15 K ;  $\blacktriangle$ , 353,15 K ;  $\blacktriangle$ , 363,15 K ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC



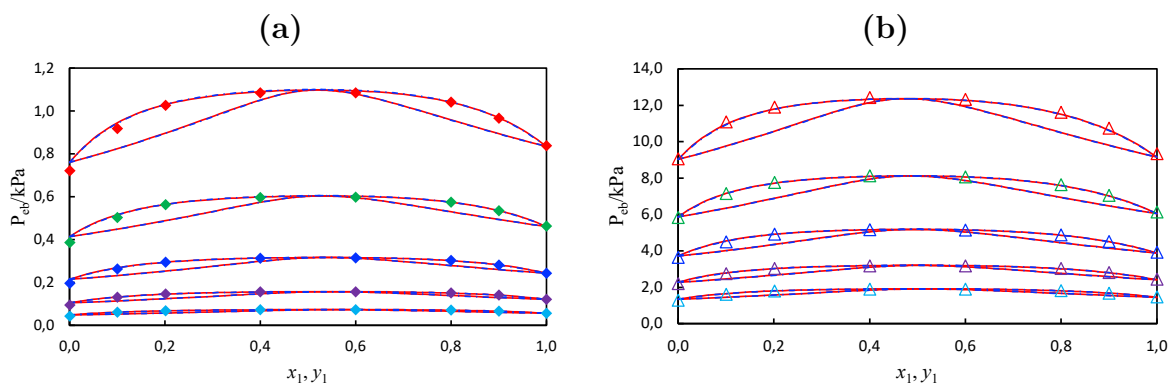
**FIGURE 4.2** – Modélisation des isothermes du système : mésitylène (1) + 1-butanol (2) à différentes températures : (a)  $\blacklozenge$ , 273,15 K ;  $\blacklozenge$ , 283,15 K ;  $\blacklozenge$ , 293,15 K ;  $\blacklozenge$ , 303,15 K ;  $\blacklozenge$ , 313,15 K ; (b)  $\blacktriangle$ , 323,15 K ;  $\blacktriangle$ , 333,15 K ;  $\blacktriangle$ , 343,15 K ;  $\blacktriangle$ , 353,15 K ;  $\blacktriangle$ , 363,15 K ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC



**FIGURE 4.3** – Modélisation des isothermes du système : 1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2) à différentes températures : (a)  $\blacklozenge$ , 283,15 K ;  $\blacklozenge$ , 293,15 K ;  $\blacklozenge$ , 303,15 K ;  $\blacklozenge$ , 313,15 K ; (b)  $\blacktriangle$ , 323,15 K ;  $\blacktriangle$ , 333,15 K ;  $\blacktriangle$ , 343,15 K ;  $\blacktriangle$ , 353,15 K ;  $\blacktriangle$ , 363,15 K ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC



**FIGURE 4.4** – Modélisation des isothermes du système : furfural (1) + octanoate d'éthyle à différentes températures : (a)  $\blacklozenge$ , 283,15 K ;  $\blacklozenge$ , 293,15 K ;  $\blacklozenge$ , 303,15 K ;  $\blacklozenge$ , 313,15 K ; (b)  $\blacktriangle$ , 323,15 K ;  $\blacktriangle$ , 333,15 K ;  $\blacktriangle$ , 343,15 K ;  $\blacktriangle$ , 353,15 K ;  $\blacktriangle$ , 363,15 K ; (—) NRTL ; (— —) UNIQUAC



**FIGURE 4.5** – Modélisation des isothermes du système : méesitylène (1) + furfural (2) à différentes températures : (a)  $\blacklozenge$ , 273,15 K ;  $\blacklozenge$ , 283,15 K ;  $\blacklozenge$ , 293,15 K ;  $\blacklozenge$ , 303,15 K ;  $\blacklozenge$ , 313,15 K ; (b)  $\blacktriangle$ , 323,15 K ;  $\blacktriangle$ , 333,15 K ;  $\blacktriangle$ , 343,15 K ;  $\blacktriangle$ , 353,15 K ;  $\blacktriangle$ , 363,15 K ; (—) NRTL ; (— —) UNIQUAC

## 4.3.2 Modélisation des équilibres liquide–liquide

### 4.3.2.1 Cas des systèmes binaires

Dans le cas des constituants non miscibles les paramètres d'interaction binaire ont été déterminés par ajustement des données expérimentales binaires liquide–liquide. Les paramètres ainsi obtenus sont indiqués dans le tableau 4.2 qui regroupe l'ensemble des paramètres d'interaction binaire utilisés pour la modélisation des ternaires.

L'ajustement a consisté à minimiser la fonction objective  $FO$  suivante :

$$OF = \sum_{i=1}^n \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{cal}}{x_i^{exp}} \right| \quad (4.18)$$

$x_i^{exp}$  et  $x_i^{cal}$  représentent respectivement les compositions expérimentales et calculées pour chacun des constituants dans chacune des phases et pour toutes les compositions et températures étudiées.

Pour les équilibres liquide–liquide, lors de l'ajustement du modèle NRTL, la valeur de  $\alpha_{ij}^0$  a été fixée soit à 0,15 ou 0,20 selon le système étudié.

TABLEAU 4.2 – Paramètres d'interaction binaire pour les deux modèles NRTL et UNIQUAC

Type d'équilibre	$i$	$j$	UNIQUAC				NRTL				
			$A_{ij}^0$ (J · mol <sup>-1</sup> )	$A_{ji}^0$ (J · mol <sup>-1</sup> )	$A_{ij}^T$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$A_{ji}^T$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$C_{ij}^0$ (J · mol <sup>-1</sup> )	$C_{ji}^0$ (J · mol <sup>-1</sup> )	$C_{ij}^T$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$C_{ji}^T$ (J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup> )	$\alpha_{ij}^0$
<b>1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>											
ELL	1	2	5149,2	-6474,9	-17,284	28,874	-1951,8	10705	-29,599	78,065	0,20
ELV	1	3	-299,19	2252,0	-1,5373	1,5219	6046,7	6200,7	-39,354	-31,796	0,47
ELL	2	3	3175,5	19034	4,4014	-24,915	44890	16929	103,84	-45,751	0,15
<b>1-butanol (1) + eau (2) + méesitylène (3)</b>											
ELL	1	2	5149,2	-6474,9	-17,284	28,874	-1951,8	10705	-29,599	78,065	0,20
ELV	1	3	-4632,6	12023	13,062	-31,667	2120,7	6017,5	9,1165	-64,136	0,47
ELL	2	3	1079,2	11227	5,4011	-8,3862	22707	12389	63,960	-28,781	0,20
<b>1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>											
ELL	1	2	5149,2	-6474,9	-17,284	28,874	-1951,8	10705	-29,599	78,065	0,20
ELV	1	3	-337,89	3134,2	1,2653	-6,8782	5659,9	1314,0	-29,277	-16,780	0,47
ELL	2	3	14,349	10508	6,8789	-17,799	24578	6283,4	101,66	-14,270	0,20
<b>Furfural (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>											
ELL	1	2	8373,9	849,48	-3,5080	-3,6691	7226,0	5372,0	-14,456	20,371	0,15
ELL	1	3	1448,7	3173,7	-5,0523	0,8263	8402,0	4332,8	5,2912	-37,370	0,20
ELL	2	3	3175,5	19034	4,4014	-24,915	44890	16929	103,84	-45,751	0,15
<b>Furfural (1) + eau (2) + méesitylène (3)</b>											
ELL	1	2	8373,9	849,48	-3,5080	-3,6691	7226,0	5372,0	-14,456	20,371	0,15
ELV	1	3	-1324,4	2215,3	3,4711	-1,8642	1945,1	1755,4	13,161	-2,8257	0,47
ELL	2	3	1079,2	11227	5,4011	-8,3862	22707	12389	63,960	-28,781	0,20
<b>Furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>											
ELL	1	2	8373,9	849,48	-3,5080	-3,6691	7226,0	5372,0	-14,456	20,371	0,15
ELV	1	3	-2333,7	3863,9	5,5311	-6,5344	1792,1	1011,7	28,562	-13,563	0,47
ELL	2	3	14,349	10508	6,8789	-17,799	24561	6331,4	102,45	-16,582	0,20

Le tableau 4.3 donne les écarts relatifs des compositions des phases liquide en équilibre suite à l'ajustement des paramètres définis par la relation :

$$\Delta x_i(\%) = \frac{100}{N_i} \sum_1^{N_i} \frac{|x_i^{exp} - x_i^{cal}|}{x_i^{exp}} \quad (4.19)$$

On peut observer (tableau 4.3) que dans le cas de solubilités réciproques pas trop faibles les écarts d'ajustement sont de faible valeur, souvent comprise entre 2% et 4%. Ces écarts augmentent à 10 ou 20% lorsque ces solubilités diminuent (de l'ordre de  $10^{-3}$  pour la solubilité de l'eau dans le mésitylène). Signalons également que l'écart de 11 ou 13% dans le cas du système eau–n-dodécane, étudié au laboratoire au cours de précédents travaux [Mokbel *et al.*, 2016], est relatif à des solubilités de l'ordre de  $10^{-10}$  en fraction molaire.

**TABLEAU 4.3** – Écarts relatifs moyens entre les compositions expérimentales et calculées dans les phases organique (*org*) et aqueuse (*aq*) par les modèles NRTL et UNIQUAC pour les systèmes binaires liquide–liquide

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_i$	$\Delta x_1^{org}$ (%)	$\Delta x_2^{aq}$ (%)
<b>Eau (1) + 1-butanol (2)</b>					
273,15	363,15	NRTL	20	2,27	8,19
		UNIQUAC		1,13	4,02
<b>Eau (1) + n-dodécane (2)</b>					
283,15	333,15	NRTL	6	8,30	10,81
		UNIQUAC		8,72	13,44
<b>Eau (1) + mésitylène (2)</b>					
283,15	333,15	NRTL	6	10,65	2,48
		UNIQUAC		22,14	2,93
<b>Eau (1) + furfural (2)</b>					
283,15	333,15	NRTL	12	3,39	2,07
					À suivre

---

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_i$	$\Delta x_1^{org}$ (%)	$\Delta x_2^{aq}$ (%)
		UNIQUAC		3,41	2,46
					À suivre

---

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_i$	$\Delta x_1^{org}$ (%)	$\Delta x_2^{aq}$ (%)
<b>Eau (1) + octanoate d'éthyle (2)</b>					
283,15	333,15	NRTL	10	1,07	8,30
		UNIQUAC		4,74	14,48
<b>Furfural (1) + <i>n</i>-dodécane (2)</b>					
283,15	333,15	NRTL	12	0,67	1,58
		UNIQUAC		8,33	1,33

#### 4.3.2.2 Cas des systèmes ternaires

Les données expérimentales des six systèmes ternaires et les valeurs prédites par les deux modèles NRTL et UNIQUAC sont illustrées sur les diagrammes ternaires des équilibres liquide–liquide (figure 4.6 à figure 4.11). Nous avons choisi de présenter les données obtenues à 333 K.

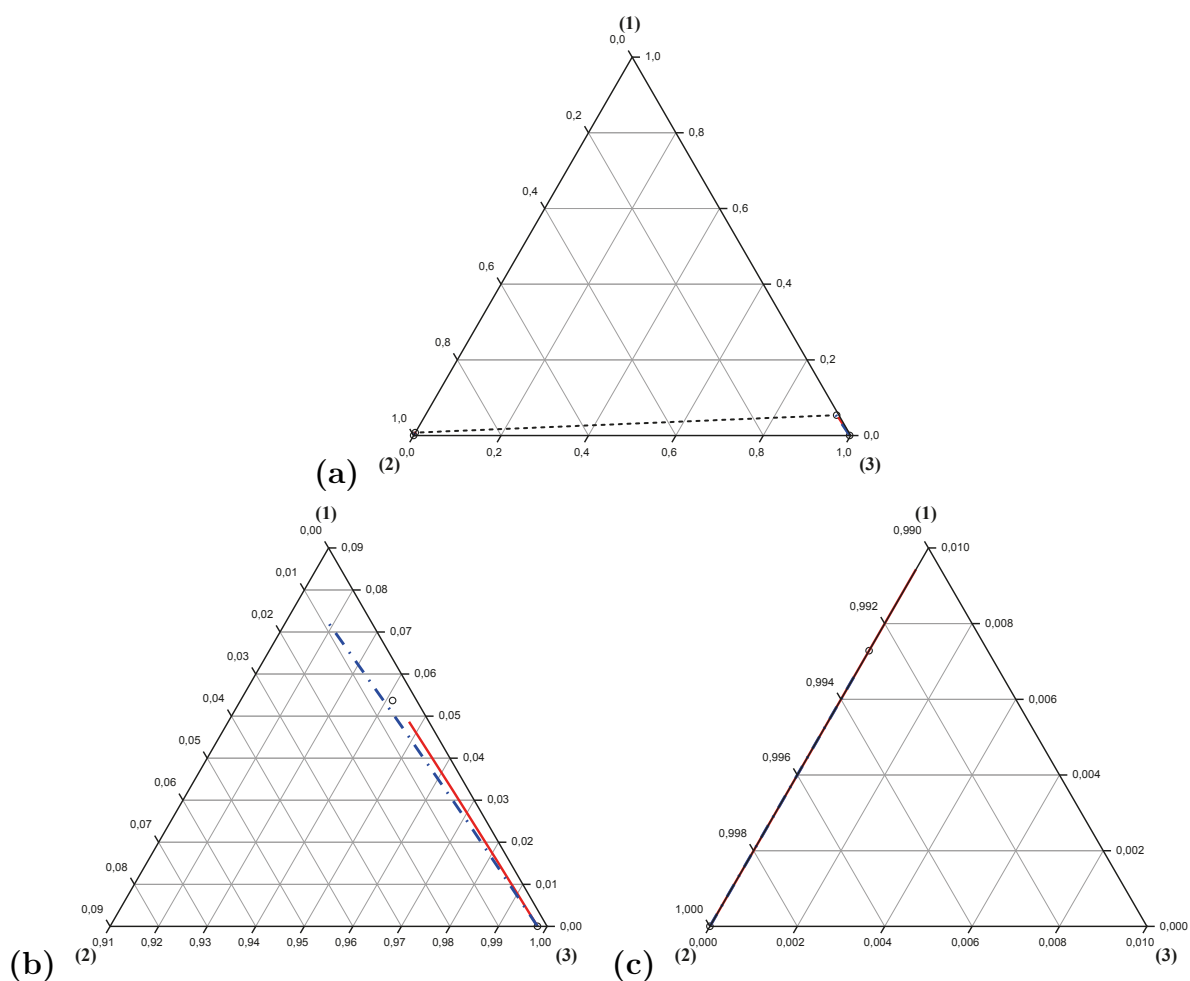
Chaque système ternaire est représenté par trois figures :

- Les figures **(a)** donnent une vue « intégrale » du diagramme ternaire. Les points conjugués représentatifs des phases liquides aqueuses ou organique se trouvent au voisinage immédiat respectivement de l'eau pure ou du solvant pur (principalement pour le *n*-dodécane ou le mésitylène) à cause des faibles solubilités réciproques de ces deux constituants et du faible domaine de concentration en soluté exploré. Les lignes conjuguées (droites conodales ou « tie lines ») relient deux à deux les points conjugués expérimentaux. Les enveloppes des phases modélisées séparant le domaine biphasique du domaine homogène sont également représentées et extrapolées sur la totalité du diagramme lorsque les calculs ont convergé (figure 4.7**(a)** et figure 4.8**(a)**). Dans l'autre cas (pas de convergence des calculs), les enveloppes modélisées sont tracées uniquement dans le domaine expérimental des concentrations.
- Les figures **(b)** donnent une vue zoomée de la phase organique.

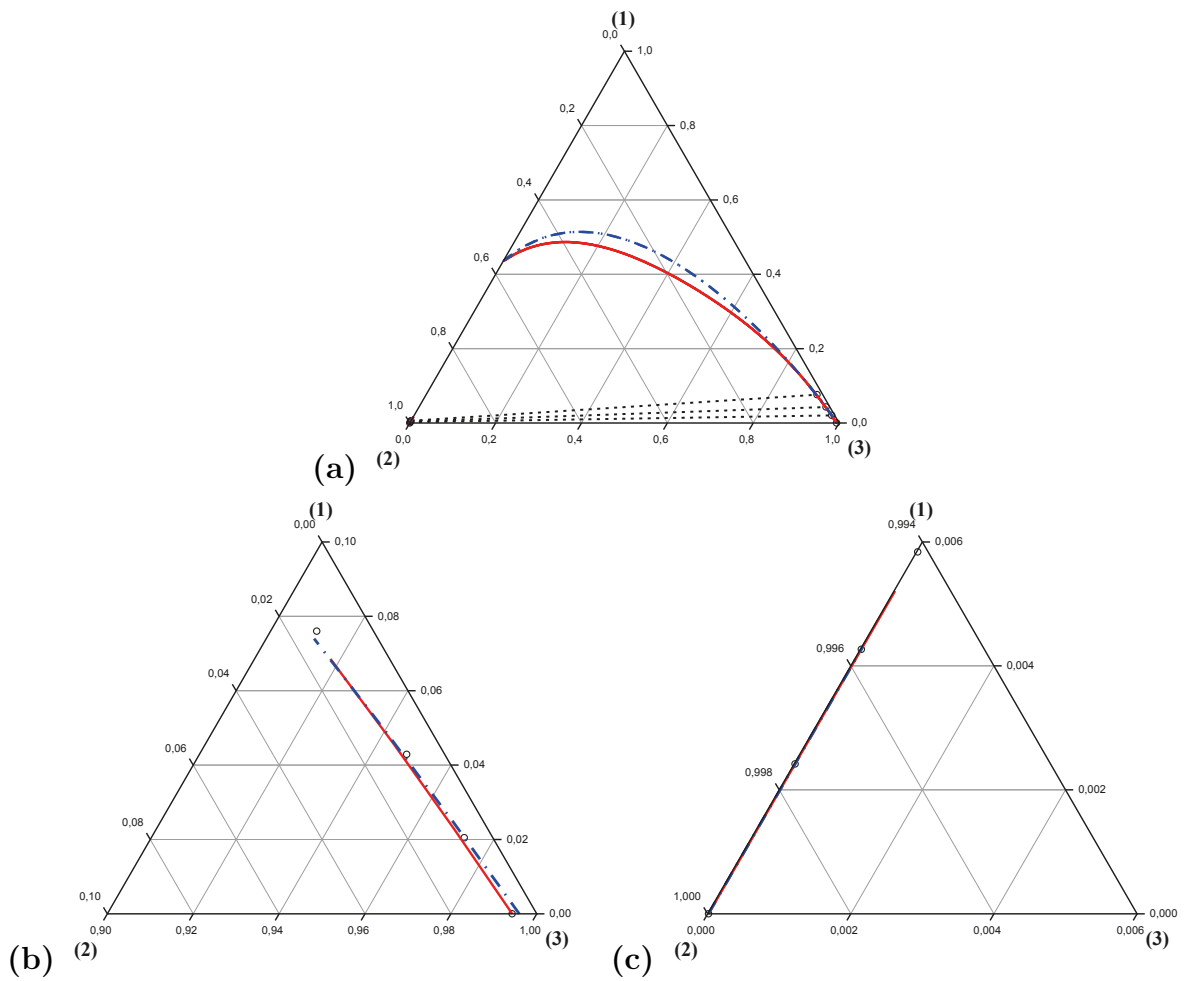
- Les figures (c) donnent une vue zoomée de la phase aqueuse au maximum des possibilités du logiciel. Suite aux solubilités très faibles des solvants dans l'eau, et de l'amplification limitée des « zooms » du logiciel de tracé graphique, les points représentatifs et les courbes modélisées ne se détachent pas d'une manière visible du côté eau-soluté du triangle de représentation ternaire.

Dans le cas des deux ternaires pour lesquels les calculs ont convergé (ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + méesitylène (3), figure 4.7(a) et ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3), figure 4.8(a)), on voit que les modèles prévoient des courbes binodales assez voisines. Le domaine biphasique extrapolé prévu par le modèle UNIQUAC est cependant légèrement plus étendu.

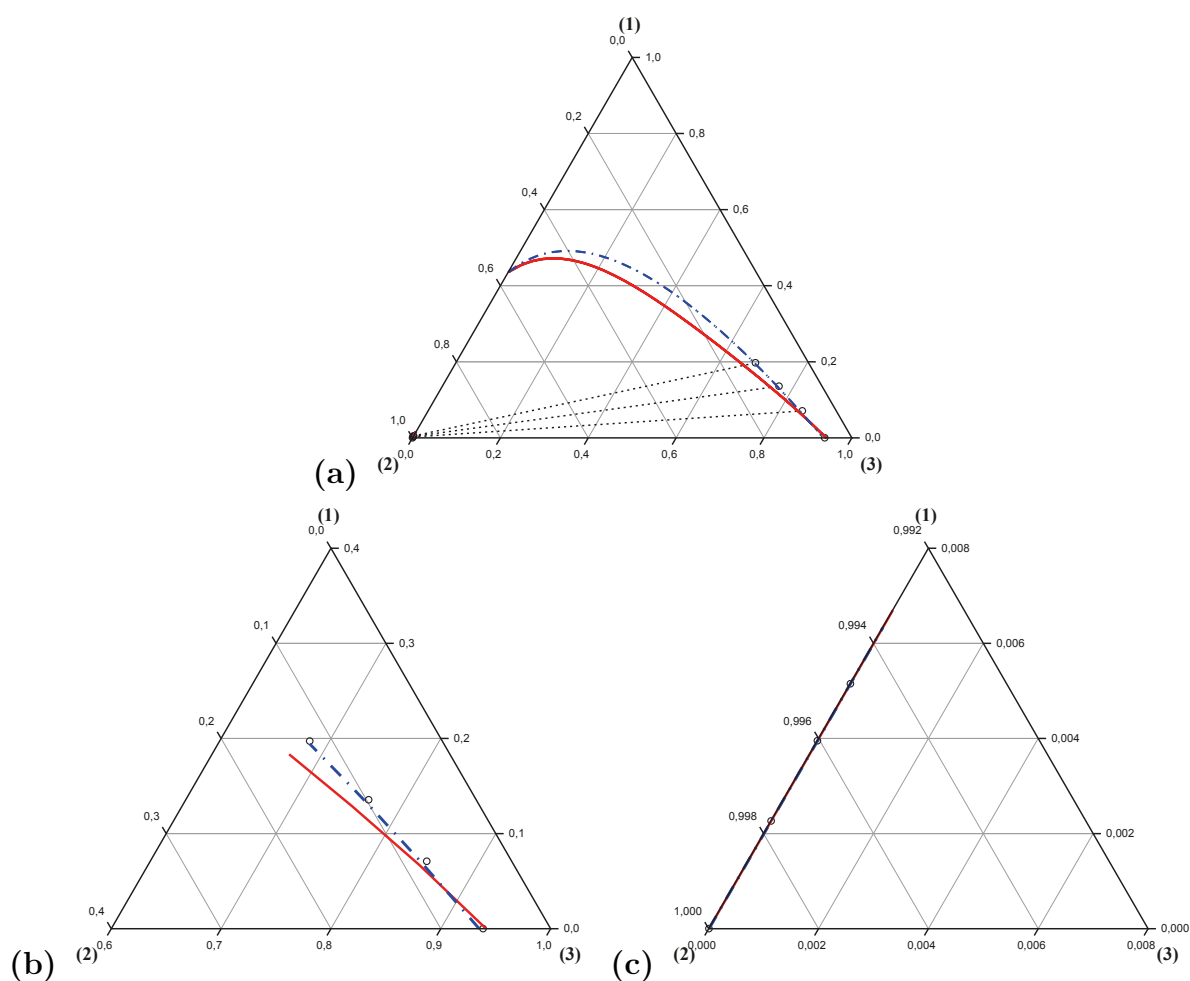
Les vues « zoomées » de la phase organique montrent une assez bonne représentation des points expérimentaux par les deux modèles dans le cas des 3 ternaires 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) (figure 4.6(b)), 1-butanol (1) + eau (2) + méesitylène (3) (figure 4.7(b)) et furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) (figure 4.9(b)). C'est le modèle UNIQUAC qui représente mieux les données expérimentales dans le cas des deux ternaires 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) (figure 4.8(b)) et furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) (figure 4.11(b)). Enfin le modèle NRTL convient mieux dans le cas du ternaire furfural (1) + eau (2) + méesitylène (3) (figure 4.10(b)).



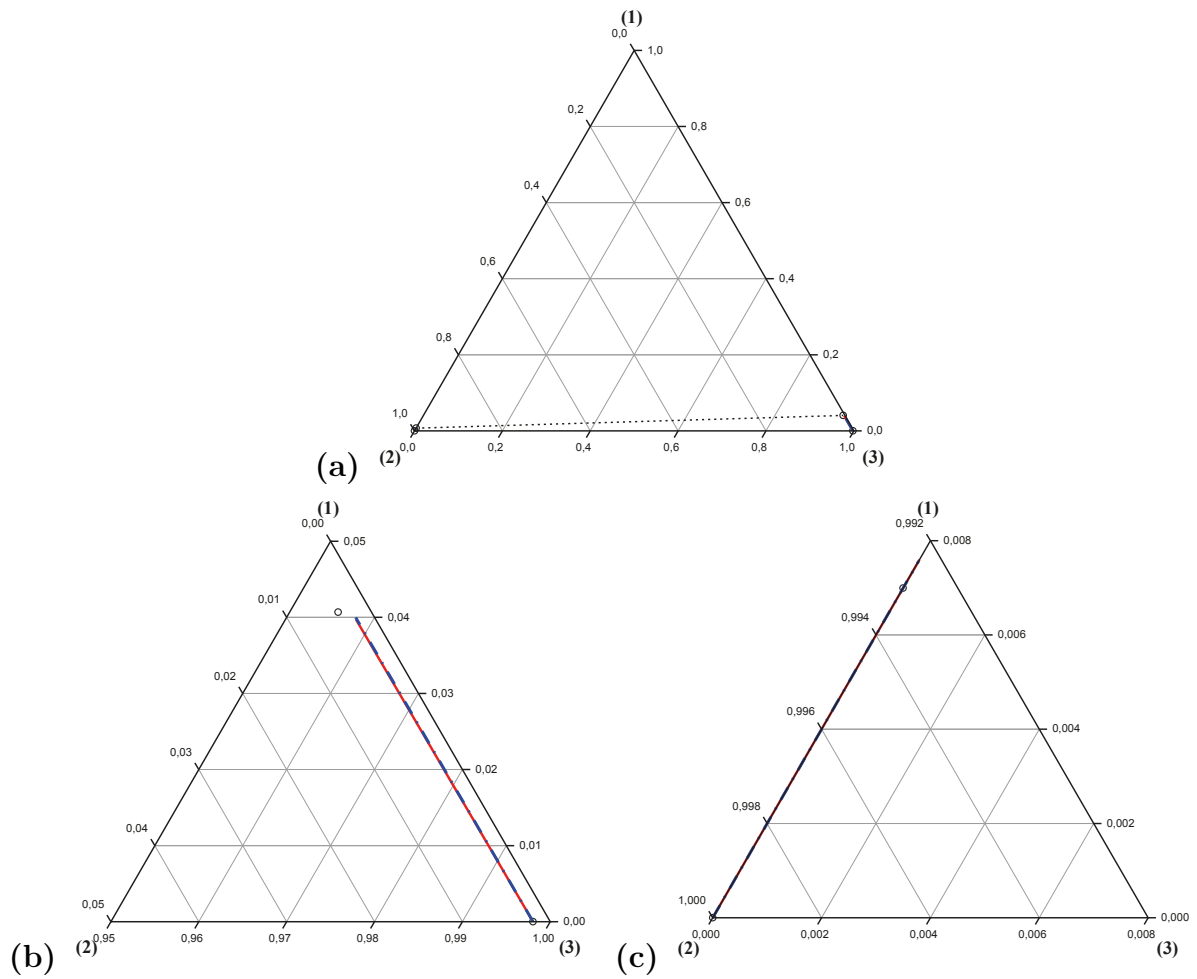
**FIGURE 4.6** – Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) à 333,15 K; **(a)** vue intégrale du diagramme; **(b)** vue zoomée de la phase organique; **(c)** vue zoomée de la phase aqueuse; O, données expérimentales; (—) NRTL; (---) UNIQUAC



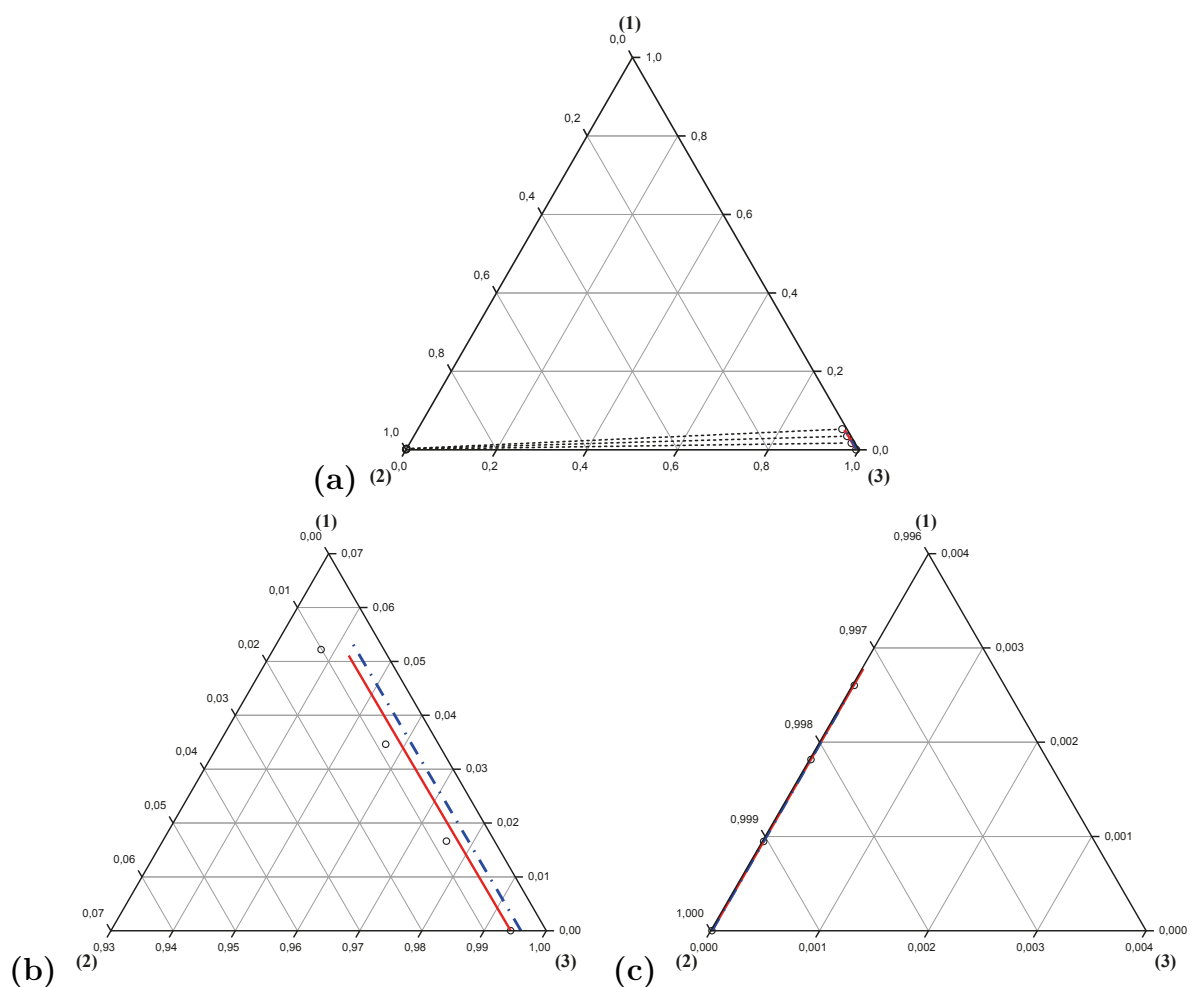
**FIGURE 4.7** – Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 333,15 K ; (a) vue intégrale du diagramme ; (b) vue zoomée de la phase organique ; (c) vue zoomée de la phase aqueuse ; O, données expérimentales ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC



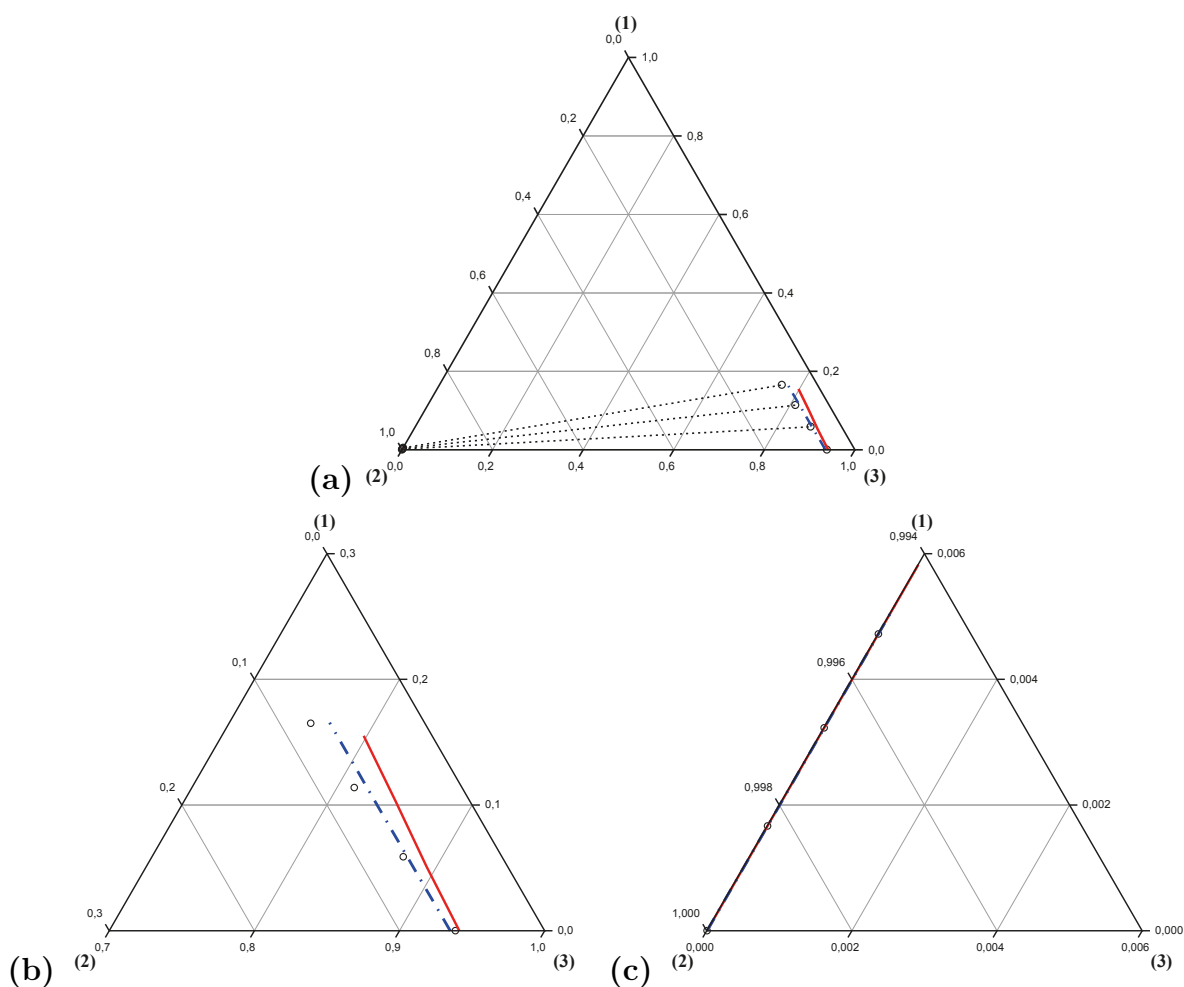
**FIGURE 4.8** – Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) à 333,15 K ; **(a)** vue intégrale du diagramme ; **(b)** vue zoomée de la phase organique ; **(c)** vue zoomée de la phase aqueuse ; O, données expérimentales ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC



**FIGURE 4.9** – Diagramme ternaire d’ELL du système : furfural (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) à 333,15 K; **(a)** vue intégrale du diagramme; **(b)** vue zoomée de la phase organique; **(c)** vue zoomée de la phase aqueuse; ○, données expérimentales; (—) NRTL; (---) UNIQUAC



**FIGURE 4.10** – Diagramme ternaire d'ELL du système : furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 333,15 K ; (a) vue intégrale du diagramme ; (b) vue zoomée de la phase organique ; (c) vue zoomée de la phase aqueuse ; O, données expérimentales ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC



**FIGURE 4.11** – Diagramme ternaire d’ELL du système : furfural (1) + eau (2) + octanoate d’éthyle (3) à 333,15 K ; (a) vue intégrale du diagramme ; (b) vue zoomée de la phase organique ; (c) vue zoomée de la phase aqueuse ; O, données expérimentales ; (—) NRTL ; (---) UNIQUAC

L’examen du tableau 4.4 permet une meilleure évaluation de la validité des prévisions des solubilités réciproques ternaires.

À part quelques exceptions les écarts relatifs moyens entre les compositions expérimentales et les valeurs prédites par les modèles sont inférieurs à 20% ce qui est acceptable car un nombre important de ces compositions sont faibles à très faibles valeurs (jusqu’à  $10^{-10}$  en fraction molaire). L’exception la plus notable est prévision par UNIQUAC de la solubilité du 1-butanol et de l’eau dans la phase organique du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) : on observe un écart important (respectivement 162% et 63%) avec la valeur expérimentale. Cet écart pourrait être dû à une mauvaise estimation des paramètres d’interaction binaire 1-butanol–*n*-dodécane et

eau-*n*-dodécane dans le cas du modèle UNIQUAC. De même dans le cas du ternaire furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3) : on remarque les écarts importants sur la prévision de la solubilité du furfural dans la phase aqueuse pour les deux modèles (respectivement 72% et 66% pour NRTL et UNIQUAC).

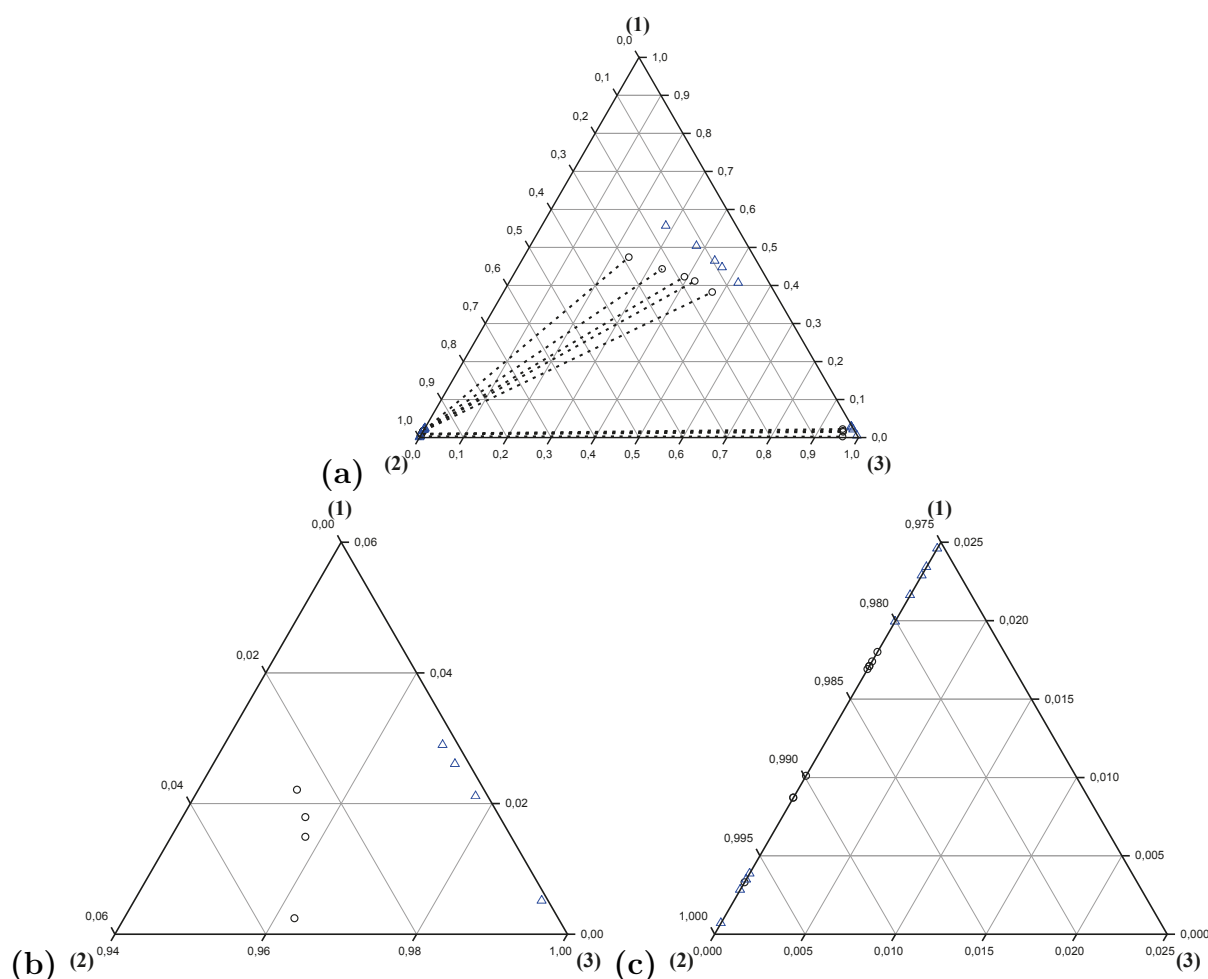
**TABLEAU 4.4** – Écarts relatifs moyens entre les fractions molaires expérimentales et calculées dans les phases organique (*org*) et aqueuse (*aq*) par les modèles NRTL et UNIQUAC

$T_{min}$ (K)	$T_{max}$ (K)	Modèle	$N_1$	$N_2$	$N_3$	$\Delta x_1^{org}$ (%)	$\Delta x_2^{org}$ (%)	$\Delta x_1^{aq}$ (%)	$\Delta x_3^{aq}$ (%)
<b>1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>									
283,15	333,15	NRTL	19	22	12	25,0	12,8	9,9	40,9
		UNIQUAC				163,2	62,6	12,0	18,6
<b>1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3)</b>									
283,15	333,15	NRTL	19	22	12	11,3	9,4	8,5	6,5
		UNIQUAC				20,6	11,0	12,1	7,3
<b>1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>									
283,15	333,15	NRTL	19	24	14	8,0	4,4	10,8	9,1
		UNIQUAC				4,9	5,3	7,1	15,6
<b>Furfural (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>									
283,15	333,15	NRTL	21	18	18	4,4	18,3	5,9	19,0
		UNIQUAC				7,3	19,4	4,8	9,4
<b>Furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3)</b>									
283,15	333,15	NRTL	15	18	12	2,9	13,1	7,6	17,1
		UNIQUAC				4,3	22,8	12,0	17,8
<b>Furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>									
283,15	333,15	NRTL	15	20	14	6,5	13,9	72,1	9,2
		UNIQUAC				1,7	9,0	65,7	17,3

### 4.3.3 Comparaison du système 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3)

Dans le cas du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) quelques données publiées permettent une comparaison avec nos résultats expérimentaux.

Le ternaire a été étudié à 25 °C par [Balasubramonian *et al.*, 2014] selon une technique expérimentale semblable à la nôtre. La composition des phases en équilibre a été déterminée par une combinaison de plusieurs techniques : CPG pour quantifier le 1-butanol en solution dans la phase organique et réfractométrie + densimétrie pour toutes les autres analyses. Les compositions conjuguées ainsi obtenus sont représentées figure 4.12. Les points se trouvant dans la partie centrale du diagramme montre un écart important avec l'enveloppe de phase prédite par le modèle UNIQUAC utilisant nos paramètres binaires, ils correspondent à ceux situés sur la partie droite de la courbe des coefficients de partage de la figure 3.33 (coefficients de partage compris entre 20 et 30 environ). Les auteurs ont trouvé ce même type d'écart avec les valeurs issues d'un modèle UNIQUAC dont les paramètres d'interaction ont été déterminés sur les données d'équilibres binaires publiées.

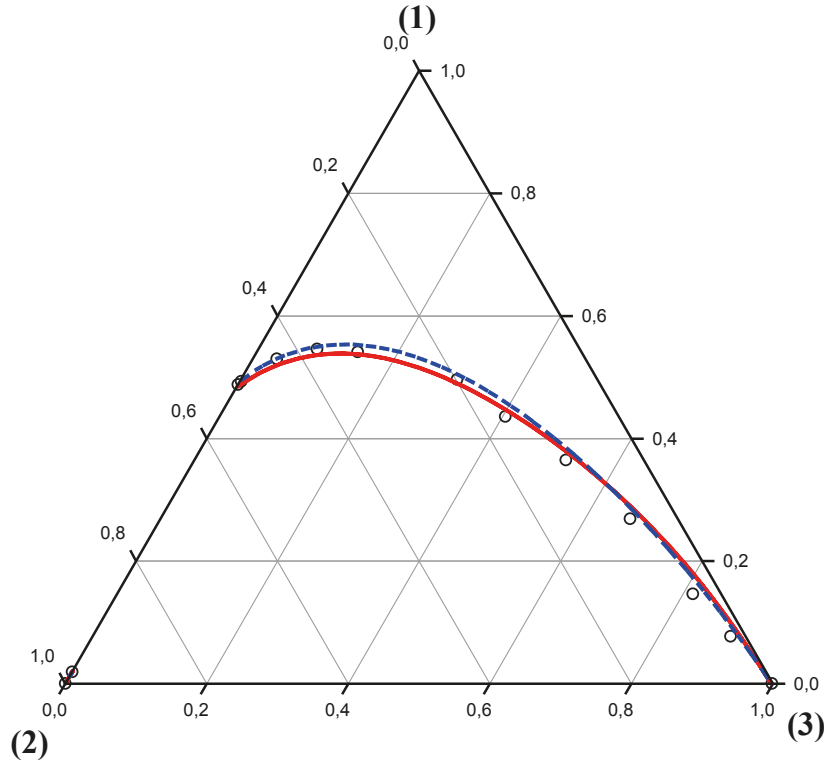


**FIGURE 4.12** – Diagramme ternaire d’ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) à 298,15 K; (a) vue intégrale du diagramme; (b) vue zoomée de la phase organique; (c) vue zoomée de la phase aqueuse; ○, données expérimentales [Balasubramonian *et al.*, 2014]; △, UNIQUAC avec nos paramètres d’interaction binaire

#### 4.3.4 Comparaison du système 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) avec la littérature

La courbe conodale du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) a été déterminée par [Letcher et Siswana, 1992] en utilisant la méthode du point trouble. On observe (figure 4.13) que la courbe modélisée par UNIQUAC restitue très bien les données expérimentales de ces auteurs, alors que la comparaison des coefficients de partage du 1-butanol (figure 3.34) montrait des écarts très importants. La raison probable de ces comparaisons aux résultats constatées est que les auteurs ont déterminé la courbe conodale et les coefficients de partage dans deux séries de mesures différentes.

La détermination des coefficients de partage nécessite en effet l'analyse des deux phases en équilibre.



**FIGURE 4.13** – Diagramme ternaire d'ELL du système : 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 298,15 K;  $\circ$ , données expérimentales [Letcher et Siswana, 1992]; (—) NRTL avec nos paramètres d'interaction binaire; (---) UNIQUAC avec nos paramètres d'interaction binaire

## 4.4 Conclusion

Les paramètres d'interaction binaire des modèles NRTL et UNIQUAC déterminés par l'étude des équilibres liquide–vapeur des constituants miscibles (soit 5 binaires) restituent les données expérimentales binaires avec des écarts moyens inférieurs à 3,8%. C'est le système mésitylène (1) + furfural (2) qui est le mieux représenté avec un écart moyen de 1,3% pour les deux modèles.

Les paramètres d'interaction ajustés sur les équilibres liquide–liquide des binaires eau (1) + 1-butanol (2), eau (1) + furfural (2), eau (1) + octanoate d'éthyle (2) et furfural (1) + *n*-dodécane (2) permettent une restitution des données expérimentales avec des écarts de 2 à 4% à quelques exceptions

près. Par contre dans le cas des binaires eau (1) + *n*-dodécane (2) et eau (1) + mésitylène (2) les écarts sont de l'ordre de 10 à 20% dus aux très faibles solubilités réciproques.

L'ensemble des paramètres binaires ainsi déterminés conduisent à une prévision des compositions conjuguées des six ternaires avec des écarts généralement de l'ordre de 10 à 20%. Ce résultats est tout à fait acceptable car il est bien connu que l'utilisation simultanée des paramètres d'interaction binaires déterminés sur des équilibres liquide–vapeur et liquide–liquide dégrade les prévisions des équilibres de phases liquide–liquide de multiconstituants.

Parmi les six ternaires liquide–liquide étudiés, c'est peut-être le système 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) qui est le plus « intéressant » du point de vue application industrielle puisqu'en plus d'une application potentielle possible pour l'extraction du biosoluté d'un jus de fermentation, ce ternaire intervient également dans le procédé « PUREX » de traitement des barres de combustibles « usées » des centrales nucléaires.

## Références

- [Abrams et Prausnitz, 1975] ABRAMS, D. S. et PRAUSNITZ, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures : A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1):116–128. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690210115>.
- [Balasubramonian *et al.*, 2014] BALASUBRAMONIAN, S., KUMAR, S., SIVAKUMAR, D. et MUDALI, U. K. (2014). Application of COSMO-RS Method for the Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium of Water/n-Dodecane/1-Butanol. *International Scholarly Research Notices*, 2014: e415732. Publisher : Hindawi.
- [Letcher et Siswana, 1992] LETCHER, T. M. et SISWANA, P. M. (1992). Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 74:203–217.
- [Mokbel *et al.*, 2016] MOKBEL, I., LINDEMANN, C., DUCHET-SUCHAUX, P. et JOSE, J. (2016). Liquid–liquid equilibria of binary and ternary systems involving monoethyleneglycol, water, n-alkanes at three temperatures : 283.15, 303.15 and 333.15 K. *Fuel*, 163:17–24. Publisher : Elsevier.
- [Prausnitz *et al.*, 1998] PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N. et AZEVEDO, E. G. d. (1998). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Pearson Education. Google-Books-ID : VSwc1XUmYpcC.
- [Renon et Prausnitz, 1968] RENON, H. et PRAUSNITZ, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14(1):135–144. \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/aic.690140124>.

## Conclusion générale

---

Cette thèse a été consacrée à l'étude de l'extraction de deux bioproduit : le furfural et le 1-butanol en solution dans une phase aqueuse à des concentrations voisines de la production d'une bioraffinerie de 2<sup>o</sup> génération exploitant des ressources lignocellulosiques. Trois solvants d'extraction de polarité différente ont été sélectionnés : le *n*-dodécane, le mésitylène et l'octanoate d'éthyle.

Les travaux de thèse ont permis d'établir un modèle thermodynamique, nécessaire à l'optimisation des différentes opérations de génie chimique d'obtention des produits à l'état pur, basé sur les modèles NRTL et UNIQUAC.

Dans la première partie des travaux expérimentaux nous avons étudié les équilibres de phases binaires des mélanges biosoluté + eau + solvant d'extraction afin d'établir les paramètres d'interaction binaire, soit dans le cas des composés miscibles les équilibres liquide–vapeur suivant :

- ✓ *n*-dodécane+ 1-butanol
- ✓ Mésitylène+ 1-butanol
- ✓ Mésitylène+ furfural
- ✓ 1-butanol + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + octanoate d'éthyle

Ces systèmes présentent un diagramme isotherme « à fuseau » classique à l'exception des mélanges mésitylène (1) + 1-butanol (2) et mésitylène (1) + furfural (2) qui possèdent une azéotrope à point d'ébullition maximum. Seul le binaire *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2) comporte une référence bibliographique avec laquelle nos résultats sont en excellent accord. Dans le cas des mélanges non miscibles nous avons étudié les équilibres liquide–liquide suivants :

- ✓ Eau + mésitylène
- ✓ Eau + octanoate d'éthyle
- ✓ Eau + furfural
- ✓ ~~*n*-dodécane~~ furfural

En effet pour ces systèmes les données bibliographiques étaient insuffisantes.

Les paramètres d'interaction binaire ajustés sur les données acquises ou bibliographiques permettent une bonne restitution des données expérimentales liquide-vapeur et liquide-liquide pour les deux modèles avec des écarts généralement inférieurs à 4% à l'exception des binaires eau (1) + *n*-dodécane (2) et eau (1) + mésitylène (2) à cause de leur très faible solubilité réciproque (écarts compris entre 10 et 20%).

L'extraction des biosolutés mettant en jeu les ternaires biosoluté-eau-solvant d'extraction, les travaux expérimentaux se sont poursuivis par l'étude des six ternaires :

- ✓ 1-butanol + eau + *n*-dodécane
- ✓ 1-butanol + eau + mésitylène
- ✓ 1-butanol + eau + octanoate d'éthyle
- ✓ Furfural + eau + *n*-dodécane
- ✓ Furfural + eau + mésitylène
- ✓ Furfural + eau + octanoate d'éthyle

Des données bibliographiques existent pour les quatre ternaires comportant le *n*-dodécane ou le mésitylène comme solvant d'extraction mais il a été observé une extrême dispersion entre les différents auteurs. Ainsi le seul accord de nos données avec la bibliographie est celui du coefficient de partage du 1-butanol dans le cas du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) +

*n*-dodécane (3) (et encore dans un domaine restreint des concentrations en 1-butanol). Dans tous les autres cas les écarts sont considérables.

Les trois solvants conduisent à une sélectivité d'extraction des deux biosolutés de la phase aqueuse très élevée suite à des solubilités très faibles de l'eau dans ces solvants. L'octanoate d'éthyle est le solvant d'extraction le plus adapté car il présente les coefficients de partage biosoluté-solvant les plus élevés (compris entre 12 et 38 selon le soluté ou la température) tout en ayant une sélectivité importante (comprise entre 260 et 1235 selon le cas).

Les deux modèles permettent une prévision des données ternaires généralement bonne avec des écarts par rapport aux données expérimentales inférieurs à 10 ou 20% dans la plupart des cas. Étonnamment pour le ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + *n*-dodécane (3) le modèle UNIQUAC prévoit une solubilité du 1-butanol dans la phase organique avec un écart considérable par rapport aux données expérimentales (soit 163%!) alors que le modèle NRTL restitue assez bien la valeur expérimentale (écart moyen de 25%).

L'extrapolation de la courbe binodale dans la totalité du domaine des concentrations dans le cas du ternaire 1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3) à 298,25 K montre que les deux modèles donnent des résultats en accord avec les données expérimentales de Letcher et Siswana.

Dans une perspective d'utilisation des modèles thermodynamiques établis dans le présent travail pour l'optimisation de la production industrielle des deux biosolutés, les études complémentaires seraient cependant à effectuer afin de prendre en compte l'influence des autres composés présents dans le milieu à extraire, soit par exemple :

- L'acétone et l'éthanol accompagnant le 1-butanol dans les cas du procédé ABE appliqué aux sucres fermentescibles résultant de l'hydrolyse de la cellulose ou de l'hémicellulose.
- Au moins un représentant des différentes familles accompagnant le

furfural dans l'huile de pyrolyse de la biomasse (acide acétique, acétal, phénol, gaïacol).

## Production scientifique

---

## Publication

Khelidj, O., Mokbel, I., Negadi, L., Jose, J. et Prausnitz, J. M. (2020). Recovery of Butanol from a Bioreactor. Phase Equilibria for Extracting Butanol from a Dilute Aqueous Solution Using Dodecane or 1, 3, 5-Trimethylbenzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(1) :234–242. Publisher : ACS Publications

# Recovery of Butanol from a Bioreactor. Phase Equilibria for Extracting Butanol from a Dilute Aqueous Solution Using Dodecane or 1,3,5-Trimethylbenzene

Oussama Khelidj, Ilham Mokbel,\* Latifa Negadi, Jacques Jose, and John M. Prausnitz

Cite This: *J. Chem. Eng. Data* 2021, 66, 234–242

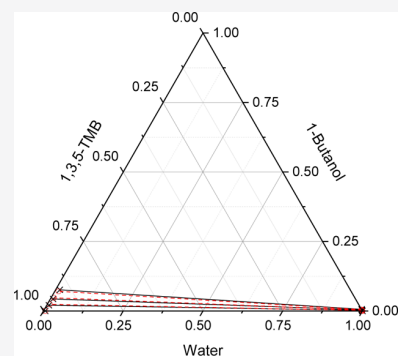
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

**ABSTRACT:** Because of the depletion of fossil fuels and associated environmental problems, the biotechnological production of 1-butanol used as a gasoline blend is of renewed interest. Biobutanol from biomass is obtained in aqueous solution at low concentration with impurities in the fermentation broth. To perform extraction of biobutanol from the aqueous solution, liquid–liquid (LLE) and vapor–liquid equilibria (VLE) are necessary. With this aim, we determined VLE of two pure compounds (1-butanol and 1,3,5-trimethylbenzene) and two binary systems (*n*-dodecane + 1-butanol and 1,3,5-trimethylbenzene + 1-butanol) as well as carried out LLE measurements at atmospheric pressure of water + butanol (2, 4, and 6% weight in water) + 1,3,5-trimethylbenzene and water + butanol (6% weight in water) + dodecane and the system (1,3,5-trimethylbenzene + water) at 283.15, 303.15, and 333.15 K. Comparison of the two extraction solvents (1,3,5-trimethylbenzene and *n*-dodecane) shows that the content of butanol in the aqueous phase is very close and the mole fraction for butanol is twice higher in 1,3,5-trimethylbenzene than in *n*-dodecane. VLE and LLE results were compared with the literature data, a good agreement is observed in both cases. The non-random two liquid (NRTL) model was used for predicting the ternary systems. The adjustable parameters of the model were determined by regression of the binary data (VLE and LLE). Experimental and predicted mutual solubility values are in good agreement.



## 1. INTRODUCTION

Acetone–butanol–ethanol fermentation was discovered by Weizmann in 1916. Biobutanol obtained by his process was used by Ford as an automotive paint solvent. The use of biobutanol subsequently declined and was replaced by butanol from petrochemistry because of cost issues. The 21st century saw the revival of biotechnological production of 1-butanol because of the depletion of fossil fuels and environmental issues. Because butanol has properties close to those of gasoline, it can be injected as a fuel without any modification of the engine. In addition, butanol can be blended with gasoline or diesel in any proportion to enhance combustion.<sup>1,2</sup>

However, biobutanol production from biomass presents two main drawbacks: the low concentration of butanol and the presence of impurities in the fermentation broth. Therefore, the extraction of biobutanol from the aqueous solution is necessary before any industrial application. Vane<sup>3</sup> described different technologies to recover alcohols from a fermentation broth.

The most viable is liquid–liquid extraction. To facilitate the development of butanol extraction, experimental phase equilibrium data are needed. In this work, low concentrations of 1-butanol in aqueous solutions are studied, close to conditions in the fermentation broth: 2, 4, and 6 mass percent of 1-butanol in water.<sup>4,5</sup> The extraction solvents are *n*-dodecane

and 1,3,5-trimethylbenzene, two model solvents (aliphatic and aromatic), less volatile than the solute to enable recovery. The following experimental liquid–liquid equilibrium (LLE) data were determined: water + 1-butanol (2, 4, and 6% weight in water) + 1,3,5-trimethylbenzene at 283.1, 303.1, and 333.1 K; water + 1-butanol (6% weight in water) + *n*-dodecane at 333.1 K; and (1,3,5-trimethylbenzene + water) and (*n*-dodecane + water) at 283.1, 303.1, and 333.1 K.

We determined vapor–liquid equilibria (VLE) of 1,3,5-trimethylbenzene, 1-butanol, and the binary systems: (*n*-dodecane + 1-butanol) and (1,3,5-trimethylbenzene + 1-butanol) between 283.1 and 363.1 K. The vapor pressures of the pure compounds are in very good agreement with the literature. For the binary systems, to our knowledge, equilibrium data have not been reported previously.

LLE data have been correlated by the activity coefficient model non-random two liquid (NRTL)<sup>6</sup> for simulations of

Received: June 15, 2020

Accepted: November 5, 2020

Published: November 24, 2020

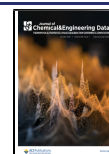


Table 1. Suppliers and Purity of Chemicals

compound	CAS	supplier	GC purity (mass fraction) <sup>a</sup>	reported purity (mass %)
<i>n</i> -dodecane	124-18-5	Sigma-Aldrich	0.995	≥99.0
<i>n</i> -tetradecane	629-59-4	Janssen Chimica	0.990	99.0
<i>p</i> -xylene	106-42-3	Sigma-Aldrich	0.995	≥99.0
1,3,5-trimethylbenzene	108-67-8	Sigma-Aldrich	0.990	98.0
ethanol	64-17-5	Carlo Erba	0.999	≥99.9
1-butanol	71-36-3	Sigma-Aldrich	0.998	99.9
dichloromethane	75-09-2	AnalaR NORMAPUR	0.998	99.8
acetonitrile	75-05-8	HiPerSolv CHROMANORM	0.999	99.9

<sup>a</sup> $u_r = 0.001$ .

separation processes. The model represents the experimental data well.

## 2. MATERIALS AND METHODS

**2.1. Materials.** Table 1 shows the suppliers, CAS#, and purities of chemicals. Ultrapure water was prepared using the

Table 2. Analytical Details

compound analyzed	1-butanol and 1,3,5-trimethylbenzene in the aqueous and in the organic phases	<i>n</i> -dodecane in the aqueous phase
GC type	Agilent 7890A	HP 6890
injector temperature	250 °C	280 °C
detector temperature	250 °C	
oven temperature	50–200 °C	50–230 °C
temperature rate	30 °C/min	30 °C/min
injector type	split/splitless	splitless
injection volume	0.5 μL/1 μL	1 μL
detector type	FID	mass spectrometry
carrier gas H <sub>2</sub>	2 mL·min <sup>-1</sup>	1 mL·min <sup>-1</sup>
column type	Rtx-35 amine	HP1
column length	30 m	30 m
column i.d.	0.32 mm	0.25 mm
film thickness	1 μm	1.0 μm

PURELAB Classic system. Prior to experimentation, the components were analyzed by gas chromatography (GC). The chromatograms indicate the same mass fraction as those

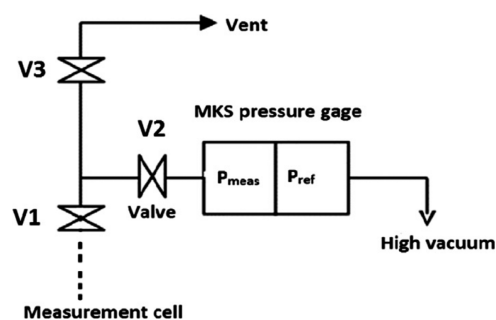


Figure 2. Schematic of the static apparatus.

provided by the suppliers. All components were used without further purification.

**2.2. Apparatus and Procedure.** Two methods were used to determine LLE: a static or batch method and a dynamic apparatus. For VLE, a static apparatus was used for isothermal vapor pressures.

**2.2.1. Static or Batch Method for Liquid–Liquid Equilibria.** The systems (1,3,5-trimethylbenzene + water and 1-butanol + water + 1,3,5-trimethylbenzene) were kept in double jacket vessels with a volume of approximately 300 mL, maintained at the desired temperature (283.15; 303.15; or 333.15 K) with a circulating fluid. The temperature was controlled using a Julabo F32-EH refrigerated/heating circulator with accuracy  $\pm 0.1$  K. The temperature is measured using a thermocouple. The mixture was agitated by magnetic stirring for 8 h, and then was allowed to settle for 6 h to achieve equilibrium.<sup>7</sup>

Three cells containing different compositions of the binary or ternary system (1-butanol/water/1,3,5-trimethylbenzene) were

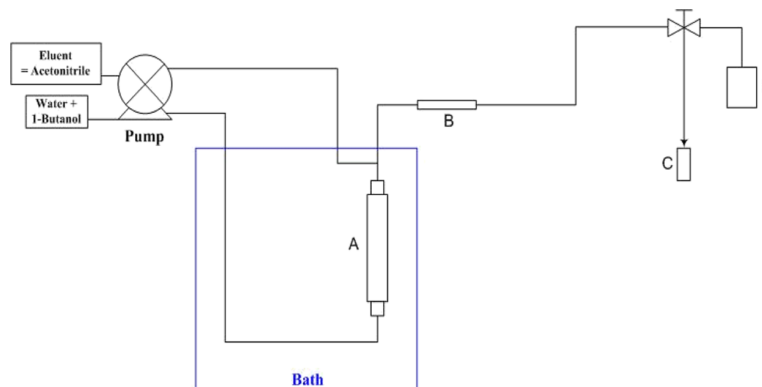


Figure 1. Saturation apparatus: (A) alkane generator cell; (B) extraction cartridge; (C) eluted solution from the cartridge; and (D) flow water.

**Table 3.** Experimental LLE for the Ternary System Water (1) + 1-Butanol (2) + 1,3,5-Trimethylbenzene (4) in Mole Fraction at 283.15 K, 303.15 K, and 333.15 K and  $p = 0.1$  MPa<sup>a</sup>

aqueous phase			organic phase		
$x_1$	$x_2$	$x_4$	$x_1$	$x_2$	$x_4$
283.1 K					
0.999	0	$7.84 \times 10^{-6}$	$1.20 \times 10^{-3}$	0	0.999
0.996	$4.10 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-5}$	$1.57 \times 10^{-3}$	$8.25 \times 10^{-3}$	0.990
0.993	$7.35 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-5}$	$2.24 \times 10^{-3}$	$1.88 \times 10^{-2}$	0.979
0.989	$1.07 \times 10^{-2}$	$1.16 \times 10^{-5}$	$4.94 \times 10^{-3}$	$4.23 \times 10^{-2}$	0.953
303.1 K					
0.999	0	$8.50 \times 10^{-6}$	$2.79 \times 10^{-3}$	0	0.997
0.997	$3.24 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$3.51 \times 10^{-3}$	$1.43 \times 10^{-2}$	0.982
0.994	$5.84 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-5}$	$5.02 \times 10^{-3}$	$3.23 \times 10^{-2}$	0.963
0.992	$7.85 \times 10^{-3}$	$1.28 \times 10^{-5}$	$8.57 \times 10^{-3}$	$6.11 \times 10^{-2}$	0.930
333.1 K					
0.999	0	$1.15 \times 10^{-5}$	$5.73 \times 10^{-3}$	0	0.994
0.997	$2.42 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-5}$	$6.65 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-2}$	0.973
0.996	$4.27 \times 10^{-3}$	$1.46 \times 10^{-5}$	$8.85 \times 10^{-3}$	$4.29 \times 10^{-2}$	0.948
0.994	$5.84 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-5}$	$1.32 \times 10^{-2}$	$7.60 \times 10^{-2}$	0.911

<sup>a</sup> $u_r(x_i) = 0.10$  when  $10^{-6} \leq x_i < 10^{-3}$ ;  $u_r(x_i) = 0.01$  when  $10^{-3} \leq x_i < 10^{-2}$ ;  $u_r(x_i) = 0.005$  when  $10^{-2} \leq x_i \leq 10^{-1}$ ;  $u_r(x_i) = 0.001$  when  $x_i > 0.1$ ; and  $u(T) = 1$  K and  $u(p) = 0.0015$  MPa.

**Table 4.** Experimental LLE Data for the Ternary System Water (1) + 1-Butanol (2) + *n*-Dodecane (3) in Mole Fraction at 283.1 K, 303.1 K, and 333.1 K and  $p = 0.1$  MPa<sup>a</sup>

aqueous phase			organic phase		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
283.1 K					
0.995	$4.57 \times 10^{-3}$	undetermined	$2.97 \times 10^{-4}$	$3.55 \times 10^{-3}$	0.996
0.991	$9.22 \times 10^{-3}$	undetermined	$3.92 \times 10^{-4}$	$9.29 \times 10^{-3}$	0.990
0.987	$1.30 \times 10^{-2}$	$7.38 \times 10^{-10}$	$9.59 \times 10^{-4}$	$2.31 \times 10^{-2}$	0.976
303.1 K					
0.996	$3.83 \times 10^{-3}$	undetermined	$1.07 \times 10^{-3}$	$7.88 \times 10^{-3}$	0.991
0.993	$7.47 \times 10^{-3}$	undetermined	$1.71 \times 10^{-3}$	$2.05 \times 10^{-2}$	0.978
0.989	$1.01 \times 10^{-2}$	$7.81 \times 10^{-10}$	$3.45 \times 10^{-3}$	$3.98 \times 10^{-2}$	0.957
333.1 K					
0.997	$2.83 \times 10^{-3}$	undetermined	$2.48 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-2}$	0.983
0.995	$5.35 \times 10^{-3}$	undetermined	$3.51 \times 10^{-3}$	$3.31 \times 10^{-2}$	0.963
0.993	$7.28 \times 10^{-3}$	$2.67 \times 10^{-9}$	$4.96 \times 10^{-3}$	$5.37 \times 10^{-2}$	0.941

<sup>a</sup> $u_r(x_i) = 0.30$  when  $10^{-12} \leq x_i < 10^{-9}$ ;  $u_r(x_i) = 0.20$  when  $10^{-9} \leq x_i < 10^{-6}$ ;  $u_r(x_i) = 0.10$  when  $10^{-6} \leq x_i < 10^{-3}$ ;  $u_r(x_i) = 0.01$  when  $10^{-3} \leq x_i < 10^{-2}$ ;  $u_r(x_i) = 0.005$  when  $10^{-2} \leq x_i \leq 10^{-1}$ ;  $u_r(x_i) = 0.001$  when  $x_i > 0.1$ ; and  $u(T) = 0.1$  K and  $u(p) = 0.0015$  MPa.

studied simultaneously at the same temperature. Each cell was sampled two or three times with two sampling lines for each phase (aqueous and organic). These lines are maintained at a temperature above that of the equilibrium cell to avoid condensation. The minor compounds of both phases were analyzed and replicated three times. Gas chromatography (GC 7890A, Agilent Technologies) is used to determine 1,3,5-trimethylbenzene and 1-butanol compositions. The operating conditions and characteristics of the GC separation columns are reported in Table 2. Internal calibration was applied when analyzing 1,3,5-trimethylbenzene (the internal standard is *p*-xylene).

**2.2.2. Dynamic Apparatus (or Saturation Apparatus) for Liquid–Liquid Equilibria Study.** Solubility of *n*-dodecane in water is very low, below  $10^{-8}$  mol fraction. There are several techniques suitable for dodecane + water LLE, the most suitable technique is the dynamic saturation method, Figure 1. It is based on the saturation of a known quantity of water (or 1-butanol + water solution) flowing through a cell packed with the adsorbent (Chromosorb W AW 60/80 mesh) previously impregnated with

*n*-dodecane (14% by mass).<sup>8</sup> The flow rate is between 0.2 and 0.4 mL/min. At the exit of the equilibrium cell, the solvent saturated with the alkane passes through an extraction cartridge (packed with a nonpolar adsorbent) whose role is to trap the solute. The flow, downstream of the cartridge and free of hydrocarbon, is collected and weighed. The elution of the solute from the cartridge was carried out using 14 mL of acetonitrile. To the solution is added a known quantity of the internal standard, *n*-tetradecane, to perform a quantitative analysis by GC coupled with a mass spectrometer. The analytical conditions are reported in Table 2.

For both methods (static and dynamic), five standard solutions in the composition range of the samples were analyzed. Three analyses were performed for each phase that was sampled three times.

The main source of uncertainty is repeatability of the analytical measurements and the calibration of the chromatograph. The latter is negligible. The estimated relative uncertainty  $u_r(x_i)$  is twice the relative standard deviation.

Water content in the organic phase was determined twice for each sampling using Karl-Fischer coulometric titration; uncertainty in the mole fraction of water is estimated to be 5%.

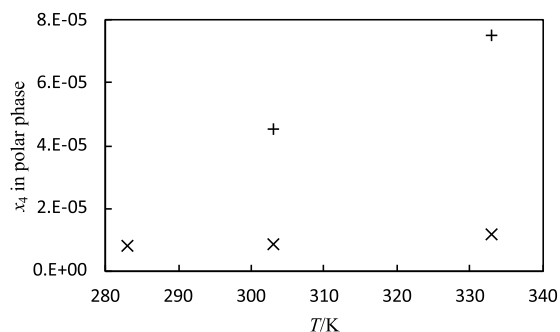
**2.2.3. Static Apparatus for Vapor–Liquid Measurements.** Vapor pressures of pure compounds and binary systems were measured using a static device, described in detail in our previous article.<sup>9</sup> The apparatus comprises a differential pressure gage (MKS Instruments, USA, type 670, model 616A) where the measurement side is connected to the sample cell and the reference side to a pump. The equilibrium temperature of the cell is measured using a thermocouple calibrated with a 25  $\Omega$  platinum resistance standard thermometer ( $\pm 0.001$  K, ITS 90) and a Leeds and Northrup bridge, Figure 2. Prior to VLE measurements, the pure compound or the mixture is degassed using a degassing system based on several cycles of ebullition-venting of the sample.<sup>9</sup> Once the vapor pressure measurements are completed, the mixtures are recovered and analyzed to check a possible change of composition.

The expanded uncertainty (0.95 level of confidence,  $k = 2$ ) of vapor pressure of the pure compounds is estimated to be  $U(P/\text{Pa}) = 0.1 \text{ Pa} + 0.03 * P$  for pressures lower than 600 Pa;  $U(P/\text{Pa}) = 0.01 * P$  for pressure in the range (600–1300) Pa; and  $U(P/\text{Pa}) = 0.003 * P$  for pressures over 1300 Pa, whereas the vapor pressures' uncertainty of the binary systems is  $U(P/\text{Pa}) = 0.06P$ .

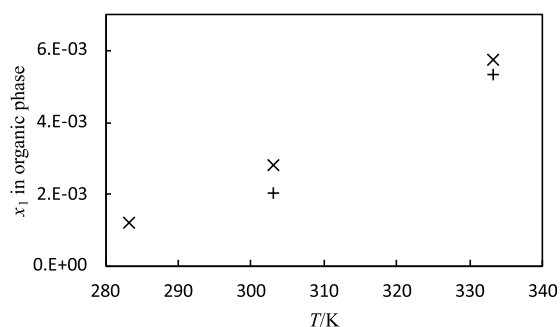
The standard uncertainties of temperature and mole fraction are, respectively,  $u(T) = 0.1 \text{ K}$  and  $u(x) = 0.0005$ .

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Experimental Liquid–Liquid Equilibria.** Table 3 shows LLE of the binary system, water + 1,3,5-trimethylben-



**Figure 3.** LLE: water (1) + 1,3,5-trimethylbenzene (4). Comparison of the experimental mole fraction of 1,3,5-trimethylbenzene in the aqueous phase and literature data:  $\times$ , this work;  $+$  ref 10.



**Figure 4.** Binary system: water (1) + 1,3,5-trimethylbenzene (4). Comparison between the experimental mole fraction of water in the organic phase and the literature data:  $\times$ , this work;  $+$  ref 10.

**Table 5.** Experimental Vapor Pressures of 1-Butanol<sup>a</sup>

T/K	$P_{\text{exp}}/\text{Pa}$	$\Delta P/P$ (%)
273.3	127	1.2
283.3	292	-0.8
298.3	909	-1.5
313.3	2515	-0.2
313.3	2519	0.0
313.4	2517	-0.6
328.3	6214	0.9
328.3	6216	0.7
328.3	6214	0.5
343.2	13,801	0.8
343.3	13,803	0.6
343.3	13,802	0.6
358.4	28,136	-0.6
358.4	28,122	-0.7
358.4	28,115	-0.9

<sup>a</sup> $\Delta P/P$  (%) =  $100 * (P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}) / P_{\text{exp}}$ ; the expanded uncertainty of the pressure (0.95 level of confidence) is:  $U(P/\text{Pa}) = 0.1 \text{ Pa} + 0.03 * P$  for pressures lower than 600 Pa;  $U(P/\text{Pa}) = 0.01 * P$  for  $P$  in the range (600–1300) Pa; and  $U(P/\text{Pa}) = 0.003 * P$  for pressures over 1300 Pa and  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ .

**Table 6.** Experimental Vapor Pressures of 1,3,5-Trimethylbenzene<sup>a</sup>

T/K	$P_{\text{exp}}/\text{Pa}$	$\Delta P/P$ (%)
273.2	58	1.0
283.3	122	-0.9
293.2	243	-0.6
303.3	463	-0.5
313.2	836	-0.7
323.1	1462	0.5
323.1	1463	0.6
323.2	1462	0.3
323.2	1462	0.2
333.2	2443	0.5
333.2	2443	0.4
333.2	2443	0.2
333.4	2444	-0.5
343.2	3928	0.2
343.2	3931	0.2
343.2	3929	0.1
353.2	6167	0.3
353.2	6164	0.1
353.3	6165	0.0
353.3	6148	-0.3
363.3	9381	0.1
363.3	9353	-0.4
363.3	9363	-0.3
363.3	9360	-0.4

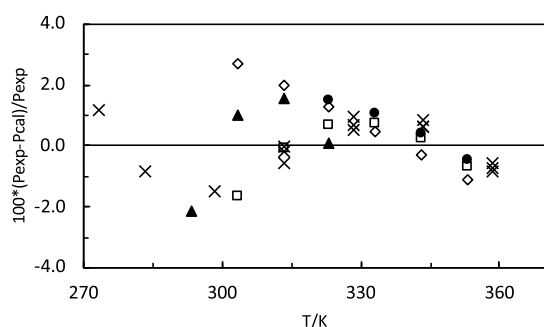
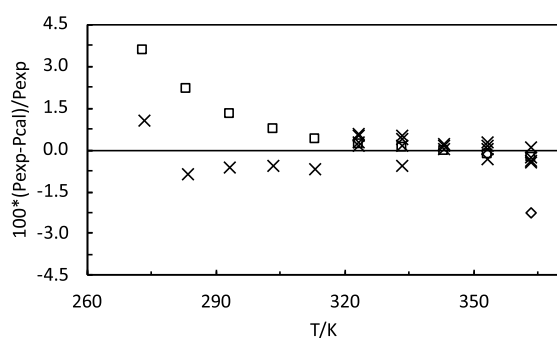
<sup>a</sup>The expanded uncertainty of the pressure (0.95 level of confidence) is:  $U(P/\text{Pa}) = 0.1 \text{ Pa} + 0.03 * P$  for pressures lower than 600 Pa;  $U(P/\text{Pa}) = 0.01 * P$  for  $P$  in the range (600–1300) Pa; and  $U(P/\text{Pa}) = 0.003 * P$  for pressures over 1300 Pa and  $u(T) = 0.1 \text{ K}$ .

zene, and the ternary system, 1-butanol + water + 1,3,5-trimethylbenzene at three temperatures. Three compositions of 1-butanol in water: 2, 4, and 6 mass percent of 1-butanol were initially prepared. Each solution was then mixed with the same volume of pure 1,3,5-trimethylbenzene. We observed that when the 1-butanol composition in the water increases, the solubility of 1,3,5-trimethylbenzene in the aqueous phase slightly

**Table 7.** Coefficients *A*, *B*, and *C* of the Antoine Equation and Mean Relative Deviation of the Vapor Pressures<sup>a</sup>

compound	temperature (T/K)	<i>A</i> ( $\sigma_A$ )	<i>B</i> ( $\sigma_B$ )	<i>C</i> ( $\sigma_C$ )	$\Delta P/P^a$ (%)
1-butanol	273.3–358.4	8.243 (0.09)	1769 (48.4)	213.7 (3.46)	0.71
1,3,5-trimethylbenzene	273.2–363.3	7.439 (0.05)	1775 (25.6)	227.3 (1.95)	0.39
<i>n</i> -dodecane	303.2–363.1	7.460 (0.25)	1923 (135)	206.4 (9.22)	0.49

<sup>a</sup> $\Delta P/P = 1/N \sum |P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}|/P_{\text{exp}}$  where *N* is the number of experimental points.

**Figure 5.** Vapor pressures of 1-butanol. Comparison of the experimental and literature data: ×, this work; ◇, ref 11; ●, ref 12; ▲, ref 13; and □, ref 14.**Figure 6.** Vapor pressures of 1,3,5-trimethylbenzene. Comparison of the experimental and literature data: ×, this work; ◇, ref 15; and □, ref 16.

increases. The same order of magnitude is obtained at different temperatures.

In view of the results obtained for the ternary system (1-butanol + water + 1,3,5-trimethylbenzene) where the variation of solubility of 1,3,5-trimethylbenzene with the increase of 1-butanol is almost nonexistent, only the LLE of 1-butanol (6 mass percent) + water + *n*-dodecane was determined, Table 4. The results expected for *n*-dodecane in 2 and 4 mass % 1-butanol in water should be of the same order of magnitude as those determined with 6% 1-butanol in water. The two results for *n*-dodecane in the aqueous phase at 283.1 and 303.1 K are similar. *N*-dodecane has a low solubility in water (mole fraction  $x = 10^{-10}$ ), whereas 1,3,5-trimethylbenzene has a solubility of about  $10^{-5}$ . The solubilities of water in the organic phase for the two ternary systems (with 1,3,5-trimethylbenzene or *n*-dodecane) are close. The same observation for water can be made for 1-butanol when comparing its solubilities in the two ternary systems in both phases. Because it is difficult to measure very low solubility, the sole comparison in the literature is for the system water + 1,3,5-trimethylbenzene, Figure 3. The published experimental mole fractions of 1,3,5-trimethylbenzene in the aqueous phase disagree with ours. Their results are systematically too high.<sup>10</sup> However, for both reported mole fractions, the

order of magnitude is identical to our results ( $10^{-5}$ ), Figure 3. The mole fractions of water in the organic phase are in good agreement with the results reported by Shen et al.,<sup>10</sup> Figure 4.

**3.2. Experimental Liquid–Vapor Equilibria.** Prior to vapor pressure measurements for the binary systems, 1-butanol + *n*-dodecane and 1-butanol + 1,3,5-trimethylbenzene, we checked the reliability of the static apparatus by studying pure 1-butanol and pure 1,3,5-trimethylbenzene. The experimental data were fitted to the Antoine equation

$$\log_{10} P/\text{Pa} = A - \frac{B}{(C + T/\text{K})} \quad (1)$$

The objective function *Q* was the sum of the squared relative deviations in pressure

$$Q = \sum \left( \frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2)$$

Tables 5 and 6 show vapor pressures of pure 1-butanol and pure 1,3,5-trimethylbenzene. Table 7 shows the parameters of the Antoine equation. As shown in Figure 5, our experimental results for 1-butanol are in very good agreement with the literature data<sup>11–14</sup> obtained using different methods: saturation, direct, and differential scanning calorimetry techniques. The mean relative deviation is less than 3%. There are no data for comparison in the literature below 1 kPa. The experimental vapor pressures for 1,3,5-trimethylbenzene are in good agreement with those of Forziati et al.<sup>15</sup> and those of Kassel,<sup>16</sup> the mean relative deviation is below than 2%, Figure 6.

Vapor pressures of the binary systems, 1-butanol + *n*-dodecane and 1-butanol + 1,3,5-trimethylbenzene, were measured at temperatures ranging from 283.1 to 363.1 K, Tables 8 and 9, respectively. For the 1-butanol + *n*-dodecane system, our results are in good agreement with those of Belabbaci et al.,<sup>17</sup> Figure 7. No literature data for comparison were found for the system 1-butanol + 1,3,5-trimethylbenzene.

The obtained data were used for determination of the NRTL interaction parameters.

**3.3. Correlation.** The NRTL model was used to fit the experimental data. The excess Gibbs energy is given using

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

where  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$ .

The optimized interaction parameters for the binary mixtures were used to calculate LLE for the two ternary systems.  $G^E$  for a ternary mixture is calculated using

$$G^E = G_{ij}^E + G_{ik}^E + G_{jk}^E \quad (4)$$

Temperature-dependent model parameters were used for representing the phase behavior over the entire temperature range

Table 8. Experimental Vapor Pressures of 1-Butanol (2) + *n*-Dodecane (3)<sup>a</sup>

1-butanol (2) + <i>n</i> -dodecane (3)									
$x_3 = 0.2007$		$x_3 = 0.3464$		$x_3 = 0.5229$		$x_3 = 0.6877$		$x_3 = 0.7936$	
T/K	P/Pa	T/K	P/Pa	T/K	P/Pa	T/K	P/Pa	T/K	P/Pa
273.3	120	273.2	127	273.2	113	273.2	107	273.2	103
283.3	277	283.2	284	283.2	257	283.2	243	283.2	238
293.3	593	293.2	600	293.2	553	293.2	519	293.2	492
303.3	1205	303.2	1202	303.3	1119	303.2	1042	303.2	981
313.3	2332	313.1	2298	313.1	2149	313.1	1985	313.1	1862
313.3	2331	313.1	2293	313.1	2146	313.1	1985	313.2	1862
313.3	2332	313.2	2301	313.2	2145	313.2	1985	313.2	1862
313.3	2331	323.1	4165	313.2	2150	313.2	1984	313.2	1862
323.2	4210	323.1	4158	323.1	3846	323.1	3597	323.2	3389
323.2	4216	323.1	4161	323.1	3841	323.1	3597	333.2	5770
323.2	4216	323.2	4158	323.1	3845	323.1	3595	343.2	9407
323.3	4203	333.1	7230	323.2	3849	323.2	3597	353.2	14,722
333.2	7317	333.1	7228	333.2	6533	333.2	6220	353.2	14,726
333.3	7353	333.1	7229	333.2	6530	333.2	6219	353.2	14,720
333.3	7363	333.2	7229	333.2	6517	333.2	6221	353.2	14,720
333.3	7369	343.1	12,065	333.3	6603	343.1	10,271	363.1	22,132
343.2	12,206	343.1	12,068	343.1	10,588	343.2	10,272	363.2	22,124
343.2	12,190	343.1	12,067	343.1	10,636	343.2	10,271	363.2	22,114
343.2	12,216	343.2	12,069	343.2	10,582	343.2	10,273	363.2	22,113
353.2	19,501	353.2	19,396	343.2	10,587	353.2	16,277		
353.3	19,599	353.2	19,405	353.0	16,388	353.2	16,281		
353.3	19,550	353.2	19,402	353.0	16,567	353.2	16,282		
353.3	19,620	353.2	19,418	353.1	16,593	353.3	16,283		
363.4	30,560	363.2	30,091	353.2	16,549	363.2	24,854		
363.4	30,556	363.2	30,095	363.2	24,888	363.2	24,856		
363.4	30,799	363.2	30,085	363.2	25,008	363.2	24,844		
363.4	30,560	363.2	30,098	363.3	25,316	363.2	24,864		
363.5	30,592			363.3	24,978				

<sup>a</sup>The expanded uncertainty of the pressure (0.95 level of confidence) is:  $U(P) = 0.06P$ ; the standard uncertainty:  $u(x) = 0.0005$  and  $u(T) = 0.1$  K.

$$\tau_{ij} = \frac{C_{ij}^0 + C_{ij}^T(T - 273.15)}{RT} \quad (5)$$

where  $C_{ij}^0$  and  $C_{ij}^T$  are the binary parameters of the NRTL model;  $R$  is the gas constant; and  $T$  is the temperature in kelvin. The nonrandomness parameter,  $\alpha_{ij}$ , is fixed between 0.3 and 0.15. Interaction parameters  $C_{ij}^0$  and  $C_{ij}^T$  for 1-butanol and 1,3,5-trimethylbenzene or *n*-dodecane were obtained using vapor pressure data for the mixtures, whereas the same interaction parameters for 1-butanol and water, water and 1,3,5-trimethylbenzene, and water and *n*-dodecane were taken, respectively, from Stephenson and Stuart,<sup>18</sup> from the present work, and from Mokbel et al.<sup>19</sup> by minimizing the following objective function OF for binary systems

$$\text{OF} = \sum_k^N \sum_j^2 \sum_i^3 \left| \frac{x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{calc}}}{x_{ijk}^{\text{exp}}} \times 100 \right| \quad (6)$$

where  $i$ ,  $j$ , and  $k$  are, respectively, the components and  $x$  is the mole fraction of the tie line, Table 10.

Agreement between the experimental data and the calculated results is expressed by the relative mean deviation, defined by

$$\Delta x_i = \frac{1}{N_i} \times \sum_1^{N_i} \frac{|x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{calc}}|}{x_i^{\text{exp}}} \quad (7)$$

where  $N_i$  is the number of experimental points.

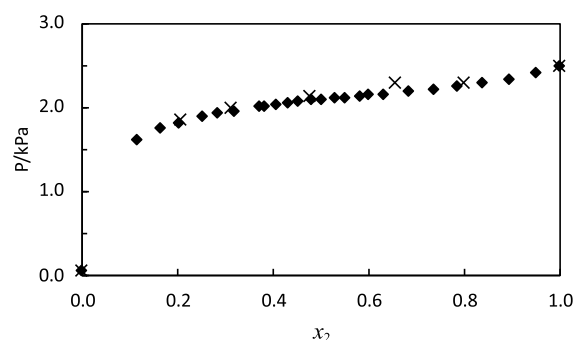


Figure 7. Vapor pressures of 1-butanol (2) + *n*-dodecane (3). Comparison of the experimental and literature data at 313.1 K:  $\times$ , this work;  $\blacklozenge$ , ref 17.

For the binary mixture water (1) + 1,3,5-trimethylbenzene (4), the model shows a mean relative deviation of 5% for the mole fraction of water in the organic phase and 2% for 1,3,5-trimethylbenzene in the aqueous phase.

For the ternary systems water (1) + 1-butanol (2) + *n*-dodecane (3) and water (1) + 1-butanol (2) + 1,3,5-trimethylbenzene (4), the model was used for prediction: we used interaction parameters obtained by fitting the binary systems data, from the literature or from this work, Table 10. Table 11 and Figures 8 and 9 show the relative deviation of the mole fraction between the experimental results and those

Table 9. Experimental Vapor Pressures of 1-Butanol (2) + 1,3,5-Trimethylbenzene (4)<sup>a</sup>

1-butanol (2) + 1,3,5-trimethylbenzene (4)									
$x_4 = 0.2052$		$x_4 = 0.3635$		$x_4 = 0.5607$		$x_4 = 0.6729$		$x_4 = 0.8832$	
T/K	P/Pa	T/K	P/Pa	T/K	P/Pa	T/K	P/Pa	T/K	P/Pa
273.2	159	273.2	148	273.2	141	283.3	311	273.2	127
283.3	351	283.3	328	283.2	312	293.3	646	283.3	278
293.3	729	293.2	686	293.2	654	303.2	1270	293.2	573
313.3	2703	303.2	1363	303.2	1297	313.2	2382	303.2	1108
313.2	2703	313.1	2560	303.2	1298	313.2	2384	313.2	2042
313.2	2703	313.2	2559	303.2	1298	313.2	2382	313.2	2043
313.2	2704	313.3	2562	303.2	1298	313.2	2383	313.2	2044
323.2	4722	313.3	2562	313.2	2441	323.2	4166	323.2	3399
323.2	4728	323.1	4535	313.2	2445	323.2	4137	323.2	3397
323.2	4720	323.2	4575	313.2	2442	323.2	4135	323.2	3401
333.2	8227	323.2	4575	333.1	7067	333.1	6839	323.2	3396
333.2	8202	323.3	4584	333.1	7070	333.1	6850	333.2	5152
333.2	8210	333.1	7810	333.1	7028	333.2	6857	333.3	5159
333.2	8217	333.1	7833	333.1	6997	333.3	6858	333.3	5139
343.2	13,688	333.2	7828	343.0	11,135	343.1	10,864	333.3	5133
343.2	13,643	333.2	7843	343.0	11,174	343.1	10,942	343.3	7368
343.2	13,654	343.1	12,910	343.0	11,228	343.1	10,954	343.3	7461
343.2	13,638	343.1	12,857	353.0	17,327	353.2	16,864	343.3	7366
353.3	21,832	343.1	12,878	353.1	17,373	353.2	16,863	343.3	7370
353.3	21,872	353.3	20,593	353.1	17,393	353.2	16,913	353.3	10,440
353.3	21,848	353.3	20,558	353.1	17,317	353.3	16,888	353.4	10,372
353.3	21,837	353.3	20,555	363.2	26,335	363.3	25,265	353.4	10,385
363.2	33,679	353.3	20,589	363.2	26,370	363.3	25,264	353.5	10,404
363.3	33,748	363.3	31,575	363.2	26,187	363.3	25,361	363.5	14,441
363.3	33,706	363.3	31,595	363.2	26,395	363.3	25,309	363.5	14,741
363.3	33,698	363.3	31,498					363.5	14,522
		363.4	31,639						

<sup>a</sup>The expanded uncertainty of the pressure (0.95 level of confidence,  $k = 2$ ) is  $U(P) = 0.06P$ ; standard uncertainty  $u(x) = 0.0005$  and  $u(T) = 0.1$  K.

Table 10. Binary Interaction Parameters of the NRTL Model<sup>a</sup>

experimental data from		binary system	VLE					$\alpha_{ij}^0$	$\Delta P/P$ %	
			$C_{ij}^0$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$C_{ji}^0$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$C_{ij}^T$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$C_{ji}^T$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )				
this work		1-butanol (2) + <i>n</i> -dodecane (3)	24,702	8693.5	246.46	-29.571	0.3	4.4		
this work		1-butanol (2) + 1,3,5-trimethylbenzene (4)	464.00	6368.5	36.898	-76.328	0.3	2.6		
experimental data from		binary system	LLE					$\alpha_{ij}^0$	$\Delta x_i^{\text{II}}$ %	$\Delta x_j^{\text{I}}$ %
			$C_{ij}^0$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$C_{ji}^0$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$C_{ij}^T$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$C_{ji}^T$ (J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup> )				
reference 16		water (1) + 1-butanol (2)	-35.597	8649.6	-18.184	58.518	0.3	2.3	8.2	
reference 17		water (1) + <i>n</i> -dodecane (3)	44,920	16,940	103.91	-45.782	0.15	8.3	10.8	
this work		water (1) + 1,3,5-trimethylbenzene (4)	22,763	12,703	63.392	-34.641	0.2	8.5	2.5	

$$\alpha \frac{\Delta P}{P} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}|}{P_{\text{exp}}} \Delta x_i$$

$$= \frac{1}{N_i} \times \sum_{i=1}^N \frac{|x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}|}{x_i^{\text{exp}}} \Delta x_j$$

$$= \frac{1}{N_j} \times \sum_{j=1}^N \frac{|x_j^{\text{exp}} - x_j^{\text{cal}}|}{x_j^{\text{exp}}}$$

calculated by the model. For the two ternary systems, the mean relative deviation of the butanol mole fraction in the organic phase lies between 15 and 20%, whereas the deviation is 12% in the aqueous phase. In the same way, the water mole fraction in the organic phase deviates between 20 and 26%.

For hydrocarbons in the aqueous phase, it is the mole fraction of *n*-dodecane that has the largest deviation between the experimental and predicted results while for 1,3,5-trimethylbenzene the difference is 11%.

## 4. CONCLUSIONS

In this work, we report mutual solubility data for three binary and two ternary systems and vapor pressures for two pure compounds and for two binary systems.

For LLE, two experimental methods were used: a batch and a saturation method. The latter was used to determine very low solubilities (below 0.001 mol fraction). Only one reference was found in the literature for comparison, solubility data for the binary system water–1,3,5-trimethylbenzene. Our data are in

**Table 11. Average Relative Deviation between Experimental and Predicted Mole Fractions, in Aqueous (I) and in Hydrocarbon (II) Phases, Using the NRTL Model<sup>a</sup>**

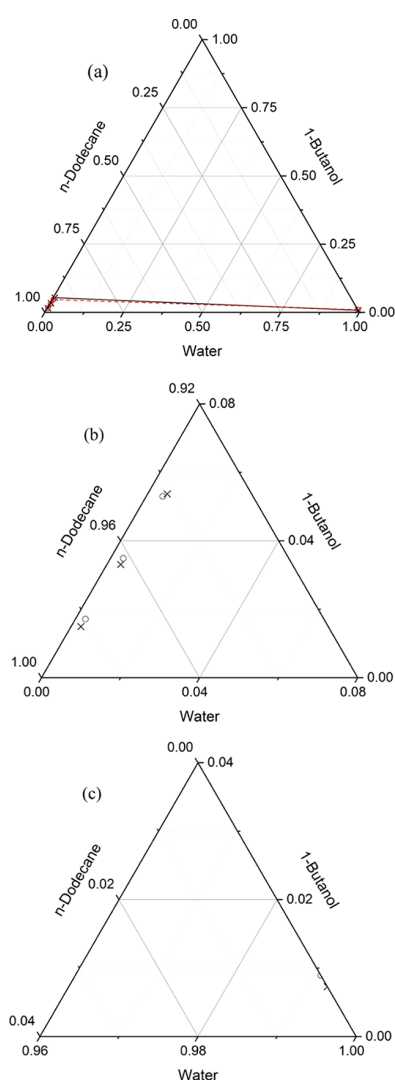
$T_{\min}$	$T_{\max}$	$N_i$	$N_j$	$N_k$	$\Delta x_i^{\text{I}}$ %	$\Delta x_j^{\text{II}}$ %	$\Delta x_k^{\text{I}}$ %	$\Delta x_k^{\text{II}}$ %
Water (1) + 1-Butanol (2) + <i>n</i> -Dodecane (3)								
283.1	333.1	9	9	3	26.2	20.3	12.8	35.3
Water (1) + 1-Butanol (2) + 1,3,5-Trimethylbenzene (4)								
283.1	333.1	9	9	9	20.0	15.0	11.5	11.0

$${}^a \Delta x_i = \frac{1}{N_i} \times \sum_1^{N_i} \frac{|x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{cal}}|}{x_i^{\text{exp}}} \quad \Delta x_j \text{ N: number of experimental data}$$

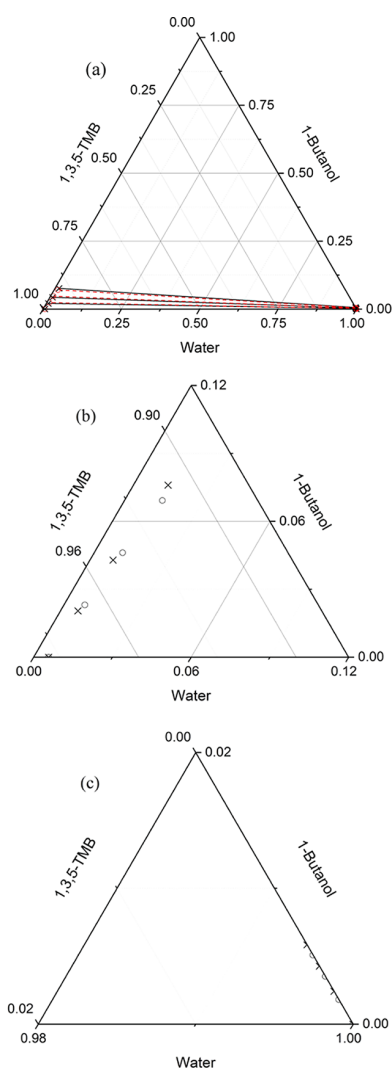
$$= \frac{1}{N_j} \times \sum_1^{N_j} \frac{|x_j^{\text{exp}} - x_j^{\text{cal}}|}{x_j^{\text{exp}}} \quad \Delta x_k$$

$$= \frac{1}{N_k} \times \sum_1^{N_k} \frac{|x_k^{\text{exp}} - x_k^{\text{cal}}|}{x_k^{\text{exp}}}$$

points for the compounds *i*, *j*, or *k*.



**Figure 8.** LLE phase diagram for water (1) + 1-butanol (2) + *n*-dodecane (3) at 333.1 K. (a) Integrated ternary phase diagram, (b) zoomed view of the phase points in organic phase, and (c) zoomed view of the phase points in aqueous phase. (x), experimental data; (o), data predicted using the NRTL model.



**Figure 9.** LLE phase diagram for water (1) + 1-butanol (2) + 1,3,5-trimethylbenzene (4) at 333.1 K. (a) Integrated ternary phase diagram, (b) zoomed view of the phase points in organic phase, and (c) zoomed view of the phase points in the aqueous phase. (x), experimental data; (o), data predicted using the NRTL model.

good agreement with those of Shen et al.<sup>10</sup> for the solubility of water in the organic phase but in disagreement for the mole fraction of 1,3,5-trimethylbenzene in the aqueous phase. It is difficult to measure very low solubility.

Using only binary interaction parameters, we predicted the mole fractions of the two ternary systems. Given the very low solubilities, the NRTL model correctly restitutes the experimental data of the ternary systems.

Our vapor pressure data are in good agreement with the literature for the pure compounds and for the binary system 1-butanol + *n*-dodecane. No comparison data were found for the system 1,3,5-trimethylbenzene + 1-butanol.

Usually, a distillation procedure is used to recover 1-butanol from the organic solvent. However, 1-butanol is not totally free of water. For distillation calculations, we will need to estimate the ternary system water + 1-butanol + solvent.

Comparison of the two solvents, 1,3,5-trimethylbenzene and *n*-dodecane, shows that the content of butanol in the aqueous phase is very close for either solvent of extraction. 1,3,5-

trimethylbenzene and *n*-dodecane show very low solubility in the aqueous phase, mole fractions of  $10^{-5}$  and  $10^{-9}$ , respectively. In the organic phase, the mole fraction of water is between  $10^{-2}$  and  $10^{-4}$ , twice lower than for *n*-dodecane. The mole fraction for butanol is twice higher in 1,3,5-trimethylbenzene than in *n*-dodecane, an advantage for the separation process but the concentration of water was larger in 1,3,5-trimethylbenzene than in *n*-dodecane. Other drawbacks of 1,3,5-trimethylbenzene are its toxicity and higher volatility.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

**Ilham Mokbel** – LMI-UMR 5615, Laboratoire Multimatiériaux et Interfaces, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne 69622, France; Université Jean Monnet, Université de Lyon, Saint Etienne F-42023, France; [orcid.org/0000-0003-2384-900X](https://orcid.org/0000-0003-2384-900X); Email: [mokbel@univ-lyon1.fr](mailto:mokbel@univ-lyon1.fr)

### Authors

**Oussama Khelidj** – Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria; LMI-UMR 5615, Laboratoire Multimatiériaux et Interfaces, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne 69622, France

**Latifa Negadi** – Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria; [orcid.org/0000-0003-1977-8229](https://orcid.org/0000-0003-1977-8229)

**Jacques Jose** – LMI-UMR 5615, Laboratoire Multimatiériaux et Interfaces, Université de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne 69622, France

**John M. Prausnitz** – Chemical and Biomolecular Engineering Department, University of California, Berkeley, California 94720, United States

Complete contact information is available at:  
<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jced.0c00550>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## REFERENCES

- (1) Dürre, P. Biobutanol: An Attractive Biofuel. *Biotechnol. J.* **2007**, *2*, 1525–1534.
- (2) Freeman, J.; Williams, J.; Minner, S.; Baxter, C.; DeJovine, J.; Gibbs, L.; Lauck, J.; Muller, H.; Saunders, H. *Alcohols and Ethers: A Technical Assessment of Their Application as Fuels and Fuel Components*, 2nd ed.; American Petroleum Institute Publications: New York, 1988; Vol. 4261.
- (3) Vane, L. M. Separation Technologies for the Recovery and Dehydration of Alcohols from Fermentation Broths. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2008**, *2*, 553–588.
- (4) Chen, J.; Razdan, N.; Field, T.; Liu, D. E.; Wolski, P.; Cao, X.; Prausnitz, J. M.; Radke, C. J. Recovery of dilute aqueous butanol by membrane vapor extraction with dodecane or mesitylene. *J. Membr. Sci.* **2017**, *528*, 103–111.
- (5) Razdan, N.; Chen, J.; Field, T.; Liu, D.; Prausnitz, J.; Radke, C. Recovery of Dilute Aqueous Butanol By Membrane Vapor Extraction with Dodecane or Mesitylene. 2016 *AIChE Annual Meeting*, San Francisco, November 13–18, 2016. <https://aiche.confex.com/aiche/2016/webprogram/Paper478688.html>.
- (6) Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.
- (7) Bassil, G.; Mokbel, I.; Joseph, S.; Abou Naccoul, R.; Jose, J.; Goutaudier, C. Elimination of Tar in Biomass Gasification Process:

Liquid–Liquid Equilibrium of Ternary Systems {Water + Solvent (p-Xylene and Methyl Hexadecanoate) + Model Molecules of Tar (Thiophene, Pyridine, Naphthalene, Phenanthrene, and Anthracene)}. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 1028.

(8) Mokbel, I.; Lindemann, C.; Duchet-Suchaux, P.; Jose, J. Liquid–Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems Involving Monoethyleneglycol, Water, n-Alkanes at Three Temperatures: 283.15, 303.15 and 333.15 K. *Fuel* **2016**, *163*, 17–24.

(9) Sahraoui, L.; Khimeche, K.; Mokbel, I.; Benziane, M.; Jose, J. Isothermal Vapor Pressures of Three Binary Systems: N-Tetradecane + Methyl Dodecanoate, Methyl Tetradecanoate, or Methyl Hexadecanoate between 353.15 and 453.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 1842–1852.

(10) Shen, Z.; Wang, Q.; Chen, L.; Xiong, Z.; Chen, C. Liquid-liquid equilibria for ternary systems water - acetic acid - 1,2,4-trimethylbenzene and water - acetic acid - 1,3,5-trimethylbenzene at (303.2-343.2) K. *Fluid Phase Equilib.* **2016**, *414*, 48–54.

(11) Nasirzadeh, K.; Zimin, D.; Neueder, R.; Kunz, W. Vapor-Pressure Measurements of Liquid Solutions at Different Temperatures: Apparatus for Use over an Extended Temperature Range and Some New Data. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 607.

(12) Dejoz, A.; González-Alfaro, V.; Llopis, F.; Miguel, P.; Vázquez, M. I. Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium of Binary Mixtures of 1-Butanol + Chlorobenzene and 2-Butanol + Chlorobenzene at 20 and 100 KPa. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 374.

(13) Gracia, M.; Sánchez, F.; Pérez, P.; Valero, J.; Gutiérrez Losa, C. Vapour Pressures of (Butan-1-ol + Hexane) at Temperatures between 283.10 K and 323.12 K. *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, *24*, 463–471.

(14) Kemme, H. R.; Kreps, S. I. Vapor Pressure of Primary N-Alkyl Chlorides and Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **1969**, *14*, 98–102.

(15) Forziati, A. F.; Norris, W. R.; Rossini, F. D. Vapor Pressures and Boiling Points of Sixty API-NBS Hydrocarbons. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1949**, *43*, 555–563.

(16) Kassel, L. S. Vapor Pressures of the Xylenes and Mesitylene. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 670–671.

(17) Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C. Vapor–Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 2-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 982–987.

(18) Stephenson, R.; Stuart, J. Mutual binary solubilities: Water-alcohols and water-esters. *J. Chem. Eng. Data* **1986**, *31*, 56–70.

(19) Mokbel, I.; Lindemann, C.; Duchet-Suchaux, P.; Jose, J. Liquid–liquid equilibria of binary and ternary systems involving monoethyleneglycol, water, n-alkanes at three temperatures: 283.15, 303.15 and 333.15 K. *Fuel* **2016**, *163*, 17–24.

## Communications

- Poster à la 43<sup>rd</sup> Conference on Phase Equilibria (JEEP 2017) at the Barcelona East School of Engineering (EEBE) in the Diagonal-Besòs Campus of the Universitat Politècnica de Catalunya (**22-24 March 2017**) "*Extraction of biobutanol and furfural from aqueous solution by 1,3,5-trimethylbenzene*" by O. Khelidj, I. Mokbel, L. Négadi, C. Lindemann and J. Jose.
- Participation par poster à la conférence 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY, ENVIRONMENT & DIGITAL TRANSITION Palermo (**22-25 October 2023**) "*Contribution to the extraction of Furfural from fermentation broth by studying phase equilibria : ELV (Furfural + Ethyloctanoate); LLE (Furfural + Water) and LLE (Furfural + Water + Ethyloctanoate)*" by Khelidj O., Mokbel I., Négadi L and Jose J.

# Annexes



# A

Tensions de vapeur expérimentales des corps purs (ELV) – Lissage par l'équation d'Antoine

---

**TABLEAU A.1** – Tensions de vapeur expérimentales de **1-butanol** et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{exp}$ (°C)	$T_{exp}$ (K)	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)
00,13	273,28	0,127	1,18
10,19	283,34	0,292	-0,85
25,17	298,32	0,909	-1,49
40,14	313,29	2,515	-0,20
40,14	313,29	2,519	-0,04
40,21	313,36	2,517	-0,58
55,11	328,26	6,214	0,92
55,15	328,30	6,216	0,69
55,18	328,33	6,214	0,53
70,07	343,22	13,801	0,84
70,12	343,27	13,803	0,61
70,12	343,27	13,802	0,60
85,20	358,35	28,136	-0,56
85,23	358,38	28,122	-0,72
85,25	358,40	28,115	-0,86

**TABLEAU A.2** – Tensions de vapeur expérimentales du *n*-dodécane et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{exp}$ (°C)	$T_{exp}$ (K)	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)
30,02	303,17	0,029	0,35
40,04	313,19	0,060	-0,73
49,99	323,14	0,122	-0,12
59,98	333,13	0,236	0,85
70,03	343,18	0,428	0,21
79,99	353,14	0,740	-0,87
89,95	363,10	1,258	0,33

**TABLEAU A.3** – Tensions de vapeur expérimentales du **mésitylène** et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{exp}$ (°C)	$T_{exp}$ (K)	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)
00,07	273,22	0,058	1,05
10,14	283,29	0,122	-0,89
20,08	293,23	0,243	-0,59
30,10	303,25	0,463	-0,54
40,06	313,21	0,836	-0,68
49,99	323,14	1,462	0,54
49,99	323,14	1,463	0,59
50,04	323,19	1,462	0,30
50,06	323,21	1,462	0,16
60,00	333,15	2,443	0,50
60,03	333,18	2,443	0,38
60,07	333,22	2,443	0,16
60,22	333,37	2,444	-0,54
70,00	343,15	3,928	0,16
70,00	343,15	3,931	0,23
70,03	343,18	3,929	0,07
80,06	353,21	6,167	0,29
80,08	353,23	6,164	0,14
80,11	353,26	6,165	0,04
80,13	353,28	6,148	-0,33
90,12	363,27	9,381	0,11
90,16	363,31	9,353	-0,39
90,16	363,31	9,363	-0,29
90,19	363,34	9,360	-0,41

TABLEAU A.4 – Tensions de vapeur expérimentales du **furfural** et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{exp}$ (°C)	$T_{exp}$ (K)	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)
-0,20	272,95	0,043	1,25
-0,12	273,03	0,043	0,42
09,78	282,93	0,094	0,58
10,02	283,17	0,094	-1,37
19,82	292,97	0,194	-0,25
20,04	293,19	0,194	-1,78
29,82	302,97	0,382	0,01
29,97	303,12	0,382	-1,01
39,77	312,92	0,719	1,17
39,77	312,92	0,715	0,59
39,83	312,98	0,722	1,19
39,84	312,99	0,717	0,40
39,97	313,12	0,712	-1,00
39,97	313,12	0,714	-0,80
40,00	313,15	0,714	-0,93
40,02	313,17	0,712	-1,33
49,82	322,97	1,311	2,99
60,07	333,22	2,249	1,71
70,12	343,27	3,655	-0,16
80,15	353,30	5,856	-0,12
90,26	363,41	9,032	-1,26

TABLEAU A.5 – Tensions de vapeur expérimentales d'octanoate d'éthyle et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine

$t_{exp}$ (°C)	$T_{exp}$ (K)	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)
9,87	283,02	0,006	2,57
19,98	293,13	0,015	-0,64
20,04	293,19	0,015	-0,89
20,05	293,20	0,015	-1,20
30,06	303,21	0,034	-0,65
30,09	303,24	0,034	-1,11
40,04	313,19	0,073	-0,13
40,04	313,19	0,073	-0,11
40,07	313,22	0,073	-0,47
50,06	323,21	0,148	0,34
50,07	323,22	0,148	0,38
50,08	323,23	0,148	0,11
50,08	323,23	0,148	0,19
60,02	333,17	0,285	1,28
60,04	333,19	0,284	0,67
60,08	333,23	0,284	0,56
60,09	333,24	0,284	0,38
70,07	343,22	0,518	0,49
70,12	343,27	0,519	0,38
70,16	343,31	0,519	0,02
70,17	343,32	0,520	0,22
70,17	343,32	0,519	0,06
80,15	353,30	0,910	0,00
80,21	353,36	0,913	-0,02
80,21	353,36	0,911	-0,21
80,4	353,55	0,913	-1,09
90,41	363,56	1,548	-0,95

# B

Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) – Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de Redlich-Kister

---

**TABLEAU B.1** – Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2)

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>273,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,1239	0,00	28,09	1,00	0
0,2007	0,0123	0,1175	-2,82	3,96	1,21	966
0,3464	0,0123	0,1249	3,48	2,29	1,47	1224
0,5229	0,0146	0,1094	-2,18	1,67	1,86	1286
0,6877	0,0166	0,1050	1,13	1,34	2,64	1146
0,7936	0,0170	0,1020	-0,31	1,17	3,93	922
1,0000	1,0000	0,0019	0,00	1,00	17,65	0
<b>283,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,2904	0,00	22,84	1,00	0
0,2007	0,0146	0,2748	-1,63	4,02	1,19	978
0,3464	0,0145	0,2849	1,95	2,32	1,45	1257
0,5229	0,0166	0,2595	-1,25	1,66	1,86	1324
0,6877	0,0191	0,2437	0,64	1,34	2,62	1176
0,7936	0,0199	0,2347	-0,17	1,17	3,84	948
1,0000	1,0000	0,0050	0,00	1,00	18,17	0
<b>293,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,6327	0,00	18,89	1,00	0
0,2007	0,0165	0,5952	-0,96	3,98	1,17	979
0,3464	0,0166	0,6062	1,13	2,31	1,43	1273
0,5229	0,0188	0,5636	-0,73	1,64	1,85	1346
0,6877	0,0217	0,5237	0,37	1,32	2,58	1193
0,7936	0,0230	0,4996	-0,10	1,17	3,74	960

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

202

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,0000	1,0000	0,0124	0,00	1,00	17,25	0
<b>303,15 K</b>						
0,0000	0,0000	1,293	0,00	15,92	1,00	0
0,2007	0,0181	1,206	-0,71	3,85	1,15	971
0,3464	0,0187	1,213	0,84	2,29	1,40	1274
0,5229	0,0212	1,135	-0,54	1,63	1,81	1354
0,6877	0,0244	1,052	0,27	1,31	2,54	1199
0,7936	0,0262	0,9940	-0,07	1,16	3,63	961
1,0000	1,0000	0,0284	0,00	1,00	15,38	0
<b>313,15 K</b>						
0,0000	0,0000	2,498	0,00	13,65	1,00	0
0,2007	0,0192	2,307	-0,80	3,67	1,14	955
0,3464	0,0208	2,301	0,94	2,25	1,37	1263
0,5229	0,0237	2,143	-0,61	1,61	1,77	1351
0,6877	0,0271	1,994	0,31	1,29	2,48	1195
0,7936	0,0296	1,865	-0,08	1,14	3,51	953
1,0000	1,0000	0,0608	0,00	1,00	13,08	0
<b>323,15 K</b>						
0,0000	0,0000	4,591	0,00	11,89	1,00	0
0,2007	0,0200	4,191	-1,13	3,45	1,13	933
0,3464	0,0227	4,160	1,35	2,20	1,34	1242
0,5229	0,0263	3,824	-0,86	1,58	1,71	1338
0,6877	0,0299	3,587	0,44	1,27	2,42	1182
0,7936	0,0330	3,323	-0,12	1,13	3,40	937
1,0000	1,0000	0,1224	0,00	1,00	10,74	0

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>333,15 K</b>						
0,0000	0,0000	8,071	0,00	10,48	1,00	0
0,2007	0,0204	7,275	-1,65	3,22	1,12	906
0,3464	0,0245	7,206	2,00	2,14	1,31	1211
0,5229	0,0291	6,496	-1,27	1,56	1,66	1316
0,6877	0,0328	6,167	0,64	1,25	2,35	1163
0,7936	0,0364	5,659	-0,18	1,11	3,28	913
1,0000	1,0000	0,2340	0,00	1,00	8,61	0
<b>343,15 K</b>						
0,0000	0,0000	13,63	0,00	9,33	1,00	0
0,2007	0,0206	12,13	-2,30	2,98	1,12	874
0,3464	0,0262	12,01	2,84	2,07	1,28	1173
0,5229	0,0320	10,57	-1,79	1,54	1,60	1287
0,6877	0,0357	10,18	0,91	1,23	2,28	1137
0,7936	0,0400	9,255	-0,25	1,09	3,17	884
1,0000	1,0000	0,4268	0,00	1,00	6,79	0
<b>353,15 K</b>						
0,0000	0,0000	22,23	0,00	8,35	1,00	0
0,2007	0,0205	19,50	-3,05	2,75	1,11	837
0,3464	0,0278	19,35	3,84	2,00	1,25	1128
0,5229	0,0350	16,56	-2,39	1,52	1,54	1252
0,6877	0,0386	16,21	1,23	1,20	2,22	1107
0,7936	0,0436	14,60	-0,33	1,08	3,05	850
1,0000	1,0000	0,7465	0,00	1,00	5,29	0

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>363,15 K</b>						
0,0000	0,0000	35,08	0,00	7,51	1,00	0
0,2007	0,0203	30,36	-3,85	2,53	1,10	796
0,3464	0,0294	30,22	4,97	1,94	1,22	1077
0,5229	0,0382	25,08	-3,05	1,50	1,49	1211
0,6877	0,0416	25,00	1,58	1,18	2,15	1072
0,7936	0,0472	22,31	-0,43	1,06	2,95	812
1,0000	1,0000	1,257	0,00	1,00	4,10	0

**TABLEAU B.2** – Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système **mésitylène (1) + 1-butanol (2)**

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>273,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,1237	0,00	58,63	1,00	0
0,2052	0,168	0,1573	1,57	2,23	1,31	862
0,3635	0,233	0,1452	-2,22	1,67	1,45	957
0,5607	0,356	0,1378	1,98	1,51	1,60	994
0,6729	0,368	0,1324	-0,92	1,28	2,09	930
0,8832	0,424	0,1195	0,00	1,01	4,77	431
1,0000	1,0000	0,0569	0,00	1,00	4,66	0
<b>283,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,2898	0,00	29,27	1,00	0
0,2052	0,179	0,3497	1,25	2,48	1,23	828
0,3635	0,246	0,3277	-1,83	1,86	1,36	997
0,5607	0,346	0,3147	1,48	1,58	1,59	1082

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
0,6729	0,352	0,3063	-0,64	1,33	2,11	1025
0,8832	0,382	0,2876	0,01	1,02	5,25	507
1,0000	1,0000	0,1214	0,00	1,00	7,11	0
<b>293,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,6314	0,00	17,93	1,00	0
0,2052	0,179	0,7282	0,92	2,58	1,18	796
0,3635	0,247	0,6892	-1,38	1,95	1,31	1010
0,5607	0,330	0,6624	1,04	1,58	1,58	1121
0,6729	0,335	0,6494	-0,44	1,33	2,10	1063
0,8832	0,366	0,6063	0,02	1,03	5,22	534
1,0000	1,0000	0,2435	0,00	1,00	7,89	0
<b>303,15 K</b>						
0,0000	0,0000	1,291	0,00	12,99	1,00	0
0,2052	0,171	1,432	0,58	2,56	1,15	768
0,3635	0,239	1,363	-0,86	1,95	1,27	1001
0,5607	0,312	1,300	0,64	1,55	1,57	1119
0,6729	0,318	1,278	-0,27	1,31	2,07	1057
0,8832	0,365	1,152	0,02	1,03	4,85	527
1,0000	1,0000	0,4628	0,00	1,00	7,16	0
<b>313,15 K</b>						
0,0000	0,0000	2,493	0,00	10,56	1,00	0
0,2052	0,158	2,676	0,21	2,44	1,14	740
0,3635	0,225	2,553	-0,31	1,89	1,25	974
0,5607	0,294	2,400	0,23	1,50	1,54	1086
0,6729	0,303	2,360	-0,10	1,27	2,02	1017
0,8832	0,376	2,012	0,01	1,02	4,31	493

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,0000	1,0000	0,8384	0,00	1,00	5,66	0
<b>323,15 K</b>						
0,0000	0,0000	4,582	0,00	9,21	1,00	0
0,2052	0,142	4,779	-0,16	2,27	1,13	710
0,3635	0,208	4,558	0,24	1,79	1,23	929
0,5607	0,277	4,203	-0,18	1,43	1,51	1025
0,6729	0,290	4,123	0,08	1,22	1,95	949
0,8832	0,396	3,281	-0,01	1,01	3,70	437
1,0000	1,0000	1,455	0,00	1,00	4,06	0
<b>333,15 K</b>						
0,0000	0,0000	8,054	0,00	8,34	1,00	0
0,2052	0,126	8,194	-0,54	2,07	1,13	675
0,3635	0,190	7,796	0,77	1,67	1,22	867
0,5607	0,260	7,030	-0,60	1,35	1,48	941
0,6729	0,278	6,866	0,29	1,17	1,88	855
0,8832	0,424	5,058	-0,02	1,00	3,10	362
1,0000	1,0000	2,430	0,00	1,00	2,70	0
<b>343,15 K</b>						
0,0000	0,0000	13,61	0,00	7,70	1,00	0
0,2052	0,110	13,55	-0,91	1,86	1,13	633
0,3635	0,173	12,84	1,30	1,53	1,21	790
0,5607	0,244	11,29	-1,03	1,26	1,44	835
0,6729	0,267	10,96	0,51	1,10	1,80	738
0,8832	0,458	7,437	-0,04	0,98	2,54	268
1,0000	1,0000	3,922	0,00	1,00	1,69	0

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>353,15 K</b>						
0,0000	0,0000	22,18	0,00	7,18	1,00	0
0,2052	0,0950	21,67	-1,29	1,66	1,13	583
0,3635	0,156	20,42	1,82	1,40	1,20	698
0,5607	0,228	17,48	-1,47	1,18	1,40	707
0,6729	0,257	16,87	0,75	1,04	1,72	597
0,8832	0,498	10,51	-0,07	0,97	2,04	156
1,0000	1,0000	6,134	0,00	1,00	0,99	0
<b>363,15 K</b>						
0,0000	0,0000	35,01	0,00	6,72	1,00	0
0,2052	0,0815	33,65	-1,67	1,46	1,13	525
0,3635	0,140	31,51	2,34	1,27	1,19	590
0,5607	0,213	26,21	-1,91	1,09	1,37	559
0,6729	0,246	25,11	1,00	0,97	1,64	434
0,8832	0,544	14,35	-0,10	0,95	1,60	24
1,0000	1,0000	9,327	0,00	1,00	0,54	0

**TABLEAU B.3** – Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système **1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)**

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>283,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0063	0,00	1,62	1,00	0
0,1484	0,959	0,1260	0,02	2,80	0,97	302
0,3268	0,980	0,2226	-0,15	2,30	1,05	711
0,4980	0,983	0,2463	0,41	1,67	1,31	921

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

208

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
0,6697	0,985	0,2585	-0,66	1,32	1,83	904
0,8367	0,988	0,2743	0,70	1,11	3,18	646
1,0000	1,0000	0,2904	0,00	1,00	12,04	0
<b>293,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0153	0,00	1,58	1,00	0
0,1484	0,951	0,2564	0,02	2,59	0,97	290
0,3268	0,976	0,4552	-0,11	2,15	1,04	681
0,4980	0,981	0,5113	0,30	1,59	1,30	876
0,6697	0,984	0,5460	-0,48	1,27	1,76	851
0,8367	0,988	0,5877	0,51	1,09	2,88	598
1,0000	1,0000	0,6327	0,00	1,00	8,93	0
<b>303,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0345	0,00	1,53	1,00	0
0,1484	0,942	0,4908	0,01	2,41	0,98	277
0,3268	0,972	0,8771	-0,06	2,02	1,04	649
0,4980	0,978	1,000	0,16	1,52	1,28	831
0,6697	0,982	1,087	-0,26	1,24	1,70	799
0,8367	0,988	1,184	0,27	1,08	2,62	553
1,0000	1,0000	1,293	0,00	1,00	6,86	0
<b>313,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0732	0,00	1,48	1,00	0
0,1484	0,932	0,8910	0,00	2,24	0,98	262
0,3268	0,968	1,603	0,00	1,90	1,04	614
0,4980	0,975	1,856	0,00	1,45	1,26	784
0,6697	0,981	2,054	0,00	1,20	1,64	747
0,8367	0,987	2,256	0,00	1,07	2,40	510

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,0000	1,0000	2,498	0,00	1,00	5,44	0
<b>323,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,1470	0,00	1,42	1,00	0
0,1484	0,921	1,543	-0,01	2,09	0,98	246
0,3268	0,963	2,798	0,07	1,80	1,04	578
0,4980	0,972	3,288	-0,18	1,40	1,23	735
0,6697	0,979	3,703	0,29	1,18	1,58	696
0,8367	0,987	4,096	-0,29	1,06	2,21	469
1,0000	1,0000	4,591	0,00	1,00	4,42	0
<b>333,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,2810	0,00	1,37	1,00	0
0,1484	0,909	2,565	-0,02	1,95	0,98	229
0,3268	0,958	4,686	0,13	1,70	1,03	539
0,4980	0,970	5,588	-0,37	1,35	1,21	685
0,6697	0,978	6,405	0,59	1,15	1,52	644
0,8367	0,987	7,121	-0,60	1,05	2,04	430
1,0000	1,0000	8,071	0,00	1,00	3,67	0
<b>343,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,5139	0,00	1,31	1,00	0
0,1484	0,895	4,106	-0,03	1,82	0,98	210
0,3268	0,953	7,562	0,21	1,61	1,03	498
0,4980	0,967	9,150	-0,57	1,31	1,19	634
0,6697	0,977	10,67	0,91	1,13	1,46	593
0,8367	0,987	11,91	-0,92	1,04	1,90	391
1,0000	1,0000	13,63	0,00	1,00	3,10	0

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>353,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,9029	0,00	1,25	1,00	0
0,1484	0,881	6,360	-0,04	1,70	0,98	189
0,3268	0,947	11,81	0,28	1,54	1,02	455
0,4980	0,964	14,49	-0,77	1,27	1,17	581
0,6697	0,975	17,19	1,24	1,11	1,41	541
0,8367	0,987	19,23	-1,24	1,03	1,77	353
1,0000	1,0000	22,23	0,00	1,00	2,67	0
<b>363,15 K</b>						
0,0000	0,0000	1,530	0,00	1,19	1,00	0
0,1484	0,866	9,563	-0,06	1,59	0,98	166
0,3268	0,941	17,90	0,36	1,46	1,02	409
0,4980	0,961	22,27	-0,98	1,24	1,15	526
0,6697	0,974	26,87	1,58	1,10	1,36	489
0,8367	0,987	30,10	-1,56	1,03	1,65	316
1,0000	1,0000	35,08	0,00	1,00	2,32	0

**TABLEAU B.4** – Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système **furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)**

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>283,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0063	0,00	3,65	1,00	0
0,1554	0,860	0,0392	-0,44	2,29	1,04	375
0,3264	0,919	0,0602	1,66	1,75	1,13	619
0,5014	0,946	0,0725	-2,31	1,47	1,27	741

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
0,6687	0,960	0,0834	0,19	1,26	1,60	728
0,8398	0,970	0,0914	3,19	1,08	2,63	511
1,0000	1,0000	0,0950	0,00	1,00	6,59	0
<b>293,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0153	0,00	3,39	1,00	0
0,1554	0,836	0,0808	-0,40	2,21	1,03	369
0,3264	0,906	0,1237	1,52	1,72	1,12	613
0,5014	0,937	0,1488	-2,27	1,44	1,26	733
0,6687	0,953	0,1722	0,69	1,24	1,58	716
0,8398	0,966	0,1870	2,08	1,07	2,51	498
1,0000	1,0000	0,1970	0,00	1,00	5,80	0
<b>303,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0345	0,00	3,20	1,00	0
0,1554	0,811	0,1584	-0,36	2,15	1,03	365
0,3264	0,891	0,2411	1,39	1,68	1,11	609
0,5014	0,927	0,2902	-2,15	1,42	1,26	728
0,6687	0,947	0,3368	0,89	1,22	1,55	708
0,8398	0,963	0,3642	1,45	1,07	2,42	490
1,0000	1,0000	0,3863	0,00	1,00	5,28	0
<b>313,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0732	0,00	3,06	1,00	0
0,1554	0,786	0,2966	-0,33	2,09	1,03	363
0,3264	0,877	0,4483	1,25	1,65	1,11	606
0,5014	0,918	0,5407	-1,96	1,40	1,25	724
0,6687	0,940	0,6270	0,84	1,21	1,53	704
0,8398	0,959	0,6784	1,22	1,06	2,34	486

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
1,0000	1,0000	0,7205	0,00	1,00	4,93	0
<b>323,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,1470	0,00	2,95	1,00	0
0,1554	0,761	0,5328	-0,30	2,04	1,03	363
0,3264	0,862	0,7985	1,13	1,62	1,10	604
0,5014	0,908	0,9668	-1,71	1,39	1,23	722
0,6687	0,934	1,1173	0,59	1,21	1,51	703
0,8398	0,955	1,2140	1,29	1,06	2,27	487
1,0000	1,0000	1,2851	0,00	1,00	4,72	0
<b>333,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,2810	0,00	2,88	1,00	0
0,1554	0,736	0,9222	-0,29	1,99	1,03	363
0,3264	0,846	1,369	1,00	1,60	1,10	603
0,5014	0,898	1,665	-1,43	1,37	1,22	722
0,6687	0,928	1,914	0,17	1,20	1,48	705
0,8398	0,952	2,095	1,61	1,06	2,22	491
1,0000	1,0000	2,202	0,00	1,00	4,61	0
<b>343,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,5139	0,00	2,83	1,00	0
0,1554	0,711	1,543	-0,27	1,95	1,03	365
0,3264	0,831	2,266	0,88	1,57	1,10	603
0,5014	0,889	2,773	-1,10	1,37	1,21	722
0,6687	0,922	3,165	-0,38	1,20	1,46	710
0,8398	0,948	3,498	2,12	1,06	2,18	499
1,0000	1,0000	3,640	0,00	1,00	4,58	0

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>353,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,9029	0,00	2,80	1,00	0
0,1554	0,687	2,503	-0,26	1,91	1,03	367
0,3264	0,815	3,636	0,75	1,55	1,10	603
0,5014	0,880	4,478	-0,74	1,36	1,20	723
0,6687	0,916	5,069	-1,04	1,21	1,43	717
0,8398	0,944	5,666	2,79	1,06	2,14	509
1,0000	1,0000	5,823	0,00	1,00	4,61	0
<b>363,15 K</b>						
0,0000	0,0000	1,530	0,00	2,78	1,00	0
0,1554	0,663	3,948	-0,26	1,87	1,03	370
0,3264	0,800	5,669	0,62	1,53	1,10	603
0,5014	0,871	7,032	-0,36	1,36	1,19	725
0,6687	0,911	7,885	-1,77	1,21	1,41	725
0,8398	0,940	8,929	3,57	1,07	2,11	523
1,0000	1,0000	9,045	0,00	1,00	4,69	0

**TABLEAU B.5** – Composition de la phase liquide ( $x_1$ ) et vapeur ( $y_1$ ), mesures expérimentales de la pression de vapeur saturante, coefficients d'activité et les énergies d'excès molaires de Gibbs pour le système **mésitylène (1) + furfural (2)**

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>273,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0429	0,00	5,69	1,00	0
0,1000	0,358	0,0618	0,55	3,87	1,02	349
0,2013	0,462	0,0687	-0,41	2,78	1,08	610
0,3998	0,529	0,0728	-0,23	1,70	1,33	874

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

214

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
0,6000	0,574	0,0735	-0,17	1,24	1,83	837
0,8001	0,675	0,0705	-0,32	1,05	2,67	534
0,9000	0,786	0,0664	0,82	1,01	3,29	293
1,0000	1,0000	0,0569	0,00	1,00	4,06	0
<b>283,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,0950	0,00	5,16	1,00	0
0,1000	0,335	0,1310	0,08	3,61	1,02	342
0,2013	0,443	0,1466	0,14	2,65	1,08	600
0,3998	0,520	0,1554	-0,13	1,67	1,31	864
0,6000	0,572	0,1564	-0,34	1,23	1,77	833
0,8001	0,676	0,1505	-0,08	1,05	2,57	534
0,9000	0,787	0,1410	0,40	1,01	3,15	295
1,0000	1,0000	0,1214	0,00	1,00	3,91	0
<b>293,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,1970	0,00	4,78	1,00	0
0,1000	0,315	0,2629	-0,25	3,41	1,02	338
0,2013	0,426	0,2950	0,49	2,55	1,07	594
0,3998	0,511	0,3124	-0,03	1,64	1,29	859
0,6000	0,569	0,3138	-0,44	1,23	1,73	831
0,8001	0,676	0,3022	0,09	1,05	2,48	535
0,9000	0,787	0,2818	0,11	1,01	3,04	296
1,0000	1,0000	0,2435	0,00	1,00	3,76	0
<b>303,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,3863	0,00	4,50	1,00	0
0,1000	0,299	0,5023	-0,46	3,26	1,02	336
0,2013	0,411	0,5634	0,69	2,47	1,07	592

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
0,3998	0,501	0,5958	0,04	1,61	1,28	857
0,6000	0,564	0,5971	-0,50	1,22	1,69	830
0,8001	0,676	0,5748	0,20	1,05	2,41	536
0,9000	0,788	0,5341	-0,08	1,01	2,93	296
1,0000	1,0000	0,4628	0,00	1,00	3,61	0
<b>313,15 K</b>						
0,0000	0,0000	0,7205	0,00	4,31	1,00	0
0,1000	0,286	0,9183	-0,55	3,15	1,02	337
0,2013	0,398	1,027	0,76	2,40	1,07	593
0,3998	0,492	1,084	0,08	1,59	1,27	859
0,6000	0,560	1,084	-0,52	1,21	1,67	832
0,8001	0,675	1,042	0,27	1,05	2,34	536
0,9000	0,789	0,9657	-0,16	1,01	2,84	297
1,0000	1,0000	0,8384	0,00	1,00	3,47	0
<b>323,15 K</b>						
0,0000	0,0000	1,285	0,00	4,18	1,00	0
0,1000	0,275	1,613	-0,53	3,07	1,02	340
0,2013	0,386	1,795	0,73	2,35	1,07	598
0,3998	0,483	1,891	0,09	1,57	1,27	864
0,6000	0,554	1,887	-0,53	1,20	1,65	835
0,8001	0,674	1,809	0,30	1,04	2,29	537
0,9000	0,789	1,674	-0,17	1,01	2,75	297
1,0000	1,0000	1,455	0,00	1,00	3,34	0
<b>333,15 K</b>						
0,0000	0,0000	2,202	0,00	4,10	1,00	0
0,1000	0,267	2,735	-0,41	3,01	1,02	346

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

216

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
0,2013	0,376	3,021	0,61	2,31	1,07	606
0,3998	0,474	3,175	0,06	1,55	1,26	872
0,6000	0,548	3,164	-0,54	1,20	1,63	840
0,8001	0,672	3,022	0,30	1,04	2,24	538
0,9000	0,790	2,794	-0,12	1,01	2,67	297
1,0000	1,0000	2,430	0,00	1,00	3,20	0
<b>343,15 K</b>						
0,0000	0,0000	3,640	0,00	4,06	1,00	0
0,1000	0,259	4,487	-0,19	2,97	1,02	353
0,2013	0,367	4,916	0,44	2,28	1,07	617
0,3998	0,465	5,154	-0,01	1,53	1,26	883
0,6000	0,542	5,127	-0,54	1,19	1,62	845
0,8001	0,670	4,878	0,29	1,04	2,20	538
0,9000	0,790	4,507	0,00	1,01	2,60	296
1,0000	1,0000	3,922	0,00	1,00	3,08	0
<b>353,15 K</b>						
0,0000	0,0000	5,823	0,00	4,05	1,00	0
0,1000	0,254	7,146	0,11	2,95	1,02	361
0,2013	0,359	7,756	0,21	2,25	1,07	631
0,3998	0,456	8,113	-0,11	1,51	1,26	897
0,6000	0,535	8,056	-0,55	1,18	1,62	852
0,8001	0,668	7,631	0,26	1,04	2,17	538
0,9000	0,791	7,051	0,16	1,01	2,53	295
1,0000	1,0000	6,134	0,00	1,00	2,95	0

À suivre

$x_1$	$y_{1,cal}$	$P_{exp}$ (kPa)	$\delta P/P$ (%)	$\gamma_1$	$\gamma_2$	$G^E$ (J · mol <sup>-1</sup> )
<b>363,15 K</b>						
0,0000	0,0000	9,045	0,00	4,07	1,00	0
0,1000	0,249	11,08	0,49	2,94	1,02	372
0,2013	0,352	11,90	-0,05	2,23	1,07	647
0,3998	0,448	12,42	-0,24	1,49	1,27	913
0,6000	0,528	12,31	-0,57	1,17	1,62	860
0,8001	0,666	11,60	0,22	1,03	2,14	538
0,9000	0,791	10,73	0,36	1,01	2,47	293
1,0000	1,0000	9,327	0,00	1,00	2,84	0

**TABLEAU B.6** – Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire *n*-dodécane (1) + 1-butanol (2)

$x_1$	A ( $\sigma_A$ )	B ( $\sigma_B$ )	C ( $\sigma_C$ )	$\delta P/P$ (%)
0,0000	8,243 (0,095)	1769 (48)	213,7 (3,5)	0,71
0,2007	7,792 (0,041)	1591 (20)	202,8 (1,6)	0,42
0,3464	8,106 (0,055)	1766 (29)	217,1 (2,1)	0,48
0,5229	6,888 (0,060)	1227 (27)	175,9 (2,4)	0,71
0,6877	7,495 (0,059)	1503 (29)	197,7 (2,3)	0,68
0,7836	7,271 (0,090)	1434 (43)	194,1 (3,6)	0,95
1,0000	7,460 (0,255)	1923 (135)	206,4 (9,2)	0,49

**TABLEAU B.7** – Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire **mésitylène (1) + 1-butanol (2)**

$x_1$	A ( $\sigma_A$ )	B ( $\sigma_B$ )	C ( $\sigma_C$ )	$\delta P/P$ (%)
0,0000	8,243 (0,095)	1769 (48)	213,7 (3,5)	0,71
0,2052	8,242 (0,069)	1843 (37)	225,6 (2,7)	0,58
0,3635	7,856 (0,045)	1651 (23)	211,2 (1,8)	0,44
0,5607	6,909 (0,063)	1257 (29)	182,3 (2,6)	0,71
0,6729	6,636 (0,043)	1144 (19)	172,3 (1,8)	0,41
0,8832	4,643 (0,089)	530 (27)	113,0 (3,9)	2,15
1,0000	7,439 (0,047)	1775 (26)	227,3 (1,9)	0,39

**TABLEAU B.8** – Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire **1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)**

$x_1$	A ( $\sigma_A$ )	B ( $\sigma_B$ )	C ( $\sigma_C$ )	$\delta P/P$ (%)
0,0000	7,998 (0,111)	2170 (60)	222,8 (3,7)	0,56
0,1484	6,889 (0,063)	1481 (32)	204,2 (2,8)	0,48
0,3268	7,358 (0,062)	1567 (32)	209,6 (2,5)	0,42
0,4980	7,734 (0,123)	1683 (64)	215,4 (4,9)	0,51
0,6697	8,181 (0,148)	1840 (79)	223,1 (5,8)	0,73
0,8367	8,095 (0,155)	1752 (82)	215,1 (6,1)	0,91
1,0000	8,243 (0,095)	1769 (48)	213,7 (3,5)	0,71

**TABLEAU B.9** – Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire **furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)**

$x_1$	A ( $\sigma_A$ )	B ( $\sigma_B$ )	C ( $\sigma_C$ )	$\delta P/P$ (%)
0,0000	7,998 (0,111)	2170 (60)	222,8 (3,7)	0,56
0,1554	8,076 (0,193)	2270 (116)	253,7 (7,6)	0,66
0,3264	7,813 (0,067)	2044 (39)	240,6 (2,8)	0,36
0,5014	8,219 (0,114)	2219 (66)	251,6 (4,2)	0,69
0,6687	7,790 (0,109)	1948 (61)	233,7 (4,3)	0,42
0,8398	8,544 (0,078)	2352 (47)	260,1 (3,0)	0,47
0,0000	7,738 (0,128)	1883 (68)	228,8 (4,8)	0,97

**TABLEAU B.10** – Paramètres (A, B et C) de lissage par l'équation d'Antoine, écarts-type et écart moyen pour le binaire **mésitylène (1) + furfural (2)**

$x_1$	A ( $\sigma_A$ )	B ( $\sigma_B$ )	C ( $\sigma_C$ )	$\delta P/P$ (%)
0,0000	7,738 (0,128)	1883 (68)	228,8 (4,8)	0,97
0,1000	8,273 (0,063)	2184 (37)	253,7 (2,5)	0,32
0,2013	7,839 (0,078)	1923 (43)	236,7 (3,0)	0,51
0,3998	7,779 (0,047)	1884 (26)	234,3 (1,8)	0,24
0,6000	7,747 (0,020)	1873 (11)	233,9 (0,8)	0,10
0,8001	7,525 (0,059)	1769 (32)	226,8 (2,3)	0,31
0,9000	7,574 (0,032)	1820 (17)	231,0 (1,3)	0,19
1,0000	7,439 (0,047)	1775 (26)	227,3 (1,9)	0,39

**TABLEAU B.11** – Paramètres  $G_j$  de l'équation de Redlich-Kister pour les ELV des binaires et écarts-type ( $\sigma$ )

T (K)	$G_1$	$\sigma$	$G_2$	$\sigma$	$G_3$	$\sigma$	$G_4$	$\sigma$
<b><i>n</i>-dodécane (1) + 1-butanol (2)</b>								
273,15	2,271	0,223	-0,082	0,188	0,832	0,424	-0,150	0,748
283,15	2,257	0,127	-0,096	0,108	0,757	0,240	-0,018	0,431
293,15	2,216	0,075	-0,091	0,063	0,677	0,141	0,046	0,255
303,15	2,156	0,056	-0,074	0,047	0,595	0,105	0,057	0,190
313,15	2,081	0,062	-0,047	0,053	0,512	0,117	0,026	0,214
323,15	1,995	0,089	-0,014	0,076	0,430	0,168	-0,037	0,306
333,15	1,902	0,131	0,025	0,113	0,349	0,249	-0,123	0,450
343,15	1,804	0,184	0,067	0,160	0,269	0,353	-0,226	0,634
353,15	1,703	0,246	0,113	0,215	0,191	0,477	-0,341	0,848
363,15	1,600	0,314	0,162	0,277	0,114	0,616	-0,464	1,083
<b>Mésitylène (1) + 1-butanol (2)</b>								
273,15	1,748	0,071	0,123	0,238	1,057	0,280	-1,389	1,025
283,15	1,822	0,056	0,276	0,181	0,846	0,223	-0,984	0,816
293,15	1,818	0,040	0,333	0,127	0,658	0,161	-0,744	0,576
303,15	1,756	0,024	0,330	0,075	0,510	0,096	-0,628	0,334
313,15	1,653	0,008	0,287	0,026	0,392	0,033	-0,599	0,112
323,15	1,519	0,006	0,220	0,020	0,292	0,024	-0,629	0,080
333,15	1,361	0,020	0,134	0,063	0,197	0,077	-0,697	0,244
343,15	1,183	0,034	0,036	0,104	0,099	0,126	-0,795	0,385
353,15	0,989	0,047	-0,074	0,145	0,008	0,172	0,916	0,509
363,15	0,779	0,062	-0,196	0,185	-0,131	0,216	-1,060	0,620

À suivre

T (K)	$G_1$	$\sigma$	$G_2$	$\sigma$	$G_3$	$\sigma$	$G_4$	$\sigma$
<b>1-butanol (1) + octanoate d'éthyle (2)</b>								
283,15	1,566	0,021	0,465	0,027	-0,080	0,054	0,537	0,132
293,15	1,440	0,015	0,393	0,020	-0,117	0,040	0,473	0,097
303,15	1,320	0,008	0,333	0,010	-0,144	0,021	0,417	0,052
313,15	1,205	0,000	0,284	0,000	-0,163	0,000	0,367	0,000
323,15	1,096	0,009	0,243	0,012	-0,176	0,024	0,324	0,057
333,15	0,990	0,018	0,209	0,024	-0,184	0,049	0,284	0,118
343,15	0,889	0,028	0,182	0,037	-0,188	0,076	0,249	0,181
353,15	0,792	0,037	0,161	0,051	-0,189	0,104	0,218	0,246
363,15	0,697	0,047	0,145	0,065	-0,189	0,132	0,189	0,312
<b>Furfural (1) + octanoate d'éthyle (2)</b>								
283,15	1,259	0,038	0,295	0,077	0,332	0,170	-	-
293,15	1,203	0,032	0,268	0,065	0,287	0,142	-	-
303,15	1,154	0,028	0,250	0,058	0,259	0,127	-	-
313,15	1,112	0,026	0,240	0,053	0,245	0,116	-	-
323,15	1,074	0,024	0,235	0,049	0,243	0,107	-	-
333,15	1,041	0,023	0,235	0,048	0,252	0,104	-	-
343,15	1,011	0,026	0,240	0,053	0,270	0,114	-	-
353,15	0,984	0,032	0,249	0,066	0,294	0,142	-	-
363,15	0,959	0,042	0,261	0,087	0,325	0,186	-	-
<b>Mésitylène (1) + furfural (2)</b>								
273,15	1,570	0,009	-0,168	0,022	-	-	-	-
283,15	1,502	0,005	-0,139	0,011	-	-	-	-
293,15	1,444	0,006	-0,120	0,014	-	-	-	-
303,15	1,394	0,008	-0,110	0,020	-	-	-	-
313,15	1,353	0,010	-0,107	0,023	-	-	-	-

À suivre

Annexe B. Tensions de vapeur expérimentales des mélanges binaires (ELV) –  
Lissage par l'équation d'Antoine – Coefficients de l'équation de  
Redlich-Kister

222

T (K)	$G_1$	$\sigma$	$G_2$	$\sigma$	$G_3$	$\sigma$	$G_4$	$\sigma$
323,15	1,317	0,010	-0,112	0,023	-	-	-	-
333,15	1,287	0,008	-0,123	0,020	-	-	-	-
343,15	1,262	0,007	-0,138	0,016	-	-	-	-
353,15	1,241	0,006	-0,158	0,014	-	-	-	-
363,15	1,223	0,008	-0,181	0,019	-	-	-	-

# C

Résultats expérimentaux des équilibres  
liquide–liquide des systèmes binaires et  
ternaires

---

TABLEAU C.1 – Données expérimentales des solubilités mutuelles des systèmes binaires contenant l'eau, exprimées en fractions molaires

Phase aqueuse			Phase organique		
$x_1$	$x_2$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$
<b>Eau (1) + mésitylène (2)</b>					
<b>283,15 K</b>					
0,9999	7,84E-06	0,19	1,20E-03	0,10	0,9988
<b>303,15 K</b>					
0,9999	8,50E-06	0,93	2,79E-03	0,58	0,9972
<b>333,15 K</b>					
0,9999	1,15E-05	1,85	5,73E-03	0,55	0,9943
<b>Eau (1) + octanoate d'éthyle (2)</b>					
<b>283,15 K</b>					
0,9999	4,66E-06	0,30	2,68E-02	0,43	0,9732
<b>293,15 K</b>					
0,9999	3,92E-06	0,95	3,24E-02	1,09	0,9676
<b>303,15 K</b>					
0,9999	3,56E-06	0,33	3,80E-02	0,63	0,9620
<b>318,15 K</b>					
0,9999	3,90E-06	0,65	4,74E-02	1,01	0,9526
<b>333,15 K</b>					
0,9999	4,70E-06	0,60	6,14E-02	0,54	0,9386

À suivre

Phase aqueuse			Phase organique		
$x_1$	$x_2$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$
<b>Eau (1) + furfural (2)</b>					
<b>283,15 K</b>					
0,9835	1,65E-02	0,03	2,36E-01	-	0,7642
<b>293,15 K</b>					
0,9832	1,68E-02	0,08	2,48E-01	-	0,7523
<b>303,15 K</b>					
0,9822	1,78E-02	0,15	2,85E-01	0,39	0,7154
<b>313,15 K</b>					
0,9812	1,88E-02	0,09	3,35E-01	2,55	0,6647
<b>323,15 K</b>					
0,9797	2,03E-02	0,05	3,65E-01	0,29	0,6354
<b>333,15 K</b>					
0,9770	2,30E-02	0,36	3,98E-01	2,58	0,6022

**TABLEAU C.2** – Données expérimentales des solubilités mutuelles du système binaire furfural (1) + *n*-dodécane (2), exprimées en fractions molaires

Phase riche en furfural			Phase riche en <i>n</i> -dodécane		
$x_1$	$x_2$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$
<b>Furfural (1) + <i>n</i>-dodécane (2)</b>					
<b>283,15 K</b>					
0,9911	8,90E-03	0,29	4,14E-02	2,96	0,9586
<b>293,15 K</b>					
0,9884	1,16E-02	0,24	5,32E-02	0,20	0,9468
<b>303,15 K</b>					
0,9851	1,49E-02	0,02	6,96E-02	0,40	0,9304

À suivre

Phase riche en furfural			Phase riche en <i>n</i> -dodécane		
$x_1$	$x_2$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$
<b>313,15 K</b>					
0,9817	1,83E-02	0,19	8,87E-02	0,61	0,9113
<b>323,15 K</b>					
0,9773	2,27E-02	0,33	1,09E-01	0,87	0,8907
<b>333,15 K</b>					
0,9720	2,80E-02	0,16	1,37E-01	0,90	0,8630

**TABLEAU C.3** – Données expérimentales des équilibres liquide–liquide des systèmes ternaires, exprimées en fractions molaires

Phase aqueuse					Phase organique				
$x_1$	CV (%)	$x_2$	$x_3$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$	CV (%)	$x_3$
<b>1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>									
<b>283,15 K</b>									
4,57E-03	1,67	0,9954	-	-	3,55E-03	0,11	2,97E-04	0,56	0,9962
9,22E-03	0,59	0,9908	-	-	9,29E-03	1,01	3,92E-04	0,76	0,9903
1,30E-02	0,55	0,9870	7,38E-10	3,59	2,31E-02	0,20	9,59E-04	2,65	0,9760
<b>303,15 K</b>									
3,83E-03	0,44	0,9962	-	-	7,88E-03	3,18	1,07E-03	0,55	0,9911
7,47E-03	1,41	0,9925	-	-	2,05E-02	0,02	1,71E-03	2,3	0,9778
1,01E-02	0,22	0,9899	7,81E-10	8,81	3,98E-02	0,17	3,45E-03	1,4	0,9568
<b>333,15 K</b>									
2,83E-03	0,80	0,9972	-	-	1,50E-02	2,21	2,48E-03	2,86	0,9826
5,35E-03	1,08	0,9946	-	-	3,31E-02	1,42	3,51E-03	0,52	0,9634
7,28E-03	0,60	0,9927	2,67E-09	2,68	5,37E-02	0,05	4,96E-03	1,83	0,9413
<b>1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3)</b>									
<b>283,15 K</b>									
0	-	0,9999	7,84E-06	0,19	0	-	1,20E-03	0,10	0,9988
4,10E-03	0,78	0,9959	1,06E-05	1,67	8,25E-03	0,26	1,57E-03	1,83	0,9902
7,35E-03	0,67	0,9926	1,02E-05	4,07	1,88E-02	0,17	2,24E-03	0,71	0,9790
1,07E-02	0,43	0,9892	1,16E-05	0,44	4,23E-02	0,23	4,94E-03	0,46	0,9528
<b>303,15 K</b>									
0	-	0,9999	8,50E-06	0,93	0	-	2,79E-03	0,58	0,9972

À suivre

Phase aqueuse					Phase organique				
$x_1$	CV (%)	$x_2$	$x_3$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$	CV (%)	$x_3$
3,24E-03	1,75	0,9968	1,15E-05	0,40	1,43E-02	0,04	3,51E-03	0,99	0,9822
5,84E-03	1,60	0,9942	1,05E-05	1,48	3,23E-02	0,16	5,02E-03	0,26	0,9626
7,85E-03	0,67	0,9921	1,28E-05	1,46	6,11E-02	0,13	8,57E-03	0,21	0,9304
<b>333,15 K</b>									
0	-	0,9999	1,15E-05	1,85	0	-	5,73E-03	0,55	0,9943
2,42E-03	2,56	0,9976	1,30E-05	1,84	2,05E-02	0,05	6,65E-03	0,82	0,9729
4,27E-03	2,23	0,9957	1,46E-05	2,74	4,29E-02	0,14	8,85E-03	1,21	0,9483
5,84E-03	1,29	0,9941	1,53E-05	2,32	7,60E-02	0,13	1,32E-02	0,25	0,9108
<b>1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>									
<b>283,15 K</b>									
0	-	0,9999	4,66E-06	0,30	0	-	2,68E-02	0,43	0,9732
3,88E-03	0,73	0,9961	5,19E-06	0,75	4,48E-02	0,50	3,40E-02	0,46	0,9212
6,74E-03	1,24	0,9933	5,39E-06	0,90	9,56E-02	1,36	4,66E-02	0,39	0,8578
8,85E-03	0,99	0,9911	5,41E-06	1,01	1,50E-01	0,06	6,46E-02	0,31	0,7853
<b>303,15 K</b>									
0	-	0,9999	3,56E-06	0,33	0	-	3,80E-02	0,63	0,9620
3,09E-03	0,80	0,9969	4,40E-06	0,01	6,14E-02	0,09	5,05E-02	0,29	0,8881
5,36E-03	0,20	0,9946	4,59E-06	0,54	1,27E-01	0,81	6,85E-02	0,15	0,8049
7,01E-03	0,27	0,9930	4,64E-06	0,23	1,91E-01	0,25	9,23E-02	0,16	0,7169
<b>333,15 K</b>									
0	-	0,9999	4,70E-06	0,60	0	-	6,14E-02	0,54	0,9386
2,27E-03	0,61	0,9977	4,95E-06	0,23	7,08E-02	0,02	7,73E-02	0,40	0,8519
3,95E-03	0,62	0,9960	5,18E-06	0,23	1,36E-01	0,02	9,79E-02	0,42	0,7666
5,15E-03	0,34	0,9948	5,27E-06	0,37	1,97E-01	1,68	1,21E-01	0,21	0,6821
<b>Furfural (1) + eau (2) + n-dodécane (3)</b>									
<b>283,15 K</b>									
2,97E-03	1,67	0,9970	-	-	8,12E-03	0,18	3,07E-04	6,83	0,9916
6,20E-03	0,59	0,9938	-	-	1,63E-02	0,08	3,72E-04	7,84	0,9833
9,32E-03	0,55	0,9870	6,13E-10	3,57	2,36E-02	0,12	6,78E-04	1,98	0,9757
<b>303,15 K</b>									
2,55E-03	0,44	0,9974	-	-	1,11E-02	0,01	1,12E-03	0,86	0,9878
5,49E-03	1,41	0,9945	-	-	2,25E-02	0,14	1,29E-03	2,77	0,9762
8,12E-03	0,22	0,9899	6,86E-10	0,44	3,22E-02	0,16	1,42E-03	2,23	0,9664
<b>333,15 K</b>									
2,17E-03	0,80	0,9978	-	-	1,38E-02	0,02	3,17E-03	1,15	0,9830
4,73E-03	1,08	0,9953	-	-	2,89E-02	0,09	3,52E-03	0,36	0,9676
6,99E-03	0,60	0,9927	2,19E-09	13,15	4,07E-02	0,14	3,79E-03	1,72	0,9555

À suivre

Phase aqueuse					Phase organique				
$x_1$	CV (%)	$x_2$	$x_3$	CV (%)	$x_1$	CV (%)	$x_2$	CV (%)	$x_3$
<b>Furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3)</b>									
<b>283,15 K</b>									
0	-	0,9999	7,84E-06	0,19	0	-	1,20E-03	0,10	0,9988
1,21E-03	0,39	0,9988	1,09E-05	3,26	1,82E-02	0,11	1,61E-03	0,20	0,9801
2,18E-03	0,73	0,9978	1,02E-05	0,53	3,50E-02	0,05	1,88E-03	0,25	0,9631
3,43E-03	0,73	0,9966	1,31E-05	4,17	5,93E-02	0,01	2,46E-03	0,34	0,9382
<b>303,15 K</b>									
0	-	0,9999	8,50E-06	0,93	0	-	2,79E-03	0,58	0,9972
1,06E-03	0,97	0,9989	1,22E-05	0,34	1,77E-02	0,25	3,31E-03	0,61	0,9790
1,86E-03	0,88	0,9981	9,94E-06	0,57	3,40E-02	0,19	3,82E-03	0,54	0,9621
2,86E-03	0,42	0,9971	1,60E-05	3,45	5,50E-02	0,02	4,13E-03	0,76	0,9409
<b>333,15 K</b>									
0	-	0,9999	1,15E-05	1,85	0	-	5,73E-03	0,55	0,9943
9,46E-04	0,83	0,9990	1,28E-05	0,69	1,66E-02	0,13	7,73E-03	1,78	0,9756
1,82E-03	1,39	0,9982	1,34E-05	1,08	3,46E-02	0,02	8,51E-03	2,05	0,9569
2,60E-03	0,85	0,9974	1,79E-05	0,90	5,22E-02	0,07	1,01E-02	0,31	0,9377
<b>Furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>									
<b>283,15 K</b>									
0	-	0,9999	4,66E-06	0,30	0	-	2,68E-02	-	0,9732
1,72E-03	0,61	0,9983	4,84E-06	0,04	6,09E-02	0,46	2,87E-02	0,09	0,9105
3,26E-03	0,04	0,9967	5,01E-06	0,24	1,18E-01	0,55	3,20E-02	0,30	0,8496
4,63E-03	0,08	0,9953	5,23E-06	0,61	1,75E-01	0,83	3,59E-02	0,19	0,7894
<b>303,15 K</b>									
0	-	0,9999	3,56E-06	0,33	0	-	3,80E-02	-	0,9620
1,64E-03	0,21	0,9984	3,93E-06	0,56	6,00E-02	0,36	4,04E-02	0,44	0,8996
3,15E-03	0,45	0,9968	4,11E-06	0,00	1,18E-01	0,03	4,47E-02	0,9	0,8376
4,56E-03	0,75	0,9954	4,51E-06	0,41	1,71E-01	0,05	4,82E-02	1,0	0,7804
<b>333,15 K</b>									
0	-	0,9999	4,70E-06	0,60	0	-	6,14E-02	0,54	0,9386
1,67E-03	0,66	0,9983	4,67E-06	0,77	5,88E-02	0,25	6,80E-02	0,06	0,8732
3,23E-03	0,61	0,9968	5,06E-06	0,87	1,14E-01	0,22	7,42E-02	0,21	0,8119
4,72E-03	0,86	0,9953	5,26E-06	1,65	1,65E-01	0,28	7,87E-02	0,21	0,7563

$$CV(\%) = \left( \frac{\sigma}{\bar{x}} \right) * 100 \quad \text{et} \quad \sigma = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \text{ (écart-type)}$$

# D

Coefficients de partage et sélectivités des  
systèmes ternaires

---

TABLEAU D.1 – Coefficients de partage des différents solutés et les sélectivités des systèmes ternaires

Teneur (% massique)	Coefficient de partage soluté	Coefficient de partage eau	Sélectivité
<b>1-butanol (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>			
<b>283,15 K</b>			
2%	0,777	0,0003	2602
4%	1,01	0,0004	2546
6%	1,78	0,0010	1827
<b>303,15 K</b>			
2%	2,06	0,0011	1924
4%	2,75	0,0017	1597
6%	3,95	0,0035	1135
<b>333,15 K</b>			
2%	5,29	0,0025	2124
4%	6,18	0,0035	1755
6%	7,37	0,0050	1474
<b>1-butanol (1) + eau (2) + mésitylène (3)</b>			
<b>283,15 K</b>			
2%	2,01	0,0016	1274
4%	2,56	0,0023	1132
6%	3,93	0,0050	788
<b>303,15 K</b>			
2%	4,43	0,0035	1258
4%	5,54	0,0050	1097
6%	7,78	0,0086	900

À suivre

Teneur (% massique)	Coefficient de partage soluté	Coefficient de partage eau	Sélectivité
<b>333,15 K</b>			
2%	8,46	0,0067	1269
4%	10,0	0,0089	1131
6%	13,0	0,0133	977
<b>1-butanol (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>			
<b>283,15 K</b>			
2%	11,6	0,0342	338
4%	14,2	0,0469	303
6%	17,0	0,0652	260
<b>303,15 K</b>			
2%	19,9	0,0506	393
4%	23,6	0,0689	343
6%	27,2	0,0929	293
<b>333,15 K</b>			
2%	31,3	0,0774	404
4%	34,3	0,0983	349
6%	38,3	0,1214	315
<b>Furfural (1) + eau (2) + <i>n</i>-dodécane (3)</b>			
<b>283,15 K</b>			
2%	2,74	0,0003	8877
4%	2,63	0,0004	7006
6%	2,53	0,0007	3682

À suivre

Teneur (% massique)	Coefficient de partage soluté	Coefficient de partage eau	Sélectivité
<b>303,15 K</b>			
2%	4,35	0,0011	3895
4%	4,10	0,0013	3167
6%	3,97	0,0014	2758
<b>333,15 K</b>			
2%	6,38	0,0032	2008
4%	6,10	0,0035	1725
6%	5,82	0,0038	1523
<b>Furfural (1) + eau (2) + mésitylène (3)</b>			
<b>283,15 K</b>			
2%	15,1	0,0016	9374
4%	16,0	0,0019	8495
6%	17,3	0,0025	7002
<b>303,15 K</b>			
2%	16,7	0,0033	5036
4%	18,3	0,0038	4768
6%	19,2	0,0041	4628
<b>333,15 K</b>			
2%	17,6	0,0077	2269
4%	19,1	0,0085	2237
6%	20,1	0,0101	1980

---

À suivre

Teneur (% massique)	Coefficient de partage soluté	Coefficient de partage eau	Sélectivité
<b>Furfural (1) + eau (2) + octanoate d'éthyle (3)</b>			
<b>283,15 K</b>			
2%	35,5	0,0287	1235
4%	36,3	0,0321	1131
6%	37,7	0,0360	1047
<b>303,15 K</b>			
2%	36,5	0,0405	900
4%	37,4	0,0448	834
6%	37,6	0,0484	778
<b>333,15 K</b>			
2%	35,3	0,0681	518
4%	35,3	0,0745	474
6%	34,9	0,0790	442

الاستخدام المتزايد للموارد الأحفورية - الفحم والغاز والنفط - لتلبية الاحتياجات العالمية من الطاقة والمواد الكيميائية وانحلام أدى إلى ارتفاع مثير للقلق لظاهرة الاحتباس الحراري الراجعة الى زيادة تأثير غازات الدفيئة. للتخفيف من حدة هذا التأثير نحتاج إلى تطوير الموارد المتجددة مثل الكتلة الحيوية، فهي وفيرة وصديقة للبيئة، ولها القدرة على استبدال جزء من استخدام الموارد الأحفورية التقليدية.

الهدف العام للأطروحة هو اكتساب ونمذجة معطيات توازنات الأطوار اللازمة لاستخلاص الجزئيات الحيوية من وسط إنتاجها في المصافي الحيوية من الجيل الثاني: الفورفورال و1-بوتانول المحصل عليهما بواسطة التحلل المائي أو الحراري للكتلة الحيوية الجنوسليلوزية. وقد تم اختيار ثلاثة مذيبات استخلاص ذات قطبية متفاوتة وهي: ن-دوديكان، الميسيتيلين، والإيثيل أوكتانوات.

تتطلب النمذجة الديناميكية الحرارية لعمليات استخلاص المواد الحيوية من وسط إنتاجها معطيات عن توازنات الأطوار سائل - بخار وسائل - سائل، مما دفعنا إلى دراسة:

- خمسة توازنات سائل - بخار من مزيج ثنائي تام الإمتزاج

- أربعة توازنات سائل - سائل من مزيج ثنائي عديم الإمتزاج

- ستة توازنات سائل - سائل من مزيج ثلاثي

تم استخدام نماذج معاملات النشاط NRTL وUNIQUAC لإجراء النمذجة الديناميكية الحرارية للأنظمة المختلفة التي تم دراستها. بالنسبة للأنظمة ثلاثية المكون، كلا النموذجين يعيدان تمثيل البيانات التجريبية بشكل جيد.

الكلمات المفتاحية: استخلاص سائل-سائل، سائل، كتلة حيوية، الفورفورال و1-بوتانول، توازنات الطور، NRTL، UNIQUAC

## Abstract

The growing use of fossil fuels - coal, gas and oil - to meet the world's needs for energy, chemicals and materials has led to alarming global warming due to the increase in the greenhouse effect. To mitigate this, we need to develop renewable resources such as biomass. Abundant and environmentally friendly, biomass has the potential to partially replace the use of traditional fossil fuels.

The overarching objective of this thesis is the acquisition and modeling of phase equilibrium data necessary for the extraction of bio-based molecules from their production medium in second-generation biorefineries. The target compounds, furfural and 1-butanol, are obtained via hydrolysis or pyrolysis of lignocellulosic biomass. Three extraction solvents with distinct polarities were selected: *n*-dodecane, mesitylene, and ethyl octanoate.

The thermodynamic modeling of the extraction processes for biosolutes from their production medium requires phase equilibrium data for liquid-vapor and liquid-liquid systems, leading us to study:

- Five liquid-vapor equilibria of miscible binary systems
- Four liquid-liquid equilibria of immiscible binary systems
- Six liquid-liquid equilibria of ternary systems

The NRTL and UNIQUAC activity coefficient models were used for thermodynamic modeling of the different systems studied. For the six ternary systems, both models showed good agreement with the experimental data.

**Keywords:** Liquid-liquid extraction, biomass, furfural & 1-butanol, phase equilibria, NRTL, UNIQUAC

## Résumé

L'utilisation croissante des ressources fossiles - charbon, gaz et pétrole - pour satisfaire les besoins mondiaux en énergie, produits chimiques et matériaux a entraîné un réchauffement climatique alarmant dû à l'augmentation de l'effet de serre. Son atténuation passe par le développement des ressources renouvelables telles que la biomasse. Abondante et respectueuse de l'environnement, elle a le potentiel de remplacer en partie l'utilisation des ressources fossiles traditionnelles.

L'objectif général de la thèse est l'acquisition et la modélisation de données d'équilibre de phases nécessaires à l'extraction de molécules biosourcées de leur milieu de production dans des bioraffineries de deuxième génération : le furfural et le 1-butanol obtenus par hydrolyse ou pyrolyse de la biomasse lignocellulosique. Trois solvants d'extraction de polarité variable ont été sélectionnés : le *n*-dodécane, le mésitylène et l'octanoate d'éthyle.

La modélisation thermodynamique des procédés d'extraction des biosolutés de leur milieu de production nécessite la donnée des équilibres de phases liquide-vapeur et liquide-liquide ce qui nous a conduit à étudier:

- Cinq équilibres liquide-vapeur des binaires miscibles
- Quatre équilibres liquide-liquide des binaires non miscibles
- Six équilibres liquide-liquide ternaires

Les modèles à coefficients d'activité NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour réaliser la modélisation thermodynamique des différents systèmes étudiés. Pour les six ternaires on observe une bonne restitution par les deux modèles des données expérimentales.

**Mots clés :** Extraction liquide-liquide, biomasse, furfural & 1-butanol, équilibres de phase, NRTL, UNIQUAC