



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Physique

Par :

Mme Saâdiya GHELLAI -BESSAID

Sur le thème

Contribution à l'Etude des Propriétés Thermodynamique des Mélanges Binaires et Ternaires Contenant des Composés Oxygénés

Soutenue publiquement le 11 Juillet 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Said GHALEM	Professeur	UAB- Tlemcen, Algérie	Président
Mme Lamia ALACHAHER- BEDJAOUI	Professeur	UAB- Tlemcen, Algérie	Examineur
Mme Zahia ZIZI	Professeur	UDL-SBA, Algérie	Examineur
Mr Mortada DAAOU	Professeur	USTO-MB, Algérie	Examineur
Mme Latifa NEGADI	Professeur	UAB- Tlemcen, Algérie	Directrice de thèse

*Laboratoire Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Physique

Par :

Mme Saâdiya GHELLAI -BESSAID

Sur le thème

Contribution à l'Etude des Propriétés Thermodynamique des Mélanges Binaires et Ternaires Contenant des Composés Oxygénés

Soutenue publiquement le 11 Juillet 2017 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Said GHALEM	Professeur	UAB- Tlemcen, Algérie	Président
Mme Lamia ALACHAHER- BEDJAOUI	Professeur	UAB- Tlemcen, Algérie	Examineur
Mme Zahia ZIZI	Professeur	UDL-SBA, Algérie	Examineur
Mr Mortada DAAOU	Professeur	USTO-MB, Algérie	Examineur
Mme Latifa NEGADI	Professeur	UAB- Tlemcen, Algérie	Directrice de thèse

*Laboratoire Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

*" La science est lumière, elle a pour combustible la connaissance
et pour comburant la conscience "*

Djamel Fadel

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

À mes chers parents, qui m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé tout le long de mon cursus.

Que le tout puissant vous accorde meilleure santé et longue vie.

À mon cher mari.

À Mes très chers petits anges Anfel et Meriem.

À mes chères sœurs.

À mes chers frères.

À mes oncles et tantes et leurs familles.

À mes adorables nièces et neveux,

À ma belle famille.

À tous les enfants innocents du monde entier.

À tous les enseignants qui m'ont appris ce que j'ignorais.

À tous mes collègues de l'Ecole "ESSAT" de Tlemcen.

À tous mes amis.

À tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, le courage et la volonté pour achever ce modeste travail.

*Je remercie très vivement Monsieur **Miguel A. Villamañan** et Madame **Rosa M. Villamañan** de m'avoir accueillie de la meilleure des manières durant un stage très enrichissant au sein de leur Laboratoire de Thermodynamique et Calibration (TERMOCAL) de l'Université de Valladolid (Espagne).*

*Je suis particulièrement honorée que Monsieur **Saïd Ghallem**, Professeur à l'université de Tlemcen, ait accepté de participer et de présider ce jury.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à Madame **Lamia Alachaher-Bedjaoui**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail et pour l'honneur qu'il me fait en participant au jury.*

*J'exprime également ma gratitude au Professeur **Zahia Zizi**, de l'Université de Sidi Bel Abbès, qui a accepté d'examiner ce travail.*

*Je souhaite également remercier sincèrement Monsieur **Mortada Daaou**, Professeur à l'université d'Oran d'avoir accepté de juger ce travail de thèse.*

*Si je laisse **Latifa Negadi** en dernier, c'est parce qu'il m'est vraiment difficile de la remercier comme il se doit; car si ce travail de recherche s'est achevé et si ce manuscrit a vu le jour à temps, c'est en grande partie dû à son implication maximale, du début à la fin et sur tous les plans. L'avoir eu comme directeur de thèse a été l'une des clés de la réussite de ce travail.*

Enfin, je n'oublierai pas l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Cette version finale a certainement bénéficié des remarques et des suggestions précieuses que les membres du jury m'ont faites lors de la soutenance le 11 Juillet 2017. J'exprime à tous mes sincères remerciements pour leurs lectures attentives du document initial.

Table des matières

Introduction	1
Références bibliographiques	4
CHAPITRE I: Etat de l'art sur le butanol	5
I.1. Introduction	5
I.2. Le biobutanol	7
I. 3. Moyens de fabrication du n-butanol	8
I.3.1. Synthèse du n-butanol par l'hydroformylation du propylène	8
I.3.2. Synthèse du n-butanol par condensation de l'acétaldéhyde	9
I.3. 3. A partir de la biomasse	10
I.4. Les propriétés du butanol	11
I.5. Les projets de production du biobutanol dans le monde	13
I.6. Domaine d'utilisation du butanol	14
I.6.1. Les solvants	14
I.6.2. Monomères	15
I.6. 3. Plastifiants	16
Références bibliographiques	17
CHAPITRE II : Thermodynamique des équilibres entre phases	19
II.1. Rappels thermodynamiques sur les équilibres "liquide-vapeur"	19
II.1.1. Condition d'équilibre entre phases	19
II.1.2. Calcul du coefficient de fugacité	21
II.1.3. Calcul du coefficient d'activité	23
II.2. Les modèles de coefficients d'activité	23
II.2.1. L'équation de Margules	23
II.2.2. Modèle de Wohl	24
II.2.3. Modèle de Wilson	24
II.2.4. Le modèle NRTL	26
II.2.5. Le modèle UNIQUAC	27
II.2.6. Le modèle UNIFAC	29

Table des matières

II.2.7. Le modèle UNIFAC modifié Dortmund	30
II.3. Les équations d'état	31
II.3. 1. L'équation d'état CPA	31
II.3. 1.1. Modélisation de l'association	32
II.3. 1.2. Les arrangements d'association	33
II.3. 1.3. Présentation de l'équation modèle CPA	33
II.3. 1.4. Paramètres des composés purs	34
II.3. 1.5. Les règles de mélange et de combinaison	35
II.3. 1.5.1. Le terme physique	35
II.3. 1.5.2. Le terme associatif (mélanges d'association-croisée)	36
II.3.2. L'équation d'état PC-SAFT	39
II.3.2.1. Le modèle moléculaire	40
II.3.2.2. Description du modèle	40
II.3.2.2.1. Terme de chaîne dure	41
II.3.2.2.2. Terme de dispersion	43
II.3.2.2.3. Terme d'association	44
II.3.3. L'équation d'état PSRK	45
II.3.4. L'équation d'état VTPR	46
Références bibliographiques	49
CHAPITRE III : La technique expérimentale	57
III.1. Dispositif expérimental	57
III.1.1. Description de la technique d'utilisation de l'appareil	57
III.1.2. Cellule d'équilibre	59
III.1.3. Système d'injection	59
III.1.4. Système de mesure de la pression	60
Capteur de pression	63
Cellule de pression différentielle et l'indicateur de zéro	64
Contrôleur manuel de la pression	64

Table des matières

III.1.5. Système de contrôle et mesure de la température	65
III.1.6. Système de vide	65
III.1.7. Processus de dégazage des composés	66
III.2. Description des expériences	68
Références bibliographiques	70
CHAPITRE IV : Résultats expérimentaux et modélisation	71
IV.1. Les produits utilisés	71
IV. Résultats et discussion	72
IV.2.1. Application des modèles: Margules, Wohl, Wilson, NRTL et UNIQUAC	72
IV.2.1.1. Résultats pour le système binaire 1-butanol(1) + 1-hexène (2) à T=313.15K	81
IV.2.1.2. Résultats pour le système binaire 1-butanol(1) + 1-hexène (2) à T=313.15K	86
IV.2.1.3. Résultats pour le système ternaire 1-butanol(1) + 2, 2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3) à 313.15	91
IV.2.1.4. Résultats pour le système ternaire 2-butanol(1) + 2, 2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3) à 313.15	101
IV.2.2. Application du modèle UNIFAC modifié (Dortmund)	110
IV.2.3. Application des équations d'état PC-SAFT & CPA	117
IV.2.4. Application des équations d'état PSRK & VTPR	122
Références bibliographiques	128
Conclusion	131

Introduction Générale

Introduction

Ces dernières années, la réduction des émissions de gaz à effet de serre est devenue un enjeu d'importance mondiale. Dans ce contexte, la recherche de carburants de substitution moins polluants est devenue une exigence aussi bien environnementale qu'économique.

La formulation d'une nouvelle essence, tenant compte des contraintes environnementales, signifie l'utilisation des éthers et plus récemment des alcools comme des additifs à l'essence en raison de leurs propriétés réductrices des émissions polluantes et de leur capacité à augmenter l'indice d'octane. (S. Ghellai et al., 2013).

Aux problèmes environnementaux, s'ajoutent également l'instabilité des prix du pétrole et l'incertitude sur la sécurité de son approvisionnement; Ce qui représentent également des enjeux majeurs au niveau de la planète nécessitant la diversification des ressources énergétiques et le développement des procédés et des énergies renouvelables.

Parmi les composés les prometteurs pouvant être utilisés aussi bien comme additifs aux essences classiques, que comme une source d'énergie, on citera le cas du butanol en raison de son pouvoir énergétique plus important que celui de l'éthanol (actuellement utilisé) et de sa volatilité plus faible.

Le butanol peut être obtenu à partir des produits pétroliers (par réactions classiques en chimie organiques) ou de la biomasse. On parlera, dans ce cas, de biobutanol ou de butanol biosourcé. Il s'agit d'un fuel de seconde génération pouvant être obtenu par fermentation de biomasses à partir de substrats allant de grains de maïs, de tiges de maïs et d'autres matières premières. Les bactéries, telles que le *Clostridium acetobutylicum*, sont introduits dans les sucres produits à partir de la biomasse. Ces sucres sont décomposés en divers alcools, qui comprennent entre autres l'éthanol et le butanol.

Parmi les méthodes de séparation des solvants organiques, on cite les équilibres entre phases. Par conséquent, leur connaissance ainsi que celle des propriétés thermodynamiques est essentielle pour la conception, l'optimisation et la maîtrise des procédés chimiques comme la distillation et l'extraction.

Par ailleurs, pour l'ingénieur chimiste et le scientifique, la pression de vapeur saturante et les données d'équilibres liquide-vapeur ont une large gamme d'applications allant des études théoriques des interactions moléculaires à l'analyse de la conception des procédés de séparation tels que la distillation. Pourtant, les données de pression de vapeur pour de nombreux mélanges et composés couramment utilisés dans l'industrie sont très rares.

Introduction

La simulation des processus est la première étape dans la conception ou l'optimisation de tous les procédés industriels. La précision de la simulation d'un processus dépend fortement des modèles thermodynamiques utilisés pour décrire le comportement physique des composés concernés.

La fiabilité des données des équilibres liquide-vapeur est nécessaire pour améliorer les paramètres des modèles prédictifs utilisés dans la simulation. (R. M. Villamanan et al, 2006).

L'écart par rapport à l'idéalité se traduit par l'existence des interactions au sein du mélange. Ces interactions dépendent des facteurs structuraux résultant de la forme et de la taille des molécules et de facteurs énergétiques liés aux forces (L. Negadi, 2001). Pour la description de ces systèmes, les modèles de G^E ou des équations d'état peuvent être utilisés.

La présente thèse a été engagée dans le cadre d'un projet algéro-espagnol AECID/MAEC (Code: C/033908/10) qui consiste à caractériser d'un point de vue thermodynamique des mélanges binaires et ternaires contenant des composés oxygénés (éthers et alcools), utilisés comme des additifs à l'essence avec différents hydrocarbures (alcanes, cycloalcanes, alcènes, composés aromatiques, et oléfines).

Ce travail s'intéresse à deux aspects: l'un expérimental et l'autre théorique. L'objectif expérimental est la contribution à la recherche d'un nouveau combustible d'intérêt écologique (environnemental) à travers la mesure des équilibres liquide-vapeur afin de pallier au manque de connaissances constaté concernant ces données qui doivent être fiables et nécessaires pour la simulation, le design et l'optimisation des équipements.

L'objectif théorique est la contribution au développement et à l'extension des méthodes de modélisation et de prévision pour interpréter les mesures expérimentales et prédire des comportements de nouveaux mélanges de combustibles.

La thèse est structurée en quatre chapitres après une introduction générale qui donne une idée sur l'intérêt et l'importance du thème.

Le premier chapitre, comporte une synthèse bibliographique sur le butanol où nous introduisons d'abord les motivations ayant conduit au choix des systèmes étudiés.

Dans le deuxième chapitre nous commençons en premier lieu par un rappel sur les équilibres entre phases ensuite, nous présentons les modèles de coefficients d'activité et les équations d'état utilisés dans le cadre de ce travail.

Introduction

Le troisième chapitre décrit en détail la technique expérimentale appliquée pour la détermination des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires et ternaires.

L'ensemble de nos résultats expérimentaux des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires et ternaires contenant le 1-butanol ou le 2-butanol et des hydrocarbures (1-hexène, 2,2,4,triméthylpentane (iso-octane)) utilisant la méthode statique est exposé dans le chapitre IV.

Les modèles de coefficients d'activité (Margules, Wohl, Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC (Dortmund)) et les équations d'état théoriques ((CPA et PC-SAFT) ou dérivées des équations d'état cubiques (PSRK et VTPR)) décrits dans le deuxième chapitre sont utilisés dans ce chapitre pour la corrélation et la modélisation des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographiques

Ghellai, S. ; Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Martín, M. C.; Villamañán, M. ; Negadi, L. Vapour-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures Containing 1-Butanol, 2,2,4-Trimethylpentane and 1-Hexene at 313.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*. **2013**, 63, 164–168.

Negadi, L. Etude de la Sélectivité des Solvants Polaires lors de la Séparation des Hydrocarbures Saturés, Insaturés et Aromatiques, Thèse de Doctorat d'état. Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. **2001**.

Villamañán, R. M.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Segovia, J. J. Vapor - Liquid Equilibrium of Binary and Ternary Mixtures Containing Isopropyl Ether, 2-Butanol, and Benzene at T= 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. **2006**, 51, 148-152.

Chapitre I

Etat de l'Art sur le Butanol

*F*ace à la croissance de la demande énergétique, la diminution des ressources naturelles et au changement climatique, les composés oxygénés en particulier les éthers et les alcools occupent une place importante dans l'industrie chimique et la recherche scientifique. Le butanol ou l'alcool butylique peut contribuer à résoudre ces problèmes. Ce chapitre présente un état d'art sur le butanol.

I.1. Introduction

Le réchauffement climatique, l'instabilité des prix du pétrole et l'incertitude sur la sécurité d'approvisionnement sont des enjeux actuels majeurs au niveau mondial qui poussent vers une diversification des ressources énergétiques et vers le développement des procédés et des énergies renouvelables (Mertens et *al.*, 2010).

Le pétrole est la ressource carbonée naturelle la plus utilisée malgré son caractère non renouvelable (AIE, 2007-2008). Dans les années à venir, avec la grande consommation d'énergie en particulier le pétrole, figure (I.1), les réserves vont s'épuiser.

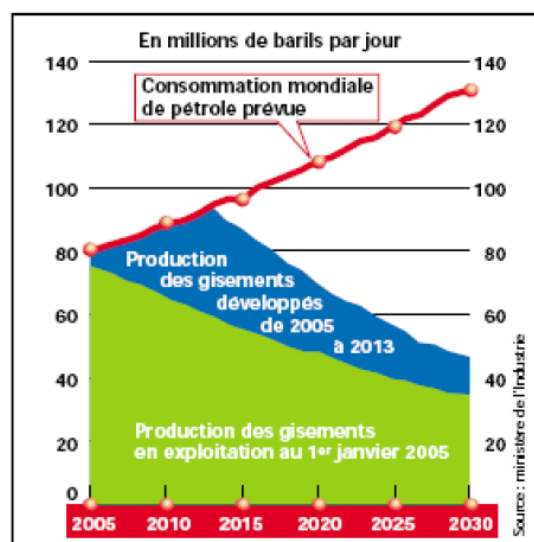


Figure I.1 : Consommation mondiale de pétrole entre 2005 et 2030. Tirée d'un article de Duval et Chevalier paru dans Alternatives Economiques (2005)

De plus, le secteur du transport comme le montre la figure (I.2) est un gros émetteur de CO₂ (principal gaz à effet de serre). (Guillaume Broustail, 2012).

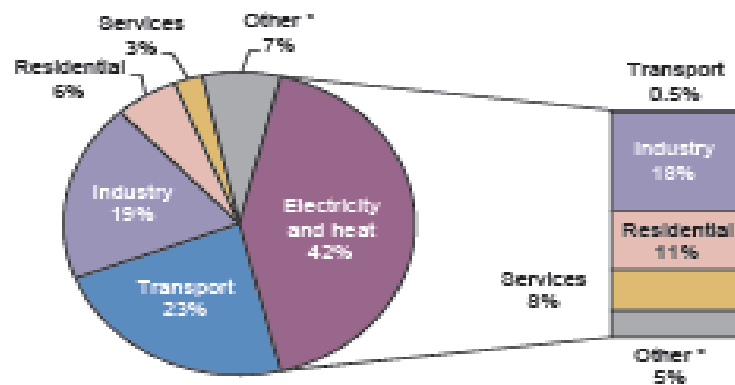


Figure I.2 : Les émissions de CO₂ dans le monde par secteur en 2013. (Tirée d'IEA STATISTICS. CO₂ Emissions From Fuel Combustion, 2015 Edition).

Les biocarburants sont actuellement au cœur de l'attention. Ils deviennent aujourd'hui l'alternative renouvelable principale capable de diminuer significativement la consommation de carburants fossiles dans le transport. L'expression « biocarburant » indique que ce carburant est obtenu à partir de matière organique (biomasse), par opposition aux carburants issus de ressources fossiles.

Elle couvre l'ensemble des carburants liquides, solides ou gazeux produits à partir de la biomasse et destinés à une valorisation énergétique dans les transports.

Les biocarburants sont utilisés sous forme d'additifs ou de compléments aux carburants fossiles suivants : gazole (incorporation en tant que biodiesel), essence (incorporation sous forme de bioéthanol ou de biobutanol), et kérosène (incorporation comme biocarburéacteur). On distingue trois générations de biocarburants selon l'origine de la biomasse utilisée et les procédés de transformation de cette biomasse (Boukhtaia et Blanquet, 2010).

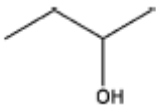
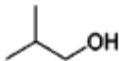
- Les biocarburants de 1^{ère} génération sont principalement produits par fermentation des sucres contenus dans des ressources agricoles conventionnelles : betterave, céréales, canne à sucre, blé, maïs, colza, tournesol, soja et palme.
- Les biocarburants de 2^{ème} génération : Dans ce cas, les matières premières sont sous la forme de biomasse lignocellulosique. Il s'agit essentiellement de résidus d'origine agricole non consommables (pailles, tiges de maïs), de résidus forestiers et de sous-produits issus de la transformation du bois. Les déchets organiques des industries papetières et agroalimentaires constituent également d'importantes ressources.

- Les biocarburants de 3ème génération : La biomasse dans ce cas est issue des algues : microalgues et également macroalgues.

I.2. Le biobutanol

Le butanol a pour formule chimique (C_4H_9OH). En fait, le butanol est le nom de plusieurs alcools isomères de formule brute $C_4H_{10}O$. Le tableau (I.1) regroupe la structure moléculaire et les principales applications des isomères du butanol.

Tableau I.1 : la structure moléculaire et les principales applications des isomères du butanol (Jin et *al*, 2011)

L'isomère du butanol	Structure moléculaire	Principales applications
1-Butanol	 	• Solvants pour les peintures, les résines, les colorants, etc. • Plastifiants : Améliorer un processus en matière plastique. • Intermédiaire chimique : pour les esters de butyle ou des éthers de butyle, etc. • Cosmétiques : le maquillage des yeux, rouges de lèvres, etc. • Additif à l'essence.
2-Butanol	 	• Solvant. • Intermédiaire chimique pour butanone, etc. • Nettoyants industriels, décapants, parfums ou en arômes artificiels.
iso-Butanol	 	• Solvant et additif pour les peintures. • Additif à l'essence. • Nettoyants industriels, décapants. • Ingrédient pour les encres.
tert-Butanol	 	• Solvant. • Nettoyants industriels – décapants. • Additif à l'essence. • La synthèse intermédiaire de méthyl tertio-butyl éther (MTBE), l'éthyl tertio-butyl éther (ETBE), • L'hydroperoxyde de tertio-butyle (TBHP), etc.

Les propriétés des isomères du butanol sont différentes en indice d'octane, point d'ébullition, viscosité, ... etc., mais les principales applications sont similaires dans certains aspects tels que l'utilisation comme des solvants, des nettoyants industriels, ou des additifs d'essence. Tous ces isomères peuvent être produits à partir de combustibles fossiles. Néanmoins, le butanol produit à partir de la biomasse possède une structure moléculaire de chaîne droite, c'est le n-butanol (Jin et *al.*, 2011) et qui sera examiné dans ce qui suit.

Le n-butanol peut être produit à partir de biomasse (comme « biobutanol ») ou à partir des carburants fossiles (comme « pétro-butanol »), mais le biobutanol et le pétro-butanol ont les mêmes propriétés chimiques.

I.3. Moyens de fabrication du n-butanol

La production du n-butanol peut s'effectuer de différentes manières :

- A partir de combustibles fossiles.
- A partir de la biomasse.

A partir de combustibles fossiles: Le procédé le plus utilisé pour la production du butanol est à partir du propylène.

I.3.1. Synthèse du n-butanol par l'hydroformylation du propylène :

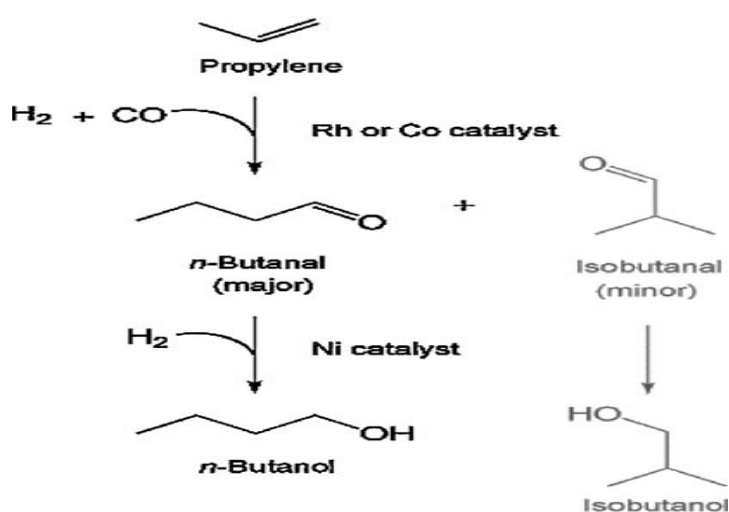


Figure I.3 : Hydroformylation du propylène

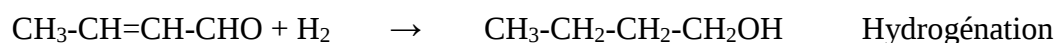
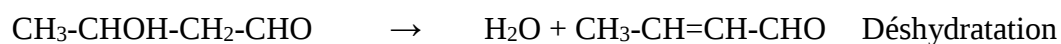
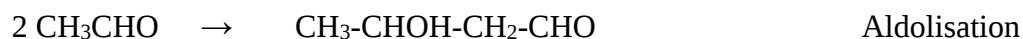
La réaction d'hydroformylation, encore appelée synthèse Oxo, a été découverte en 1938 par Rohlen (Ruhrchemie).

Elle consiste à additionner à la double liaison d'une oléfine l'hydrogène d'une part, et le groupement formyl $-\text{CHO}$ d'autre part, ceci en traitant, en présence d'un catalyseur au cobalt ou au rhodium, le mélange $\text{CO} + \text{H}_2$. Cette réaction conduit pour les oléfines non symétriques à l'obtention de deux aldéhydes.

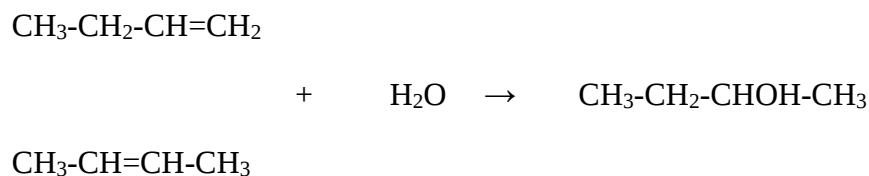
Dans le cas du propylène, on obtient le butyraldéhyde et l'isobutyraldéhyde qui peuvent être ensuite hydrogénés en alcools correspondants.

1.3.2. Synthèse du n-butanol par condensation de l'acétaldéhyde:

Le butanol peut être produit également par condensation de l'acétaldéhyde en milieu alcalin (aldolisation) suivie de la déshydratation de l'aldol formé et de l'hydrogénation de l'aldéhyde crotonique résultant, (Gilles Lefebvre, 1986):



Le butanol-2 ou butanol secondaire, $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$ est obtenu par hydratation des n-butènes1 et 2.



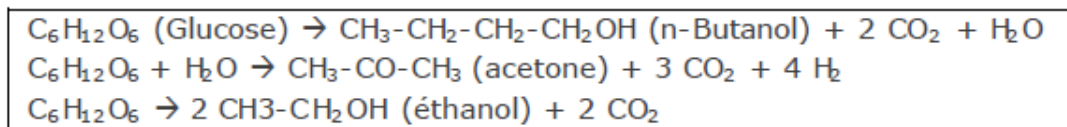
I.3.3. A partir de la biomasse

Depuis quelques années, certains chercheurs s'intéressent à la production de butanol à partir de biomasse et à son utilisation en tant que biocarburant. Ainsi, la production de bio-butanol a fait l'objet de nombreuses publications (Qureshi et al., 1995; Tashiro et al., 2005 & 2007; Ezeji et al., 2007; Jan et al., 2012; Zheng et al., 2014; Takasumi et al., 2015; Shukor et al., 2016).

Par ailleurs, il est aussi possible de produire du butanol par fermentation des sucres provenant de la biomasse à l'aide de bactéries.

On parle de fermentation « ABE » (Acétone, Butanol, Éthanol) qui utilise, entre autres, la bactérie *Clostridium acetobutylicum*. Après la conversion anaérobie des hydrates de carbone de la biomasse, trois produits sont obtenus: l'acétone, le butanol et l'éthanol. La fermentation « ABE » génère aussi d'autres produits: acides acétique, lactique et propionique, isopropanol et du dihydrogène. Les bactéries solvantogènes du genre *Clostridium* sont capables de valoriser un grand nombre de sucres différents tels que le glucose, le galactose, le cellobiose (produit de la dégradation de la cellulose composé de 2 unités de glucose), le mannose, le xylose et l'arabinose. Après l'étape de fermentation, le produit obtenu est purifié afin d'obtenir un rendement et une qualité maximale de biobutanol (Benali et al., 2015).

Les réactions représentées ci-dessous illustrent le processus de fermentation acétonobutylique (Mertens et Roiz, 2010).



Les sucres fermentescibles (glucose, xylose, mannose, saccharose, etc.) peuvent être transformés en mélange ABE (acétone-butanol-éthanol) par fermentation. Ces sucres sont présents dans un état plus ou moins polymérisé dans de nombreuses espèces du monde végétal comme la betterave à sucre, la canne à sucre, le blé, le maïs, la pomme de terre, mais également présents dans la biomasse lignocellulosique telle que la paille de blé, les tiges de maïs, les plantes à croissance rapide (saule, panic érigé, miscanthus, etc.) ou encore la biomasse forestière (bois, écorces, copeaux, résidus des récoltes forestières, etc.

La Figure (I.4) présente le procédé général de production de butanol.

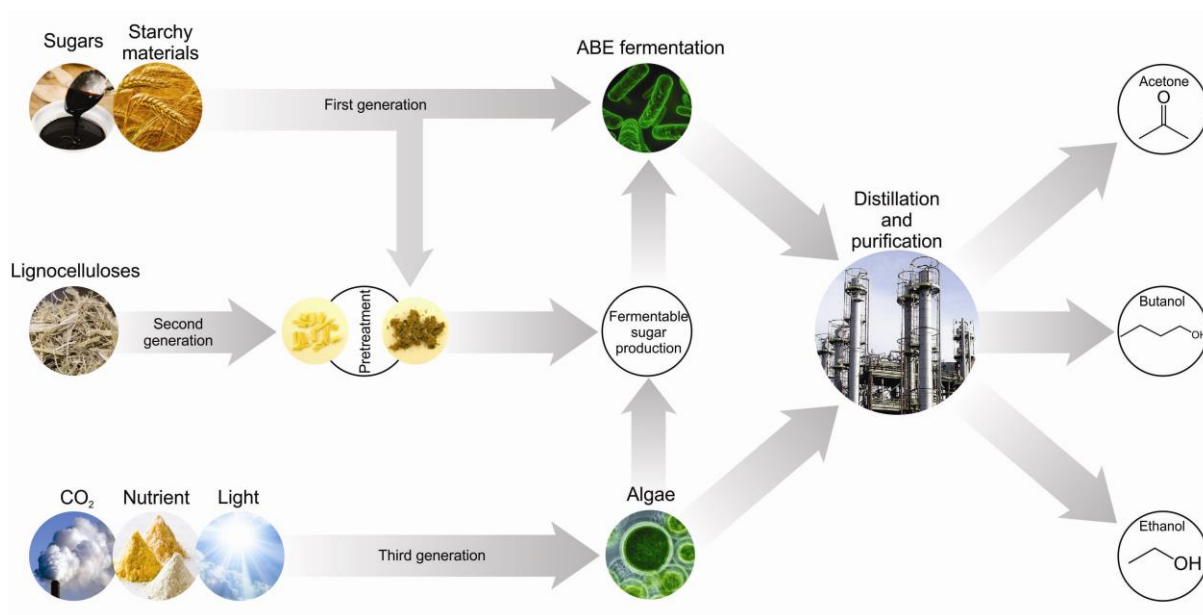


Figure I.4 : Schéma général de production de l'acétone, butanol et l'éthanol (Karimi, 2015)

Les analyses économiques indiquent que le substrat de fermentation est l'un des facteurs les plus importants influençant le coût de production du biobutanol. Le maïs et la mélasse étaient les substrats primaires pour la production d'ABE avant les années 1950. (Benali et *al.*, 2015).

Toutefois, afin de rendre le processus plus durable et de ne pas faire concurrence aux besoins alimentaires par l'utilisation de tels substrats, des programmes de recherches ont commencé à développer des micro-organismes qui peuvent hydrolyser efficacement l'amidon et les substrats lignocellulosiques (Ezeji et *al.*, 2004).

Depuis quelques dizaines d'années, des recherches ont montré que d'autres micro-organismes (comme le *Clostridium beijerinckii*) sont plus performants dans la production du butanol via la fermentation ABE et permettent alors de baisser le prix de production du butanol (Qureshi et Blaschek, 2000).

I.4. Les propriétés du butanol

Le butan-1-ol est envisagé comme un carburant alternatif ((Alasfour, 1997; Gautam et *al.*, 2000), il possède de nombreux avantages.

- Une haute densité énergétique (Parr, 2007), le biobutanol comparé au bioéthanol fournit en moyenne 25% plus d'énergie par unité de volume.
- Faible pression de vapeur.
- Facilement manipulable et mélangeable, notamment aux hydrocarbures traditionnels et à l'éthanol (Parr, 2007 ; U.S. Department of Energy, 2009)
- Moins corrosif (Parr, 2007)
- Utilisable à l'état liquide, solide, gazeux (Leber, 2010)
- Il peut être produit à partir de nombreuses matières premières (Parr, 2007) notamment à partir d'algues (Simpson, 2010)
- Et surtout compétitif en terme de coûts avec l'éthanol (Parr, 2007)

Le butanol peut être utilisé comme carburant en mélange avec l'essence jusqu'à 15% en volume sans adaptation du moteur. Il peut également être mélangé avec le diesel (Butalco, 2010).

On notera que le butanol tend à se rapprocher de l'essence en termes de pouvoir calorifique et d'indice d'octane.

Par ailleurs, le biobutanol est un carburant qui possède une structure moléculaire se rapprochant fortement de celle des hydrocarbures traditionnels (Leber, 2010; Simpson, 2010). Il devient alors la source énergétique idéale à l'heure où le prix du pétrole flambe. En effet, il peut être utilisé directement dans les moteurs actuels (à ne pas confondre avec l'éthanol qui nécessite une modification du moteur (U.S. Department of Energy, 2009).

Le tableau (I.2) présente les caractéristiques physico-chimiques du biobutanol.

Tableau I.2 : les caractéristiques physico-chimiques du butanol.

Formule chimique	C_3H_7OH
Point d'ébullition (°C)	118
Point d'éclair ou de vaporisation (°C)	35
Solubilité dans l'eau (g/L)	63.2
Pouvoir calorifique inférieur (MJ/L)	29.2 (versus 32MJ/L pour l'essence et 19.6 MJ/L pour le bioéthanol)
Température d'auto-inflammation (°C)	343
Masse volumique (kg/L)	0.81
Indice d'octane	96 (versus 95-98 pour l'essence)

I.5. Les projets de production de biobutanol dans le monde

Le projet « Butamax Advanced Biofuels LLC » a été créé en 2009 suite à l'association entre le groupe pétrolier « BP » et l'entreprise chimique « DuPont ». Il a pour but la production de biobutanol (www.biobutanol.com).

Depuis 2009, Butamax Advanced Biofuels opère une unité à petite échelle au Delaware (États-Unis) produisant jusqu'à 20 000 litres par année. Une partie de la flotte de véhicules officiels des Jeux olympiques d'été de Londres de 2012 fut alimentée avec un mélange constitué de 76 % d'essence régulière et de 24 % de biobutanol.

Gevo, une entreprise américaine, s'est également lancée dans la construction d'une usine de démonstration fin 2009. La société ayant comme objectif de convertir une usine d'éthanol existante pour la production de bio-butanol (Gevo, 2010).

Green Biologics, au Royaume-Uni a développé un nouveau procédé de fermentation pour la production du biobutanol à base de souches microbiennes génétiquement modifiées (www.biobutanol.com). En septembre 2008, Green Biologics a signé un accord avec Laxmi Bio Industries pour construire une usine commerciale de production de biobutanol en Inde. En janvier 2012, Green Biologics Limited a annoncé une fusion avec Butylfuel™ Inc., (États-Unis). La nouvelle entreprise opérera sous le nom Green Biologics dont le siège est au Royaume-Uni, (www.biobutanol.com).

Cobalt Technologies Biofuels (Californie, aux États-Unis) opère une usine pilote depuis 2010 produisant jusqu'à 20 000 litres de biobutanol par année.

Tetravita Bioscience (États-Unis) et METabolic EXplorer (France) ont formé un partenariat avec Rhodia pour développer une usine de démonstration au Brésil pour convertir la bagasse de canne à sucre et d'autres matières premières non alimentaires en biobutanol (www.biobutanol.com).

En Suisse, Butalco GmbH développe de nouveaux procédés de production du biobutanol à partir de levures génétiquement optimisées avec des partenaires spécialisés dans les technologies de prétraitement de biomasse.

Depuis 2008, l'entreprise Cathway Industrial Biotech, installée à Shanghai en Chine, produit du biobutanol à partir de l'amidon de maïs. Sa production annuelle a atteint 80 millions de litres en 2013. Cathway Industrial Biotech est actuellement reconnue comme la plus grande entreprise au monde productrice de biobutanol.

I.6. Domaine d'utilisation du butanol

L'utilisation du n-butanol est très diverse, cette molécule est considérée comme une molécule plateforme. La figure (I.5) représente les différents dérivés du butanol.

I.6.1. Les solvants

Le butanol permet à l'acétate de butyle d'être obtenu par la réaction de son estérification catalysée par l'acide acétique. L'acétate de butyle est un excellent solvant pour les encres et les revêtements de surface.

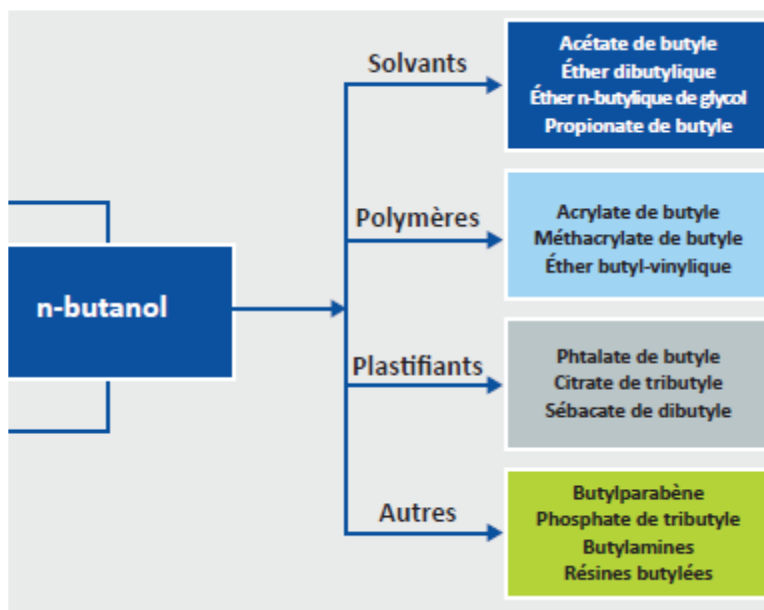


Figure I.5 : Principaux dérivés du butanol.

La réaction catalytique de déshydratation intermoléculaire du butanol produit le n-(n-dibutyl-éther). Ce dernier est utilisé comme agent d'extraction et solvant pour les résines, les matières grasses et les huiles. Il est aussi utilisé comme exhausteur de cétane du carburant diesel (Benali et *al.*, 2015).

Les éthers n-butyliques de glycol sont obtenus par la réaction de l'oxyde d'éthylène avec le butanol. Dans le cas où n prend les valeurs de 1, 2 ou 3, les produits de cette réaction sont connus commercialement sous les noms respectifs de (butyle Cellosolve) (2-butoxyéthanol), (2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol). Ces éthers ont une large application industrielle comme solvants dans les peintures, les encres chimiques agricoles, la formulation de produits nettoyants.

I.6.2. Monomères

L'ester de l'acide acrylique et méthacrylique représente un grand marché pour les polymères en émulsion et une solution pour les peintures au latex, le revêtement, les liants et les adhésifs. Les esters de butyle accaparent le plus gros volume commercial parmi les produits dérivés du butanol.

Le butylvinyléther est utilisé dans la production de copolymères amphiphiles (autrement dit, des copolymères ayant un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe). Celui-ci est facilement obtenu par la réaction de l'acétylène avec du butanol.

I.6.3. Plastifiants

Le butanol est utilisé dans la production de phtalate de dibutyle et de phtalate de butylbenzyle, qui font partie d'une série de phtalates utilisés principalement dans la formulation du chlorure de polyvinyle et d'acétate de polyvinyle. La consommation annuelle de phtalates est de 1 600 tonnes, ce qui représente environ 2 % du marché total de butanol.

Les citrates de tributyle et dibutylsébaçate sont utilisés comme plastifiants non toxiques, particulièrement dans les emballages alimentaires et dans les industries médicales, pharmaceutiques et cosmétiques.

Références bibliographiques

Alain, C. ; Gilles, L. ; L, Castex. Procédés de Pétrochimie: Caractéristiques Techniques et économiques. Volume 2.

Alasfour, F. N. Butanol - A single cylinder engine study: Engine performance. *International Journal of Energy Research*. **1997**, 21(1), 21-30.

Agence International de l'énergie (AIE).<http://www.iea.org/weo/>,World Energy Outlook (2007-2008).

Ballerini, D. ; Alazard-Toux, N. Les biocarburants, TECHNIP. **2006**.

Benali, M. ; Boumghar, Y.; Benyagoub, M. Le biobutanol, propriétés, voies potentielles de sa production et portée de son marché. Ressources naturelles canada, CanmetENERGIE, centre d'études des procédés chimiques du Québec, Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec, **2015**. www.rmcan.gc.ca

Boukhetaia, N.; Blanquet, P. Biocarburants [Web]. Direction Générale de l'Énergie et du Climat. **2010**. Disponible à partir de:

<http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Biocarburants.pdf>.

Butalco. Butalco-Bioethanol. (2010). Consulté le 24 Octobre, 2009, sur www.butalco.com

Duval, G. ; Chevalier, M. "Pétrole: comment gérer la pénurie." Alternatives Economiques. **2005**, 241.

Ezeji, T.C.; Qureshi, N.; Blaschnek, H.P. Acetone-butanol-ethanol production from concentrated substrate: reduction in substrate inhibition by fed-batch technique and product inhibition by gas. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2004**, 63, 653-659.

Ezeji, T.C.; Qureshi, N.; Blaschnek, H.P. Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors. *Current opinion in biotechnology*. **2007**, 18(3), 220-227.

Gautam, M.; Martin Li, D.; Carder, D. Emissions characteristics of higher alcohol/gasoline blends. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A. *Journal of Power and Energy*. **2000**, 214(2), 165-182.

Gevo. About biofuels. Gevo- Next generation biofuels. **2010**. Disponible à partir de:

Références bibliographiques

www.gevo.com.

Gilles, L. Notions de Chimie du pétrole. TECHNIP. **1986**.

Guillaume, B. Potentiel de L'utilisation des Mélanges Hydrocarbures/Alcools pour les Moteurs à Allumage Commande. Thèse de Doctorat cotutelle France-Québec, Ecole de Technologie Supérieure, Université d'Orléans, **2012**.

Jang, Y.S.; Malaviya, A.; Cho, C.; Lee, J.; Lee, S;Y. Butanol production from renewable biomass by clostridia. *Bioresource Technology*. **2012**,123, 653–663.

Jin, C.; Yao, M. M.; liu, H.; Lee, C. F.; Ji, J. Progress in the Production and Application of n-butanol as a biofuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2011**, 15, 4080–4106.

Karimi, K.; Tabatabaei, M. ; Sárvári Horváth, I.; Kumar, R. Recent trends in acetone, butanol, and ethanol (ABE) production. *Biofuel Research Journal*. **2015**, (8), 301-308.

Leber, J. Biobutanol Firm Aims to Compete With Ethanol in 4 Years. **2010**, Janvier 13. Consulté le Mai 27, 2010, sur The New York Times: <http://www.nytimes.com/cwire/2010/01/13/13climatewirebiobutanol-firm-aims-to-compete-with-ethanol-29682.html>

Mertens, L. ; Roiz, J. Les biocarburants non conventionnels: quelles opportunités pour la Belgique en 2020? ValBiom, **2010**.

Parr, M. DuPont and Next Generation Biofuels. *EIA Energy Outlook, Modeling and Data Conference*. **2007**. p 8.

Qureshi, N.; Maddox, I.S. Continuous production of acetone-butanol-ethanol using immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum* and integration with product removal by liquid-liquid extraction. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, **1995**, 80 (2), 185-189.

Qureshi, N.; Blaschek, H. P. "Economics of Butanol Fermentation using Hyper- Butanol Producing *Clostridium Beijerinckii* BA101." *Food and Bioproducts Processing*. **2000**, 78(3), 139-144.

Références bibliographiques

Shukor, H.; Abdeslahian, P.; Al-Shorgani, N. K.; Hamid, A. A.; Rahman, N.A.; Kalil, M.S. Enhanced mannan-derived fermentable sugars of palm kernel cake by mannanase-catalyzed hydrolysis for production of biobutanol. *Bioresource Technology*. **2016**, 218, 257-264.

Simpson, S. Keep An Eye On Biobutanol. **2010**, Mai 18. Consulté le Mai 27, 2010, sur Investopedia: <http://stocks.investopedia.com/stock-analysis/2010/Keep-An-Eye-On-Biobutanol-DD-BP-TOT-F-HMCCZZ-ADM0518.aspx>

Takasumi, J. L.; Liao, J.C. Outlook for the Production of Butanol from Cellulolytic Strains of Clostridia. Chapter 14. *Department of Chemical and Biomolecular Engineering, University of California, Los Angeles, California, USA*. **2015**.

Tashiro, Y.; Takeda, K.; Genta, K.; Sonomoto, K. High production of acetone-butanol-ethanol with high cell density culture by cell-recycling and bleeding. *Journal of Biotechnology*. **2005**, 120 (2), 197-206.

Tashiro, Y.; Shinto, H.; Hayashi, M.; Baba, S.-I.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K. Novel high-efficient butanol production from butyrate by non-growing *Clostridium saccharoperbutylacetonicum* N1-4 (ATCC 13564) with methyl viologen. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2007**, 104 (3), 238-240.

U.S. Department of Energy. (2009, Juillet 7). *Alternatives Fuels and Advanced Vehicles Data Center: Biobutanol*. Consulté le Mai 27, 2010, sur U.S. Department of Energy: http://www.afdc.energy.gov/afdc/fuels/emerging_biobutanol.html

Zheng, J.; Tashiro, Y.; Wang, Q.; Sonomoto, K. Recent advances to improve fermentative butanol production: Genetic engineering and fermentation technology. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. **2014**, 119(1), 1-9.
www.biobutanol.com.

Chapitre II

Thermodynamique des Équilibres entre Phases

Ce chapitre présente des notions thermodynamiques sur les équilibres entre phases. Un accent particulier est porté sur tout ce qui concerne les modèles de coefficients d'activité et les équations d'état utilisés dans ce travail permettant de décrire les équilibres liquide-vapeur.

II.1. Rappels thermodynamiques sur les équilibres "liquide-vapeur"

II.1.1. Condition d'équilibre entre phases

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système. Une conséquence de cette condition est:

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (\text{II.1})$$

En termes de potentiel chimique μ_i , (une grandeur molaire partielle définie par (II.2)), la variation d'enthalpie libre de chaque phase (Liquide (L) et Vapeur (V)) peut s'écrire :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{T,V,N_j} \quad (\text{II.2})$$

Ainsi, pour un système à plusieurs constituants en équilibre liquide-vapeur, l'équation (II.1) devient :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i^L dn_i^L + \sum_i \mu_i^V dn_i^V = 0 \quad \rightarrow \quad dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^L - \mu_i^V) dn_i^L = 0 \quad (\text{II.3})$$

La deuxième égalité de l'équation (II.3) étant une conséquence de l'équation de bilan de matière sur chacun des composés :

$$dn_i^L = -dn_i^V \quad (\text{II.4})$$

A l'équilibre, nous avons donc une égalité des potentiels chimiques liquide et vapeur pour toutes les espèces car l'équation (II.3) étant vérifiée quelque-soit la valeur de dn_i :

$$\mu_i^L(T,P,x_i) = \mu_i^V(T,P,y_i) \quad (\text{II.5})$$

où y_i et x_i représentent respectivement la fraction molaire du composé i dans la phase vapeur et la fraction molaire du composé i dans la phase liquide.

L'équation (II.5) prend alors la forme suivante :

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{II.6})$$

Selon la définition et en tenant compte des écarts par rapport au comportement idéal, la fugacité est exprimée par :

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{f}_i^v = \hat{\phi}_i y_i P \quad (\text{II.8})$$

Où f_i représente la fugacité d'un composant pur « i » à la pression et la température du mélange.

L'écriture de la fugacité est corrigée soit par le coefficient de fugacité, noté $\hat{\phi}_i$ ou bien par le coefficient d'activité γ_i .

En utilisant l'équation (II.9) suivante:

$$dG_i = RT d \ln f_i \quad (T \text{ constante}) \quad (\text{II.9})$$

On définit l'expression de la fugacité d'un corps pur à une température donnée de sorte que :

$$d \ln f_i = \frac{V_i}{RT} dP \quad (T \text{ constante}) \quad (\text{II.10})$$

L'intégration de la relation ci-dessus entre l'état de liquide saturé et l'état liquide comprimé, conduit à :

$$\ln \frac{f_i}{f_i^{\text{sat}}} = \frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^P V_i dP \quad (\text{II.11})$$

Où V_i , le volume molaire de la phase liquide, est une fonction très faible de la pression à des températures inférieures de la température critique, T_c . Souvent une excellente approximation est obtenue lorsque l'évaluation globale est basée sur la considération que V_i est constante et égale à la valeur du liquide saturé, en remplaçant $f_i^{\text{sat}} = \hat{\phi}_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}}$, f_i est donnée par :

$$f_i = \hat{\phi}_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp \frac{V_i (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \quad (\text{II.12})$$

Avec les équations (II.6-II.12), la relation entre les compositions des phases en équilibre est obtenue :

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \quad (\text{II.13})$$

$$\text{Où } \Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{\text{sat}}} \exp \left[-\frac{V_i(P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right] \quad (\text{II.14})$$

Donc, il est nécessaire d'avoir les coefficients de fugacité et d'activité dans les phases liquide et vapeur, respectivement pour pouvoir établir des relations numériques entre les compositions des phases en équilibre.

II.1.2. Calcul du coefficient de fugacité

Dans le présent travail, la non-idéalité de la phase vapeur est représentée par l'équation d'état du viriel. Cette équation a été proposée à l'origine avec une base purement empirique par Thiesen (1885) et développée par Kammerlingh-Onnes (1901, 1902). Plus tard, elle a été obtenue à partir de la mécanique statistique par l'analyse des forces intermoléculaires (Ursell, 1927)). Le facteur de compressibilité peut être envisagé de trois manières interdépendantes d'une série de puissance:

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = 1 + B\rho + C\rho^2 + \dots = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (\text{II.15})$$

Où les coefficients B, C, ... sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du viriel et sont associés respectivement aux interactions deux à deux, trois à trois,

Dans ce travail, nous avons utilisé l'équation réduite au second terme car l'utilisation d'une série infinie de termes n'est pas pratique pour effectuer les calculs:

$$Z = 1 + \frac{B}{V} = 1 + B'P = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{II.16})$$

Cette expression a été initialement proposée pour les substances pures, elle est écrite de la même manière pour un mélange de gaz. A partir de l'équation (II.17):

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{II.17})$$

Le coefficient de fugacité à composition constante du mélange gazeux est donné par:

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} \quad (\text{II.18})$$

Le second coefficient du viriel B dépend de la température et de la composition.

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (\text{II.19})$$

y représente les fractions molaires dans le mélange gazeux, les indices i et j identifient tous les composants du mélange, B_{ij} coefficient du viriel caractérise l'interaction entre les molécules i et j , donc $B_{ij} = B_{ji}$.

L'équation générale (II.20) définit les propriétés molaires partielles:

$$\bar{M}_i \equiv \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (\text{II.20})$$

Où $\bar{M}_i$ peut représenter l'enthalpie molaire partielle $\bar{H}_i$, l'énergie molaire partielle de Gibbs $\bar{G}_i$...

Étant donné que la fugacité d'un gaz parfait est égale à la pression pour ce cas particulier, $G^R = 0$ et $\phi = 1$, ce qui permet d'établir équation (II.21) pour un mélange:

$$\frac{G^R}{RT} = \ln \phi \quad (\text{II.21})$$

L'énergie partielle résiduelle de Gibbs $\bar{G}_i^R$ est:

$$\frac{\bar{G}_i^R}{RT} = \ln \frac{\hat{f}_i}{y_i P} = \ln \hat{\phi}_i \quad (\text{II.22})$$

et dans ce cas le coefficient de fugacité d'un composant « i » en solution, $\hat{\phi}_i$, est défini par le rapport sans dimension $\hat{f}_i / y_i P$.

A partir des équations (II.18, II.19, II.20, II.21 et II.22), une expression générale applicable aux mélanges à plusieurs constituants permettant le calcul du coefficient de fugacité d'un composant K dans un mélange est donnée par :

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT} \left[B_{kk} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_l y_i y_l (2\delta_{ik} - \delta_{il}) \right] \quad (\text{II.23})$$

Avec

$$\delta_{ik} \equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk}$$

$$\delta_{il} \equiv 2B_{il} - B_{ii} - B_{ll}$$

Les coefficients du viriel des composés purs B_{ii} , B_{jj} , ... et les coefficients croisés, B_{ij} , peuvent être obtenues expérimentalement, Dymond et *al.* (1980), ou à partir de corrélations

proposées par divers auteurs tels que Tsonopoulos (1974, 1975), et Hayden et O'Connell (1975).

Exprimée en termes de l'équation du viriel, La forme finale obtenue pour le coefficient de fugacité Φ_i est donnée par:

$$\Phi_i = \exp \frac{(B_{ii} - V_i)(P - P_i^{sat}) + P \frac{1}{2} \sum_k \sum_l y_k y_l (2\delta_{ki} - \delta_{kl})}{RT} \quad (\text{II.24})$$

II.1.3. Calcul du coefficient d'activité

Les modèles de coefficients d'activité sont élaborés pour tenir compte des écarts par rapport au comportement idéal des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité. Cette quantité est liée à l'énergie d'excès de Gibbs :

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} - \sum_{k \neq i} x_k \left(\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial x_k} \right)_{P, T, x_{j \neq ik}} \quad (\text{II.25})$$

Pour caractériser le comportement non idéal d'un mélange en phase liquide, il est nécessaire d'établir une expression, empirique ou semi-empirique, pour le terme (G^E/RT) en fonction de la fraction molaire des constituants. Cette expression "modèle" inclut certains paramètres caractéristiques de la nature des constituants du mélange et les conditions y afférent. Ces paramètres sont déterminés à partir de mesures expérimentales.

La réduction des données expérimentales de l'équilibre liquide-vapeur permet l'obtention d'une expression analytique pour G^E en fonction de la composition de la phase liquide x_1 , à une température donnée.

Plusieurs modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs. Il s'agit de l'équation de Margules et les modèles de Wohl, Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC.

II.2. Les modèles de coefficients d'activité

II.2.1. L'équation de Margules

En 1895, Margules a proposé d'exprimer la fonction (G^E/x_1x_2RT) comme une somme de puissance x_1 .

L'utilisation des relations polynomiales possède l'avantage de fournir une plus grande extensibilité pour ajuster les données d'équilibres liquide-vapeur pour les systèmes binaires.

Dans ce travail, pour la corrélation des systèmes binaires, nous avons utilisé l'équation de Margules avec six paramètres, dont l'expression de la fonction de Gibbs d'excès est donnée comme suit :

$$\frac{G^E}{x_1 x_2 RT} = A_{21}x_1 + A_{12}x_2 - (\lambda_{21}x_1 + \lambda_{12}x_2)x_1x_2 + (\eta_{21}x_1 + \eta_{12}x_2)x_1^2x_2^2 \quad (II.26)$$

A_{21} , A_{12} , λ_{21} , λ_{12} , η_{21} et η_{12} sont les paramètres ajustables du modèle.

Cependant ce modèle est limité en général aux systèmes binaires. (difficilement généralisable à un mélange multi-constituants).

II.2.2. L'équation de Wohl

Par conséquent, dans le cas des systèmes ternaires, la corrélation des données expérimentales est faite à l'aide de l'équation de Wohl (1953), dont l'expression de

$(G^E/RT) = g_{123}$ est donnée comme suit :

$$g_{123} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1x_1 + C_2x_2)x_1x_2x_3 \quad (II.27)$$

Les quantités g_{12} , g_{13} et g_{23} représentent les fonctions (G^E/RT) pour les systèmes binaires qui constituent le système ternaire, et qui doivent être obtenues par la corrélation des systèmes binaires précédents.

Seuls les paramètres C_0 , C_1 et C_2 , sont obtenus par régression des données du mélange ternaire.

II.2.3. Modèle de Wilson

Proposé par Wilson en 1964, c'est le premier modèle de coefficient d'activité utilisant le concept de composition locale pour dériver l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs. Il s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité. Le modèle de Wilson définit empiriquement la composition locale en volume ζ_i comme suit :

$$\zeta_i = \frac{x_i V_{iL} \exp(-a_{ii}/RT)}{\sum_j x_j V_{jL} \exp(-a_{ij}/RT)} \quad (II.28)$$

Où a_{ij} représente l'énergie d'interaction entre les molécules i-j ($a_{ij} = a_{ji}$ mais $a_{ii} \neq a_{jj}$), et V_{iL} le volume molaire du composant i à l'état liquide.

L'introduction du nouveau concept de composition dans le modèle de Flory-Huggins (1942) pour les mélanges athermiques, donne l'expression de l'énergie d'excès de Gibbs généralisée pour des systèmes à plusieurs constituants :

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (\text{II.29})$$

La définition des paramètres ajustables est comme suit :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{jL}}{V_{iL}} \exp \left[\frac{-\lambda_{ij}}{RT} \right] \quad (\text{II.30})$$

Où $\lambda_{ij} = a_{ij} - a_{ii}$

Les coefficients d'activité obtenus à partir de l'équation générale sont représentés par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj} - \sum_{i=1}^N \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{ij}} \quad (\text{II.31})$$

L'application du modèle de Wilson pour les systèmes binaires conduit à l'expression :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (\text{II.32})$$

Et les coefficients d'activités sont donnés par :

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (\text{II.33})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (\text{II.34})$$

Pour un système ternaire on obtient :

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2 + \Lambda_{13}x_3) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2 + \Lambda_{23}x_3) - x_3 \ln(\Lambda_{31}x_1 + \Lambda_{32}x_2 + x_3) \quad (\text{II.35})$$

Les trois coefficients d'activité sont obtenus en développant l'équation générale (II.31).

Selon l'expression proposée, ce modèle est capable de représenter le comportement de mélanges à plusieurs constituants en utilisant seulement les paramètres d'interactions binaires.

L'équation de Wilson a été employée avec succès dans la représentation des coefficients d'activité pour les mélanges polaires ou non polaires.

Cependant comme indiqué par Scatchard et Wilson (1964), l'adaptation de l'équation proposée aux mélanges partiellement miscibles nécessite l'introduction d'un paramètre supplémentaire. Sa forme mathématique ne lui permet pas de représenter la démixtion liquide-liquide.

II.2.4. Le modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid) proposé par Prausnitz et Renon en 1968, est un modèle d'énergie de Gibbs d'excès basé sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964. Ce modèle thermodynamique peut être appliqué aussi bien à la description des systèmes partiellement miscibles qu'à celle des systèmes totalement miscibles (Y. Coulier, 2011).

Il est basé sur la notion de fraction molaire locale.

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{II.36})$$

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

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

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{II.37})$$

Où $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$.

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

L'expression générale des coefficients d'activité dans le cas d'un système à plusieurs composants est donnée par:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^N G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{j=1}^N G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^N x_n \tau_{nj} G_{nj}}{\sum_{l=1}^N G_{lj} x_l} \right) \quad (\text{II.38})$$

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

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (\text{II.39})$$

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

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (\text{II.40})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{II.41})$$

L'équation NRTL représente correctement les équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires avec trois paramètres, et elle peut représenter également les équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur.

Comme on peut la déduire à partir de l'expression générale, la prédiction de l'équilibre liquide-vapeur d'un système ternaire par ce modèle, comme le modèle de Wilson, ne nécessite que des paramètres dérivés à partir des binaires correspondants.

II.2.5. Le modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) a été établi par Abrams et Prausnitz en 1975. Dans ce modèle, la théorie de Guggenheim (1952) est étendue aux mélanges contenant des molécules de formes et de tailles différentes en utilisant le concept de composition locale introduit par Wilson (1964).

L'enthalpie libre d'excès proposé par le modèle UNIQUAC se compose de deux contributions. La contribution combinatoire ($g^{E, \text{comb}}$) prend en considération les différences de tailles et de formes des molécules alors que la contribution résiduelle ($g^{E, \text{res}}$) rend compte des interactions moléculaires. Ainsi: (Y. Coulier, 2011)

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

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\vartheta_i}{\phi_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \vartheta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{II.42})$$

Où :

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

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \text{La fraction volumique d'un composé } i.$$

Et $z = 10$ numéro de coordination.

L'expression du paramètre ajustable τ_{ji} est comme suit :

$$\tau_{ji} = \exp \left[- \frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right] \quad (\text{II.43})$$

Avec u_{ji} est un paramètre d'interaction entre les molécules j-i ($u_{ji} = u_{ij}$).

Les paramètres des constituants purs, r_i et q_i sont, respectivement, les mesures de volumes moléculaires de van der Waals et les aires de surface moléculaire. Ces paramètres sont calculés comme la somme des contributions des groupes fonctionnels formant la molécule.

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

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

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

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{II.44})$$

La partie combinatoire est exprimée par :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.45})$$

$$\text{Avec } l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

La partie résiduelle est donnée par:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^m \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^m \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \vartheta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II.46})$$

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

II.2.6. Le modèle UNIFAC

Le modèle UNIQUAC constitue une base pour l'élaboration de la méthode UNIFAC proposée par Fredenslund et *al.* (1975, 1977), dans laquelle les coefficients d'activité sont calculés grâce aux contributions des divers groupes qui composent les molécules en solution.

La partie combinatoire est calculée par la même expression (II.45) que dans la partie combinatoire du modèle UNIQUAC (1975).

La partie résiduelle est donnée par:

$$\ln \gamma_i^{\text{Rés}} = \sum_k^{\text{NOC}} \nu_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{II.47})$$

Γ_k étant le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange. Son expression est donnée comme suit:

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{\text{NOG}} \theta_m \tau_{m,k} \right) \right] - \sum_{m=1}^{\text{NOG}} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{\text{NOG}} \theta_n \tau_{n,m}} \quad (\text{II.48})$$

Γ_k^i est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i. Avec, $i, j = 1, 2, \dots, c$ constituants.

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

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

θ_m représente la fraction de surface du groupe m : $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NOG} Q_n X_n}$

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

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NOG} v_m^j X_j}{\sum_{j=1}^{NOG} X_j \left(\sum_{n=1}^{NOG} v_n \right)}$$

NOG: nombre de constituants.

NOG: nombre de groupes

Les paramètres d'interaction $\tau_{n,m}$ et $\tau_{m,n}$ entre les groupes m et n sont donnés par:

$$\tau_{n,m} = \exp \left[-\frac{u_{n,m} - u_{m,m}}{T} \right] = \exp \left[-\frac{a_{n,m}}{T} \right] \quad (\text{II.49})$$

$$\tau_{m,n} = \exp \left[-\frac{u_{m,n} - u_{n,n}}{T} \right] = \exp \left[-\frac{a_{m,n}}{T} \right] \quad (\text{II.50})$$

Où $u_{n,m}$ et $u_{m,m}$ représentent les énergies d'interaction entre les groupes n et m, d'une part, et m et m, d'autre part.

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

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

II.2.7. Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)

Weidlich et al. (1987) et Gmehling et al. (1993) ont proposé une version modifiée du modèle UNIFAC. Les modifications apportées par ces auteurs se situent au niveau du terme combinatoire et celui du terme résiduel.

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

$$\ln \gamma_i^{\text{Comb}} = \ln \frac{\phi_i'}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i'}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (\text{II.51})$$

Où :

$$\phi_i' = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j}$$

ϕ_i' : étant la fraction de volume modifiée.

Dans la seconde modification, les paramètres d'interaction binaire s'expriment en fonction de la température selon la relation suivante:

$$\tau_{n,m} = \exp \left[- \frac{a_{n,m} + b_{n,m} T + c_{n,m} T^2}{T} \right] \quad (II.52)$$

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

II.3. Les équations d'état

II.3.1. L'équation d'état CPA

Cette équation a été proposée par Kontogeorgis et *al.* (1996) pour la description des fluides associés. L'équation combine la simplicité de l'équation d'état cubique de Soave-Redlich-Kwong (SRK) et le concept de base de la théorie de perturbation employée pour la partie association. L'équation résultante est appelée équation d'état CPA « Cubic Plus Association ».

Le modèle de SRK explique les interactions physiques entre les molécules. Le terme d'association tient compte de l'interaction spécifique « site-site » due à la liaison hydrogène entre les mêmes molécules (auto-association), ou entre des molécules différentes (association croisée). La polarité et les interactions quadripolaires ne sont pas explicitement prises en compte.

Puisque le terme d'association est basé sur la théorie de perturbation thermodynamique de premier ordre (TPT-1) de Wertheim (1984 a&b), comme présenté par Chapman, l'approche de SAFT (Chapman et *al.*, (1988, 1990) s'applique à CPA. (Kontogeorgis et *al.*, 2006 a&b).

Avant de décrire l'équation CPA, il est nécessaire de présenter les sites d'association qui sont à la base du nouveau terme.

II.3.1.1. Modélisation de l'association

Wertheim (1984a&b) a traité le problème d'association par la méthode de perturbation en utilisant un potentiel d'interaction. C'est cette méthode qui est utilisée pour modéliser les interactions associatives dans le modèle SAFT (Belkadi, 2008).

Wertheim a d'abord présenté son développement pour des sphères dures avec un seul site attractif (Wertheim, 1984a). Il a ensuite utilisé sa théorie pour des systèmes à plusieurs sites d'association par molécule (Wertheim, 1984b ; 1986a&b). Chapman et *al.* (1986) ont généralisé la théorie de Wertheim pour les mélanges binaires.

La théorie de Wertheim repose sur l'hypothèse principale qu'une liaison unique est permise pour chaque site associatif. Cela implique que :

- Deux sites associés A et B (chacun de molécule différente i et j , Cf. Figure II.1a) empêchent un troisième site C d'une autre molécule k de s'associer dans l'un des deux sites occupés.
- Deux sites de la même molécule j ne peuvent pas se lier en même temps à un site d'une autre molécule i (Figure II.1b).
- La double association entre deux molécules i et j n'est pas permise pour des raisons d'encombrement. (Figure II.1c).
- La fraction des molécules associées en un site est indépendante des autres sites se trouvant sur la même molécule.
- Les angles de liaison n'étant pas spécifiés, les propriétés du fluide sont indépendantes de l'angle formé par les liaisons d'association entre site.

L'interprétation schématique de ces limitations est présentée dans la figure suivante :

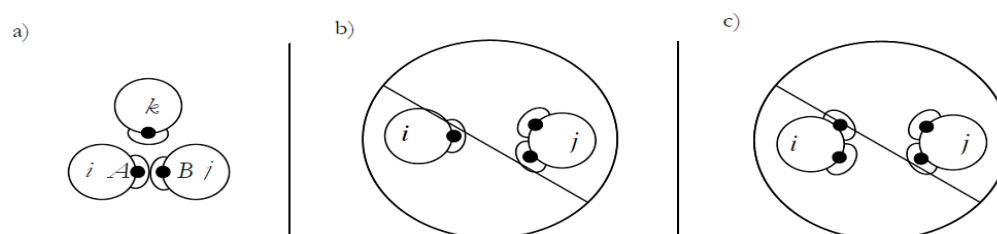


Figure II.1 Approximations dans la théorie de Wertheim; a) deux sites ne peuvent pas s'associer sur un troisième site ; b) un site d'une molécule i ne peut pas s'associer simultanément sur deux sites d'une molécule ; c) la double association n'est pas permise.

II.3.1.2. Les arrangements d'association

L'arrangement d'association est lié au nombre et au type de sites d'association pour les composés associés (Mahmoudjanloo et *al.*, 2013). Huang et Radosz (1990) ont classifié huit arrangements d'association différents, et leur terminologie est également employée dans le présent manuscrit. Le tableau (II.2) fournit une explication schématique des arrangements d'association.

- L'arrangement « 1A » est appliqué aux acides et suppose que les groupes acides travaillent comme tache de colle capable de se coller avec un seul électron d'un atome d'hydrogène.
- Les arrangements 2B ou 3B sont appliqués aux alcools et supposent que la liaison hydrogène se produit entre l'hydroxyle d'hydrogène et les seules paires d'électrons de l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'alcool.
- L'arrangement 4C est employé pour les substances fortement liées par l'hydrogène, comme le glycol et l'eau, et suppose que la liaison hydrogène se produit entre les deux atomes d'hydrogène d'une part et les deux seules paires d'électrons dans l'oxygène d'une autre molécule d'autre part.

II.3.1.3. Présentation de l'équation modèle CPA

L'équation d'état de CPA peut être exprimée en terme de pression comme une somme de l'équation d'état de SRK et la contribution du terme d'association comme indiqué par Michelsen et Hendriks (Kontogeorgis et *al.*, 2006a&b).

$$p^{CPA} = p^{SRK} + p^{Assoc} \quad (II.53)$$

ou

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m - b)} + \frac{1}{2} \frac{RT}{V_m} \left(1 + \rho \frac{\delta \ln g}{\delta \rho}\right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{Ai}) \quad (II.54)$$

Où V_m est le volume molaire, X_{Ai} est le terme d'association qui représente la fraction molaire de la molécule « i » non liée au site A, alors que x_i est la fraction molaire du composé « i ». X_{Ai} est reliée à la force d'association Δ^{AiBj} ; entre deux sites appartenant à deux molécules distinctes. A titre d'exemple, pour le site A de la molécule « i » et le site B de la molécule « j », X_{Ai} est exprimée sous cette forme. (Folas et *al.*, 2006a&b).

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{Bj} X_{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad (\text{II.55})$$

X_{Ai} , est calculée en résolvant l'ensemble d'équations si dessous.

$$\Delta^{AiBj} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad (\text{II.56})$$

Où B_j indique la sommation sur tous les emplacements. Le terme Δ^{AiBj} est la force d'association entre le site A sur la molécule « i » et le site B sur la molécule « j », et $g(\rho)$ la fonction de distribution radiale.

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

$$g(\rho) = \frac{1}{(1 - 1.9\eta)} \quad (\text{II.57})$$

$$\eta = \frac{1}{4} b\rho \quad (\text{II.58})$$

ε^{AiBj} et β^{AiBj} sont l'énergie d'association et le volume d'association entre le site A de la molécule « i » et le site B de la molécule « j », respectivement. Ces deux paramètres sont utilisés seulement pour les composés associés.

Le paramètre d'énergie de l'équation d'état, a , est défini par la dépendance de la température type Soave.

$$a(T) = a_0 [1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{II.59})$$

Où $T_r = \frac{T}{T_c}$, T_c étant la température critique expérimentale et T_r est la température réduite.

Le paramètre covolume, b , est indépendant de la température, comme supposé dans la plupart des équations d'état établies. (Yakoumis et *al.*, 1997)

II.3.1.4. Paramètres des composés purs

Pour les composés non associés tels que les n-alcanes et les n-esters, l'équation CPA possède trois paramètres des composés purs;

- a_0 le paramètre dans le terme d'énergie a ,
- b le covolume, et

- c_1 le paramètre du terme d'énergie

tandis que pour les composés associés comme les n-alcools, elle possède cinq paramètres (a_0 , b , c_1 ,

- ϵ^{AiBj} représentant l'énergie d'association et
- β^{AiBj} le volume d'association).

Dans les deux cas, les paramètres sont obtenus par régression simultanée des données expérimentales de la pression de vapeur et de la densité liquide. La fonction objective utilisée est la suivante :

$$F = \sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}}{P_i^{\text{exp}}} \right)^2 + \sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{II.60})$$

(Oliveira et *al.*, 2008 et 2011; Abolala et *al.*, 2013)

Où NP est le nombre de points, P^{exp} et P^{calc} sont les pressions de vapeur expérimentale et calculée, respectivement et ρ^{exp} et ρ^{calc} sont les densités expérimentale et calculée du liquide, respectivement.

II.3.1.5. Les règles de mélange et de combinaison

II.3.1.5.1. Le terme physique

L'extension de l'équation CPA aux mélanges nécessite des règles de mélange seulement pour les paramètres de la partie SRK. Les règles de mélange et de combinaison pour les paramètres a et b se sont les règles classiques de van der Waals d'un seul fluide (Yakoumis et *al.*, 1998 ; Folas, 2006)

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (\text{II.61})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{II.62})$$

Où a_{ij} et b_{ij} sont les constantes de l'équation pour les composés purs « i », « j » et les paramètres croisés a_{ij} et b_{ij} ($i \neq j$) sont déterminés par une règle combinée appropriée.

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{II.63})$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (\text{II.64})$$

Le coefficient d'interaction k_{ij} est le seul paramètre ajustable de l'équation d'état. Quand le système se compose seulement de composés non-associés, l'équation CPA se réduit à l'équation de SRK.

Pour les mélanges binaires avec des composés auto-associés et non-associés, le paramètre d'interaction binaire est le seul paramètre ajustable. (Oliveira et *al.*, 2009 ; Kontogeorgis et *al.*, 2008, Voutsas et *al.*, 1999).

II.3.1.5.2. Le terme associatif (mélanges d'association-croisée)

Pour des mélanges contenant plus d'un composé associé tels que les mélanges glycol, eau, les règles de combinaison pour l'énergie et le volume d'association sont également requises (Riaz et *al.*, 2013). Une description détaillée des règles de combinaison proposées pour des mélanges de deux composés associés est présentée par Derawi *al.* (2003).

Au cours des dernières années, différentes règles de combinaison ont été suggérées comme exposé dans le tableau (II.1).

Les règles de combinaison pour les paramètres d'énergie d'association, ε^{AiBj} , et le volume d'association, β^{AiBj} , sont exprimées sous la forme suivante :

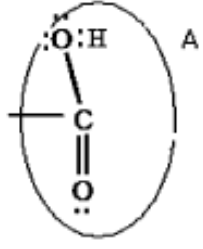
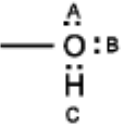
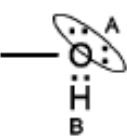
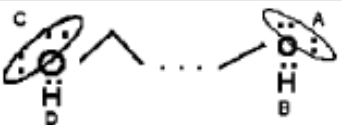
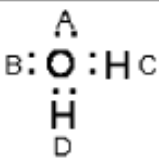
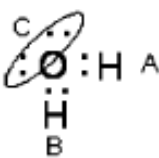
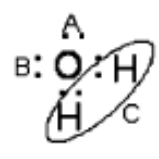
$$\varepsilon^{A_iB_j} = \frac{\varepsilon^{A_iB_i} + \varepsilon^{A_jB_j}}{2} \quad (\text{II.65})$$

$$\beta^{A_iB_j} = \sqrt{\beta^{A_iB_i} \beta^{A_jB_j}} \quad (\text{II.66})$$

Tableau II.1 : les règles de combinaison proposées pour l'énergie et le volume d'association-croisé dans le terme d'association de CPA.

Règle de combinaison(CR)	énergie d'association croisée $\varepsilon^{A_1B_2}$	volume d'association croisé $\beta^{A_1B_2}$	paramètre ajustable
CR-1	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} + \varepsilon^{A_2B_2})/2$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} \beta^{A_2B_2})^{1/2}$	k_{12}
CR-2	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} + \varepsilon^{A_2B_2})/2$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} + \beta^{A_2B_2})/2$	k_{12}
CR-3	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} \varepsilon^{A_2B_2})^{1/2}$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} \beta^{A_2B_2})^{1/2}$	k_{12}
CR-4	$\varepsilon^{A_1B_2} = (\varepsilon^{A_1B_1} \varepsilon^{A_2B_2})^{1/2}$	$\beta^{A_1B_2} = (\beta^{A_1B_1} + \beta^{A_2B_2})/2$	k_{12}
Force d'association croisée $\Delta^{A_1B_2}$			paramètre(s) ajustable(s)
Règle d'Elliott (ER)	$\Delta^{A_1B_2} = (\Delta^{A_1B_1} \Delta^{A_1B_2})^{1/2}$		k_{12}
Modification de la règle de mélange d'Elliott (MER)	$\Delta^{A_1B_2} = (\Delta^{A_1B_1} \Delta^{A_1B_2})^{1/2} (1 - e_{12})$		k_{12} et e_{12}

Tableau II.2 Les arrangements d'association dans les fluides associés (Huang S.H., 1990).

Species	Formula	Type	Site fractions (X)
Acids		1A	$X_1 = X^A$
Alcohol		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		2B	$X^A = X^B$ $X_1 = X^A X^B$
Glycols		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
Water		4C	$X^A = X^B = X^C = X^D$ $X_1 = X^A X^B X^C X^D$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$
		3B	$X^A = X^B; X^C = 2X^A - 1$ $X_1 = X^A X^B X^C$

L'équation CPA décrit correctement les équilibres liquide-liquide et vapeur-liquide-liquide pour les systèmes eau hydrocarbures (Folas et *al.*, 2007). Folas et *al.* (2005) ont appliqué l'équation CPA aux VLE, LLE, SLE des systèmes alcools-hydrocarbures et des systèmes d'association croisée tel que MEG (mono éthylène glycol)-eau et eau-méthanol. Des prédictions raisonnables et des corrélations très satisfaisantes ont été obtenues en utilisant un seul paramètre d'interaction.

Yakoumis et *al.*, (1997) ont utilisé l'équation CPA pour les équilibres liquide-vapeur des systèmes alcools/ hydrocarbures. CPA conduit à des bonnes corrélations avec des faibles paramètres d'interaction pour la partie physique.

Après dix ans d'études sur les applications de CPA, Kontogeorgis et *al.* (2006a&b) ont trouvé que cette équation a été appliquée pour l'équilibre de phases des différents systèmes y compris les alcanes, les glycols, les acides organiques, les amines, l'eau. De plus l'équation CPA a été utilisée pour la prédiction des propriétés thermodynamiques de substances industrielles importantes telles que le sulpholane, l'aniline, etc (Kontogeorgis et Folas, 2010).

L'équation CPA a été utilisée par Garrido et *al.* (2008) pour la modélisation des équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur des mélanges contenant glycol éthers et ils ont obtenu les paramètres de l'équation CPA pour ces composés.

En 2011, Motaa et *al.* (2011) ont appliqué l'équation CPA pour la modélisation de la solubilité des molécules de médicaments dans les solvants organiques.

Oliveira et *al.* (2007) ont appliqué l'équation CPA pour la prédiction de la solubilité mutuelle de l'eau dans l'hydrocarbure et l'hydrocarbure dans l'eau. Des bons résultats sont obtenus dans une large gamme de température et de pression.

II.3.2. L'équation d'état PC-SAFT

L'équation d'état PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory) a été développée par Gross et Sadowski (2001) qui ont dérivé l'expression de dispersion pour les molécules en chaînes par l'application de la théorie de perturbation de Barker-Henderson (1967a&b). L'équation d'état développée utilise donc les mêmes termes de chaîne et d'association que l'équation SAFT car le fluide de chaînes dures est conservé comme référence pour la théorie de perturbation.

PC-SAFT est une équation d'état écrite comme un développement des perturbations de l'énergie libre d'Helmholtz. Dans ce développement, chaque terme de l'énergie d'Helmholtz contribue à une interaction spécifique (Y. Chen, 2013). Ces contributions sont examinées en détail dans ce qui suit.

II.3.2.1. Le modèle moléculaire

Dans l'équation d'état PC-SAFT, les molécules sont considérées comme des chaînes formées de segments sphériques, avec une force attractive entre elles. Le potentiel de paire pour le segment de la chaîne est donné par l'expression du potentiel à puits carré suggérée par Chen et Kreglewski (1977) décrit dans la figure II.2. (Gross J. et *al.*, 2001).

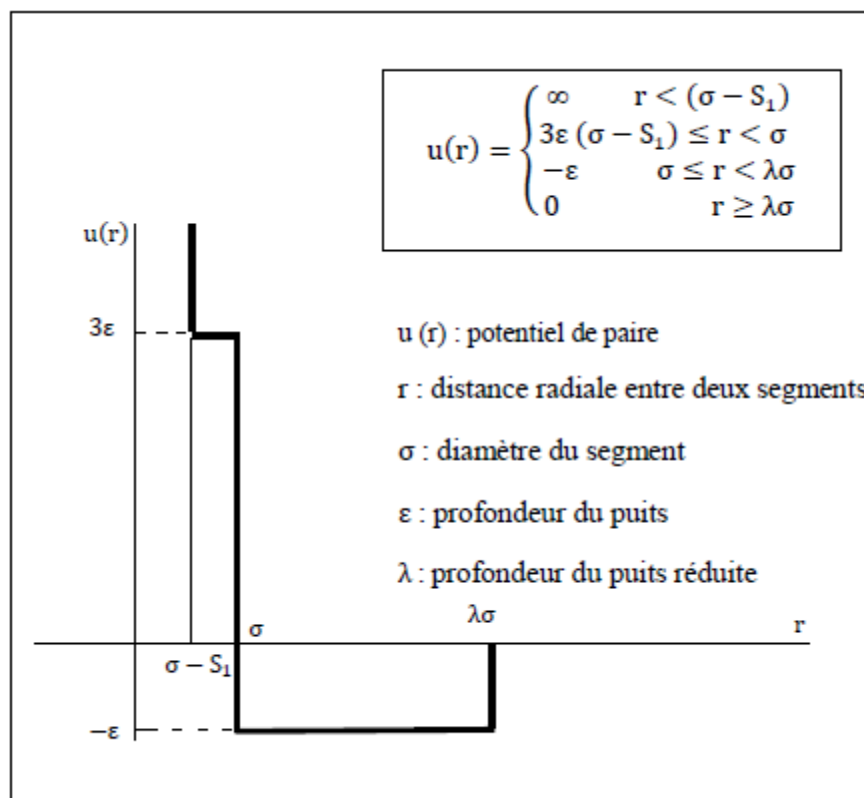


Figure II.2: Potentiel proposé par Chen et Kreglewski (1977).

II.3.2.2. Description du modèle

Dans la théorie de perturbation de Barker et Henderson (1967), un fluide de référence avec une répulsion dure et un diamètre de segment dépendant de la température $d(T)$ peut être utilisé pour décrire la répulsion soft des molécules, où :

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (\text{II.67})$$

L'équation d'état complète est donnée comme la somme des contributions de chaîne dure (hard Chain), de perturbation qui tient compte des interactions attractives (disp) et d'association (assoc) (figure II.3).

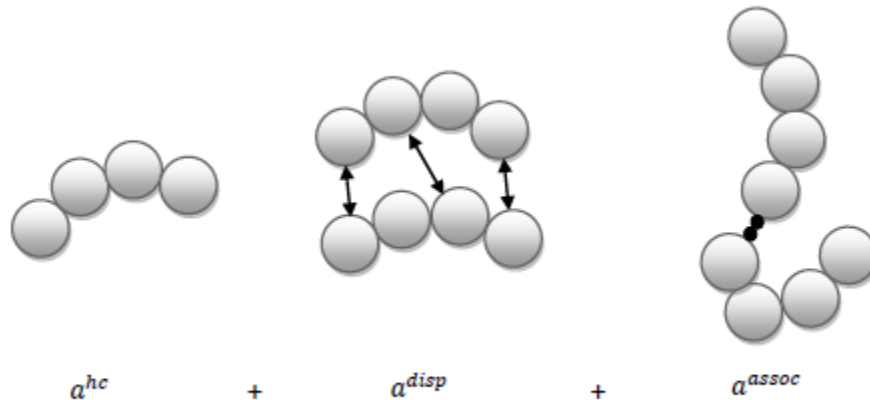


Figure II.3: Les contributions de l'énergie résiduelle d'Helmholtz.

L'expression générale de cette équation en terme de l'énergie résiduelle d'Helmholtz est donnée par :

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (\text{II.68})$$

Où $\tilde{a}^{res} = (\tilde{a}^{total} - \tilde{a}^{ideal})$, $\tilde{a} = \frac{a}{RT}$, $\tilde{a} = \frac{A}{NkT}$

II.3.2.2.1. Terme de chaîne dure

Chapman (1988, 1990) ont développé une équation d'état sur la base de la théorie de perturbation du premier ordre (TPT1) de Wertheim (1984a&b, 1986a&b) pour les chaînes de sphères dures homonucléaires composées de m segments. Donc la contribution de référence de chaîne dure est calculée par:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} + \tilde{a}^{chains} \quad (\text{II.69})$$

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_{ii}) \quad (\text{II.70})$$

Où

$\tilde{a}^{hc}$: l'énergie d'Helmholtz pour les chaines dures dépend de :

- $\tilde{a}^{hs}$: l'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dures,
- Le nombre de segments moyen dans le mélange est défini par :

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (\text{II.71})$$

- La fonction de distribution radiale g_{ii}^{hs} pour les segments dans le système de sphères dures,
- x_i : la fraction molaire de la chaîne du composé i ,
- m_i : le nombre de segments dans la chaîne, et
- σ_{ii} : le diamètre de segments du composé i .

L'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dures est donnée par :

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (\text{II.72})$$

La fonction de distribution radiale pour le fluide de sphère dure est définie par :

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{II.73})$$

Les fractions de volume partiel ζ_n sont données par la relation suivante :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (\text{II.74})$$

Où ρ est la densité moléculaire

Le diamètre de segment dépendant de la température du composé i est défini par :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\epsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (\text{II.75})$$

Où σ_i est le diamètre de segment dépendant de la température et ϵ_i/k la profondeur du potentiel.

II.3.2.2.2. Terme de dispersion

La première perturbation ajoutée au terme de référence est celle du terme dispersif $\tilde{a}^{disp}$ qui prend en compte les interactions attractives de London entre les segments. Il utilise une perturbation du 2^{ème} ordre selon la théorie de Barker et Henderson (1967 et 1976). Ces interactions ont lieu entre les dipôles instantanés.

Le terme $\tilde{a}^{disp}$ nécessite l'introduction d'un paramètre supplémentaire qui est l'énergie dispersive exprimée comme ε/k avec des unités de température. (J. Rozmus, 2012)

L'énergie résiduelle libre d'Helmholtz est donnée comme suit:

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (II.76)$$

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho \bar{m} C_1 I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (II.77)$$

Où le coefficient C1 est exprimé par :

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho} \right)^{-1} \quad (II.78)$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2} \right)^{-1} \quad (II.79)$$

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

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (II.80)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (II.81)$$

Les règles de combinaison conventionnelles de Berthelot-Lorentz sont employées pour déterminer les paramètres pour une paire de segments :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (II.82)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (II.83)$$

Les termes I1 et I2 dépendant uniquement de la densité et le nombre du segment sont :

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (II.84)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (II.85)$$

Les coefficients a_i et b_i sont donnés par :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2,i} \quad (\text{II.86})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2,i} \quad (\text{II.87})$$

Les constantes $a_{0,i}$, $a_{1,i}$, $a_{2,i}$, $b_{0,i}$, $b_{1,i}$, $b_{2,i}$ sont données dans les travaux de Gross et Sadowski (2001).

II.3.2.2.3. Terme d'association

La contribution $\tilde{a}^{assoc}$ prend en compte les interactions quasi-chimiques dues aux attractions électrostatiques très localisées, telles que les liaisons hydrogène et les transferts de charge à courte distance (donneur-accepteur). Ce terme permet de décrire la formation d'oligomères. (J. Rozmus, 2012)

L'expression de la contribution des interactions dues à l'association a été proposée par Chapman (1990) et Huang (1991). Dans ce cas, l'énergie d'Helmholtz pour le terme d'association est donnée par :

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_i x_i \sum_{A_i} \left(\ln X_{Ai} - \frac{X_{Ai}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.88})$$

Où X_{Ai} est la fraction des molécules i qui ne sont pas liées au site d'association A , défini par :

$$X_{Ai} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j}^{n \text{ sites}} X_{Bj} \Delta^{AiBj} \right)^{-1} \quad (\text{II.89})$$

Avec

$$\Delta^{AiBj} = g_{ij}^{hs}(d_{ij}) K^{AiBj} \sigma_{ij}^3 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (\text{II.90})$$

Où ε^{AiBj}/k et K^{AiBj} , sont l'énergie et le volume d'association effectif respectivement. Pour ces paramètres d'association croisés, des règles simples ont été suggérées par Wolbach J.P., 1998, tel que :

$$\varepsilon^{AiBj} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}) \quad (\text{II.91})$$

$$K^{AiBj} = \sqrt{K^{AiBi} K^{AjBj}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (\text{II.92})$$

Ce sont ces règles qui sont utilisées dans le cas de l'équation PC-SAFT. Un seul paramètre d'interaction binaire k_{ij} est utilisé pour la correction du terme dispersif.

Dans le modèle PC SAFT, cinq paramètres doivent être ajustés pour un composé associé quelconque i :

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

L'énergie d'association et le volume d'association effectif ne sont pas nécessaires pour les composés non associés. (Almasi, 2014)

II.3.3. L'équation d'état PSRK

PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) est une équation d'état prédictive utilisant la contribution de groupes, basée sur l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (\text{II.93})$$

Le paramètre attractif « a » et le covolume « b » du composé pur, exprimés à l'origine par Soave sont donnés comme suit:

$$a_i(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T_r) \quad (\text{II.94})$$

$$\alpha(T) = \left(1 + c_1(1 - T_r^{0.5})\right)^2 \quad (\text{II.95})$$

$$c_1 = 0.48 + 1.574\omega + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (\text{II.96})$$

$$b_i = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{II.97})$$

Dans le but d'améliorer le calcul des équilibres liquide-vapeur des composés polaires, le paramètre a_i du corps pur est estimé de manière légèrement différente de celle utilisée dans l'équation de Soave –Redlich- Kwong. Par conséquent, l'expression proposée par Mathias et Copeman (1983) est utilisée dans l'équation PSRK:

$$\alpha(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3\right]^2 \quad T_r < 1 \quad (\text{II.98})$$

$$\alpha(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})\right]^2 \quad T_r > 1 \quad (\text{II.99})$$

Les trois paramètres ajustables c_1 , c_2 et c_3 sont tabulés dans la banque de données D.D.B (Dortmund Data Bank) pour de nombreux composés purs.

En appliquant l'équation d'état aux mélanges, Holderbaum et Gmehling en 1991, proposent d'estimer le paramètre $a(T)$ à partir de la méthode de contribution de groupes UNIFAC (Fredenslund et al, 1975)

Enfin, les règles de mélange PSRK s'écrivent alors:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{\frac{E_0}{RT} + \sum_i x_i \ln b_i / b_i}{0,64663} \quad (\text{II.100})$$

et b:

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (\text{II.101})$$

Ce type de règles de mélange peut être utilisé avec n'importe laquelle des équations d'état cubiques.

L'équation PSRK peut être utilisée pour prédire des équilibres liquide-vapeur ou encore des solubilités de gaz à basses et hautes pressions. Ce modèle présente un bon caractère prédictif pour un large domaine de température et de pression.

II.3.4. L'équation d'état VTPR

Dix ans après l'apparition de l'équation d'état de contribution de groupes PSRK publiée par Holderbaum et Gmehling en 1991, Ahlers et Gmehling (Ahlers et al., 2001, 2002 et 2004) ont présenté l'équation d'état de contribution de groupes VTPR. (Schmid et al., 2014)

L'équation VTPR est une combinaison de l'équation de Peng-Robinson translatée en volume avec la méthode de contribution de groupes UNIFAC(Do) (Weidlich et al., 1987) en utilisant des règles de mélanges améliorées suggérées par Chen et al (Chen et al., 2002) et des paramètres d'interaction dépendant de la température:

$$P = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)} \quad (\text{II.102})$$

Le paramètre attractif a et le covolume b des composés purs peuvent être estimés directement à partir des données critiques:

$$a_i(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha(T) \quad (\text{II.103})$$

$$b_i = 0.0778 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (\text{II.104})$$

La dépendance de la température du paramètre d'attraction est prise en compte à l'aide d'une fonction $\alpha(T)$ proposée par Twu et *al.* (Twu et *al.*, 1991)

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{NM})] \quad (\text{II.105})$$

Les valeurs de N , M et L des composés purs sont obtenues par régression des données expérimentales de pression de vapeur.

Pour chaque composé, le paramètre de translation c_i proposé par Peneloux et *al.* (Peneloux et *al.*, 1982) correspondrait à la différence entre les densités expérimentale et calculée à la température réduite $T_r = 0,70$. (Janisch et *al.*, 2007)

$$c_i = v_{l,\text{exp}} - v_{l,\text{cal}} \quad (\text{II.106})$$

Comme il peut être estimé à partir de la correction suivante, (R. Privat, 2008):

$$c_i = \frac{RT_c}{P_c} (0.1154 - 0.4406 z_{RA}) \quad (\text{II.107})$$

Où z_{RA} le facteur de compressibilité de Racket.

La méthode de translation de volume permet d'améliorer la densité liquide tout en ayant une incidence négligeable sur celle de la phase vapeur.

Pour la description des mélanges, une règle de mélange linéaire est appliquée pour le paramètre c .

$$c = \sum_i x_i c_i \quad (\text{II.108})$$

Le paramètre a est calculé par la nouvelle règle de mélange qui tient en compte de la partie résiduelle du modèle UNIFAC (Do):

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^A}{A_{VTPR}} \quad (\text{II.109})$$

Avec : $A_{VTPR} = -0.53087$

Le paramètre b est calculé par une règle de mélange quadratique (II.62) avec un exposant $3/4$ pour le paramètre croisé b_{ij} . (Janisch et *al*, 2007)

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (\text{II.62})$$

Le paramètre croisé est:

$$b_{ij}^{3/4} = \frac{b_i^{3/4} + b_j^{3/4}}{2} \quad (\text{II.110})$$

(Schmid et *al.*, 2010 et 2014).

Références bibliographiques

Abolala, M.; Varaminian, F. Modeling the Solubility of Light Reservoir Components, HCFCs and HFCs in Water Using the CPA and sPC-SAFT equations of State. *Journal of Molecular liquids*. **2013**, 187, 359-367.

Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for The Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.

Ahlers, J.; Gmehling, J. Development of a universal group contribution equation of state I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 191, 177-188.

Ahlers, J.; Gmehling, J. Development of a Universal Group Contribution Equation of State II. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Asymmetric Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002a**, 41, 3489-3498.

Ahlers, J.; Gmehling, J. Development of a Universal Group Contribution Equation of State III. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria, Excess Enthalpies, and Activity Coefficients at Infinite Dilution with the VTPR Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002b**, 41, 5890-5899.

Ahlers, J.; Yamaguchi, T.; Gmehling, J. Development of a Universal Group Contribution Equation of State. V. Prediction of the Solubility of High-Boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng-Robinson. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6569.

Almasi, M. Evaluation of Thermodynamic Properties of Fluid Mixtures by PC-SAFT Model. *Thermochimica Acta*. **2014**, 591, 75-80.

Archane, A. Etude de L'Absorption des Gaz Acides dans des Solvants Mixtes, Développement d'une Approche Expérimentale Originale et Modélisation des Données par une Equation d'Etat d'Electrolytes, Thèse de Doctorat, *Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris*, **2009**.

Barker, J.A.; Henderson, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential. *J. Chem. Phys.* **1967a**, 47, 2856-2861.

Références bibliographiques

- Barker, J. A., Henderson D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II: A Successful Theory of Liquids. *J. Chem. Phys.* **1967b**, 47, 4714-4721.
- Barker, J.A.; Henderson , D. What is "Liquid"? Understanding the States of Matter. *Rev. Mod. Phys.* **1976**, 48, 587-671.
- Belkadi., A. Modélisation de La Matière avec L'équation SAFT pour La Prédiction des Propriétés Thermodynamiques des Fluides Complexes à Travers Simulis Thermodynamics, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, *Institut National Polytechnique de Toulouse*, **2008**.
- Chapman W. G., Gubbins K. E., Joslin C. G. Gray C. G. Theory and simulation of associate liquid mixtures, *Fluid Phase Equilib.* **1986**, 29, 337-346.
- Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites. *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1057-1079.
- Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29(8), 1709-1721.
- Chen, J.; Fischer, K.; Gmehling, J. Modification of PSRK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, 200,411.
- Chen, S. S.; Kreglewski, A. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids: I. Pure Fluids, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1048.
- Chen , Y. Application de l'Equation PC-SAFT à la Capture du dioxyde de Carbone et à la Désulfuration des Essences, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, **2013**.
- Coulier, Y. Etude Thermodynamique de Solutions Aqueuses d'Amines Démixantes pour Le Captage du Dioxyde de Carbone. Thèse de Doctorat, *Université de Blaise Pascal, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales*, **2011**.

Références bibliographiques

Derawi, S. O.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.. Extension of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Glycol-Water Cross-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1470-1477.

Dymond, J. H.; Smith, E. B. The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures- A Critical Compilation; *Clarendon Press*: Oxford, **1980**.

Flory, P.J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51-61.

Folas, G. K.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L. ; Stendy, E. H.; Kontogeorgis, G. M.. Recent Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Industrially Important Systems. *Fluid Phase Equilibria.* **2005**, 6, 121-126.

Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stendy, E. H. Application of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Mixtures with Polar Chemicals and High Pressures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006a**, 45, 1516-1526.

Folas, G.K.; Kontogeorgis, G.M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H. Application of the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State to Complex Mixtures with Aromatic Hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006b**, 45, 1527-1538.

Folas, G.K. Modeling of Complex Mixtures Containing Hydrogen Bonding Molecules, Technical University of Denmark Department of Chemical Engineering, **2006**.

Folas, G. K., Froyna, E. W., Lovland, J., Kontogeorgis, G. M., Solbraan E. Data and Prediction of Water Content of High Pressure Nitrogen. Methane and Natural Gas. *Fluid Phase Equilibria*, **2007**, 252, 162-174.

Fredenslund, A., Jones, R.L., Prausnitz, J.M.Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in NonIdeal Liquid Mixtures. *AIChE Journal.* **1975**, 21, 1086-1098.

Garrido,N.M. ;Folas, G.K.; Kontogeorgis, G.M. Modelling of Phase Equilibria of Glycol Ethers Mixtures using an Association Model. *Fluid Phase Equilibria.* **2008**, 273, 11-20.

Références bibliographiques

Gmehling, J.; Li, J.; Schiller, M. A modified UNIFAC model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 178-193.

Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1244-1260.

Guggenheim, E.A. *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, **1952**.

Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A Generalized Method for Predicting Second virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, 14, 209-216.

Holderbaum, T.; Gmehling, J. PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC. *Fluid Phase Equilibria*. **1991**, 70, 251-265.

Huang, S.H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 2284-2294.

Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1994-2005.

Inchekel, R. Développement d'une Equation d'Etat Applicable aux Systèmes d'Electrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures. Thèse de doctorat, *Ecole des mines de Paris*, **2008**.

Janisch, J.; Raabe, G.; Kohler, J. Vapor-Liquid Equilibria and Saturated Liquid Densities in Binary Mixtures of Nitrogen, Methane, and Ethane and Their Correlation Using the VTPR and PSRK GCEOS. *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, 52, 1897-1903.

Kammerlingh Onnes, H. Expression of the Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series", *Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*, **1901**, 71, 3-25.

Kammerlingh Onnes, H. Expression of The Equation of State of Gases and Liquids by Means of Series", *Proceedings of the Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen*, **1902**, 4, 125-147.

Références bibliographiques

Kontogeorgis, G.M. ; Voutsas, E. C. ; Yakoumis, L. V.; Tassios, D. P. An Equation of State for Associating Fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4310-4318.

Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Folas, G. K.; Derawi, S.; Solms, N. V.; Stendy, E. H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 1. Pure Compounds and Self-Associating Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006a**, 45, 4855-4868.

Kontogeorgis, G.M. ; Michelsen, M. L.; Folas, G.K.; Derawi, S.; von Solms, N.; Stenby, E. H. Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006b**, 45, 4869-4878.

Kontogeorgis, G.M.; Folas, G.K.; Muro-Suñé N.; Roca Leon, F.; Michelsen, M. L. Phenomena in Association Theories with Applications to Oil & Gas and Chemical Industries. *OGST - Revue de l'IFP*. **2008**, 63, 305–319.

Kontogeorgis, G.M.; Folas, G.K. Thermodynamic Models for Industrial Applications from Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories, Wiley , **2010**.

Mahmoudjanloo, H. ; Izadpanah, A. ; Osfouri, S.; Mohammadi, A. H. Modeling Liquid–Liquid and Vapor–Liquid Equilibria for the Hydrocarbon +N- formylmorpholine system using the CPA Equation of State. *Chemical Engineering Science*. **2013**, 98,152–159.

Margules, M. Akad. Wiss. Wien, *Math. Naturwiss.* **1895**, 104, 1243.

Mathias, P. M.; Copeman, T .W. Extension of the Peng-Robinson Equation of State to Complex Mixtures : Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria*. **1983**, 13- 91.

Mokraoui, S. Mesures et Modélisation des Solubilités Mutuelles dans les Systèmes Aqueux Hydrocarbures-Alcanomines. Thèse de Doctorat, Collège Doctoral Mines Paris, **2006**.

Motaa, F.L.; Queimada, A.J.; Pinhob, S. P.; Macedoa, E. A. Solubility of Drug-like Molecules in Pure Organic Solvents with the CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. **2011**, 303, 62–70.

Références bibliographiques

Oliveira, M.B.; Queimada, A.J.; Coutinho, J. A. P. Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water with the CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. **2007**, 258, 58–66.

Oliveira, M.B.; Varanda, F.R.; Marrucho, I.M.; Queimada, A.J.; Coutinho, J. A. P. Prediction of Water Solubility in Biodiesel with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 4278–4285.

Oliveira, M.B.; Teles, A.R.R.; Queimada, A.J.; Coutinho, J.A.P. Phase Equilibria of Glycerol Containing Systems and Their Description with The Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. **2009**, 280, 22–29.

Oliveira, M.B.; Queimada, A.J.; Kontogeorgis, G.M.; Coutinho, J. A. P. Evaluation of The CO₂ Behavior in Binary Mixtures with Alkanes, Alcohols, Acids and Esters using The Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *J. of Supercritical Fluids*. **2011**, 55, 876–892.

Peneloux, A.; Rauzy, E.; Freze, R. A Consistent Correction For Redlich - Kwong - Soave Volumes. *Fluid Phase Equilib.* **1982**, 8, 7.

Privat, R. Développement du modèle PPR78 pour décrire, comprendre et prédire les diagrammes de phases hautes et basses pressions des systèmes binaires et des fluides pétroliers, thèse de doctorat en Génie des Procédés et des produits, *Institut National Polytechnique de Lorraine*, **2008**.

Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, 14, 135-144.

Riaz, M. ; Yussuf, M. A.; Kontogeorgis, G. M.; Stenby, E. H. Distribution of MEG and Methanol in Well-Defined Hydrocarbon and Water Systems: Experimental Measurement and Modeling using The CPA EQS. *Fluid Phase Equilibria*. **2013**, 337, 298-310.

Rozmus, J. Equation d'Etat Electrolyte Prédictive pour Le Captage du CO₂. Thèse de Doctorat, *Université de Pierre et Marie Curie*, **2012**.

Références bibliographiques

Scatchard, G., and G. M. Wilson. Vapor-Liquid Equilibrium. XIII. The System Water-Butyl Glycol from 5 to 65°. *J. Amer. Chem. Soc.* **1964**, 86, 133.

Schmid, B.; Gmehling, J. From van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state. *J. of Supercritical Fluids*. **2010**, 55, 438- 447.

Schmid, B.; Schedemann, A.; Gmehling, J. Extension of the VTPR Group Contribution Equation of State: Group Interaction Parameters for Additional 192 Group Combinations and Typical Results. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 3393- 3405.

Soave G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 4-1197.

Thiesen, M. Untersuchungen über die Zustandsgleichung", *Annalen der Physik*, **1885**, 24, 467-492.

Tsonopoulos, C. An Empirical Correlation of Second virial Coefficients. *AIChE J.* **1974**, 20, 263–272.

Tsonopoulos, C. Second virial Coefficients of Polar Haloalkanes. *AIChE J.* **1975**, 21, 827–829.

Twu, C. H.; Bluck, D.; Cunningham, J. R.; Coon, J. E. A Cubic Equation of State with a New Alpha Function and a New Mixing Rule. *Fluid Phase Equilib.* **1991**, 69, 33.

Ursell, H. D. The Evaluation of Gibbs' Phase-Integral for Imperfect Gases", *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **1927**, 23, 685-697.

Voutsas, E. C.; Kontogeorgis, G. M.; Yakoumis, I. V.; Tassios, D. P. Prediction of Phase Equilibria in Water/Alcohol/Alkane Systems. *Fluid Phase Equilibria*. **1999**, 158-160, 151-163.

Weidlich, U.; Gmehling, J. A Modified UNIFAC Model: 1. Prediction of VLE, H^E , and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, 26, 1372 - 1381.

Références bibliographiques

Wertheim M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces: I. Statistical Thermodynamics, *J. Stat. Phys.* **1984a**, 35, 19-34.

Wertheim M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces: II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations, *J. Stat. Phys.* **1984b**, 35, 35- 47.

Wertheim M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces: III. Multiple Attraction Sites, *J. Stat. Phys.* **1986a**, 42, 459-476.

Wertheim M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces: IV. Equilibrium Polymerization, *J. Stat. Phys.* **1986b**, 42, 477-492.

Wilson, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for The Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127- 130.

Wohl, K. “Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems”, *Chem. Eng. Progress*, **1953**, 49, 218-219.

Wohl, K. “Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems”, *Chem. Eng. Progress*, **1953**, 49, 218-219.

Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. Using Molecular Orbital Calculations to Describe the Phase Behavior of Gross-Associating Mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2917.

Yakoumis, I.V.; Kontogeorgis, G.M.; Voutsas, E.C. and Tassios, D.P. Vapor-Liquid Equilibria for Alcohol-hydrocarbon Systems Using the CPA Equation of State. *Fluid.Phase.Equilibria.* **1997**, 130, 31-47.

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

Chapitre III

Technique Expérimentale

C*e chapitre présente la technique expérimentale permettant d'effectuer des mesures des équilibres "liquide-vapeur" (ELV) des systèmes binaires et ternaires .*

III.1. Dispositif expérimental

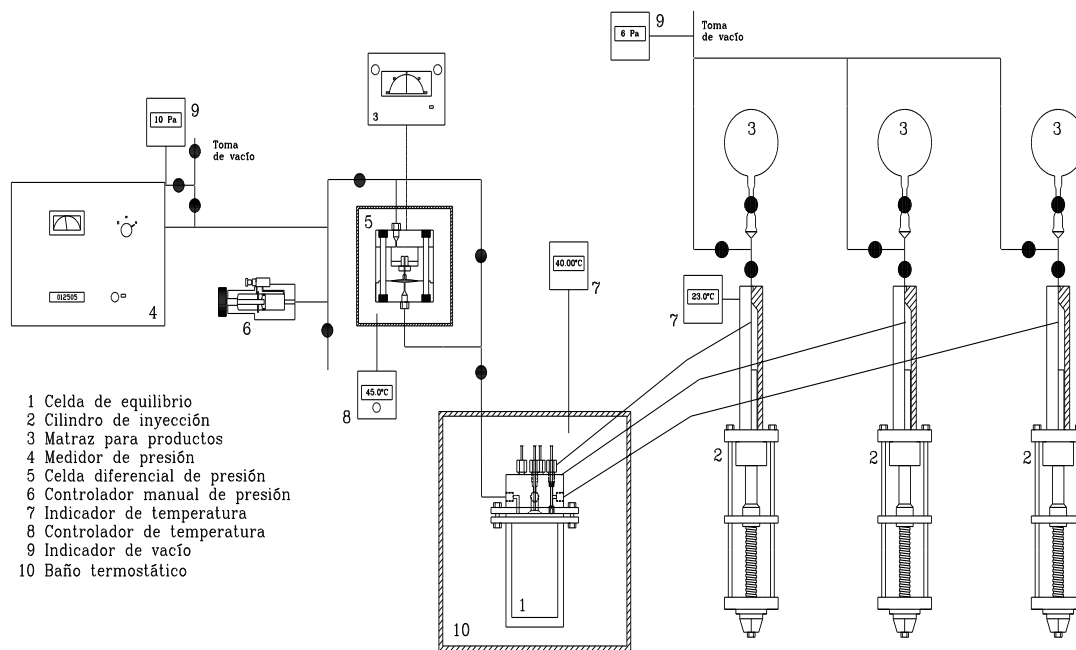
Dans le présent travail, la technique utilisée pour la détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur est basée sur une méthode statique de mesure isotherme de pression totale. Le dispositif expérimental a été construit selon la conception originale de Van Ness et ses collaborateurs (Gibbs et al. (1972) et DiElsi et al. (1978)).

III.1.1. Description de la technique d'utilisation de l'appareil

L'appareil de mesure est une technique de très haute précision. L'équipement utilisé est étalonné (calibré) périodiquement, en assurant l'estimation des mesures aux normes internationales. Le schéma général des éléments de l'appareil est illustré dans la figure III.1.

La description des différents éléments de l'appareil a été effectuée en les rassemblant dans des sous systèmes qui peuvent se diviser comme suit :

- Cellule d'équilibre.
- Système d'injection.
- Système de mesure de la pression.
- Système de mesure et contrôle de la température.
- Système de vide



- 1 Cellule d'équilibre
- 2 Cylindre d'injection
- 3 Ballon
- 4 Capteur de pression
- 5 Cellule différentielle de la pression
- 6 Contrôleur manuel de la pression
- 7 Indicateur de la température
- 8 Contrôleur de la température
- 9 Indicateur de vide
- 10 Bain thermo staté

Figure III.1: schéma de l'appareil de mesure d'équilibre liquide – vapeur.

III.1.2. Cellule d'équilibre

La cellule d'équilibre se compose d'une cuve en acier inoxydable d'une capacité de 180 ml, avec un agitateur magnétique situé à l'intérieur, qui se déplace sous l'action d'une turbine située à l'extérieur de la cellule et conduite par l'air comprimé. Le couvercle est fixe, et un joint en téflon assure l'étanchéité permettant le démontage de la cellule.

Le couvercle porte trois robinets à aiguille qui permettent l'entrée des produits à l'aide d'un système d'injection, une vanne de plateau qui relie la cellule avec le système de vide et permet l'évacuation de celui-ci, et un orifice qui relie la cellule avec le système de mesure de pression.

III.1.3. Système d'injection.

La préparation du mélange est effectuée dans la cellule de mesure en utilisant les cylindres de déplacement positif (d'injection) qui assurent l'introduction des différents volumes de produits dans la cellule. L'appareil se compose de trois cylindres de marque Ruska, modèle 2200-801, de capacités de 100 ml et gradués à des intervalles de 0,01 ml.

Les produits, préalablement dégazés, sont placés dans des ballons de 1000 ml reliés au cylindre par un système de vanne qui permet le remplissage de chacun d'entre eux. Pour procéder au remplissage, les cylindres doivent être évacués à l'avance de tous les gaz à travers le système de vide. Ces cylindres sont raccordés au système de vide supérieur; Le niveau de vide réalisé est d'environ 0,5-0,6 Pa.

Une fois les cylindres sont remplis, la pression à l'intérieur d'eux est ajustée à l'aide d'une clé dynamométrique, de sorte que la pression à l'intérieur du cylindre est la même du début jusqu'à la fin de chacune des charges successives. Le volume injecté est déterminé par différence.

Pour permettre le remplissage de la cellule, les cylindres sont reliés par un conduit de vannes à aiguille installé au sommet de la cellule. L'ouverture du clapet permet le passage du produit à la cellule.

Les cylindres d'injection sont régulièrement étalonnés au niveau du laboratoire. L'eau est utilisée comme fluide d'étalonnage.

La détermination de la masse du produit injecté dans la cellule nécessite la connaissance du volume et de la densité de celui-ci. La température du cylindre est mesurée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine Pt100. Les cylindres ne sont pas thermostatés, mais ayant une grande inertie thermique, ils ne sont pas affectés par les changements rapides de la température dans le laboratoire. Les variations de la température ambiante sont amorties par climatisation permanente 24 heures par jour dans le laboratoire.

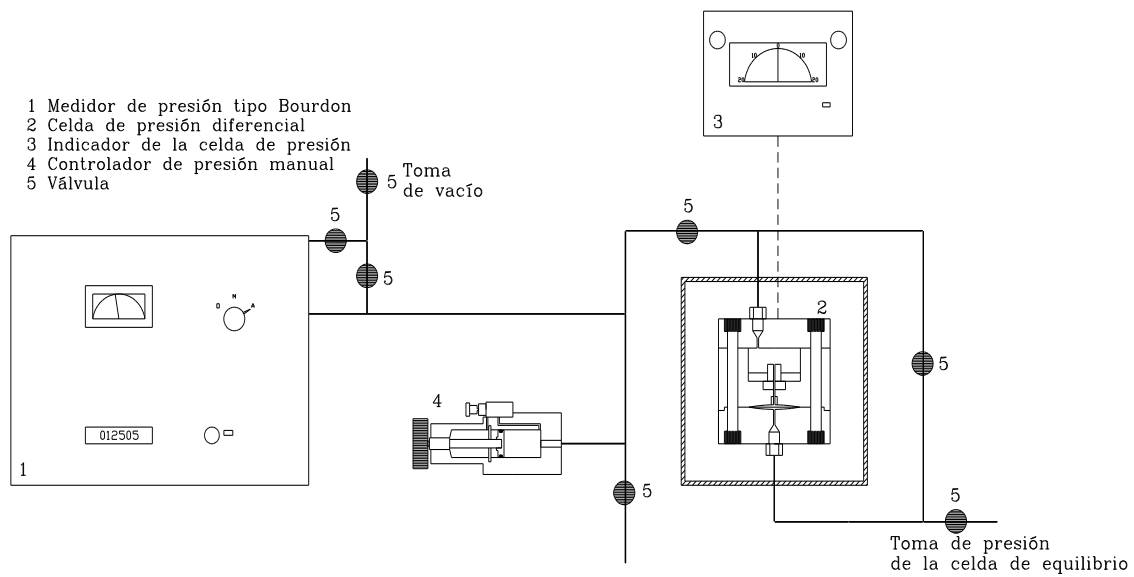
III.1.4. Système de mesure de la pression.

La mesure de la pression totale dans la cellule se fait indirectement pour éviter tout contact des produits avec le capteur de pression différentielle utilisé type Bourdon. Le capteur est isolé de la cellule de mesure à travers une cellule de pression différentielle. L'ensemble des capteurs du système de détermination de la pression est montré dans la Figure III.2

Pour réaliser la mesure, la vanne qui relie la cellule d'équilibre avec la cellule de la pression différentielle doit être ouverte, la pression se compense de l'autre côté de la cellule par l'introduction d'air jusqu'à l'équilibre de la cellule de pression différentielle. Un indicateur détecte la position de la membrane dans la cellule indiquant le point où la membrane est équilibrée. Le réglage final de l'équilibre de la pression de l'air dans le compartiment de la cellule de pression différentielle avec la pression de vapeur dans l'autre compartiment est fait en utilisant un contrôleur de pression manuel.

L'un des problèmes qui se produit dans le système de mesure de pression est la condensation de la vapeur de mélange à travers la jonction de la cellule d'équilibre avec la cellule de pression différentielle, puisque dans le bain thermostaté il n'y a que la cellule d'équilibre; Le reste des éléments ayant besoin d'un nouveau système de contrôle de la température.

Le contrôle de la température du conduit et de la cellule de pression différentielle est réalisé par des bandes minces à chauffage de manière à couvrir intégralement tous les éléments, afin qu'il n'y ait pas des points froids qui entraînent la condensation de la vapeur (la température dans les bandes de chauffage doit être supérieure à la température de la cellule de mesure). La température maximale de fonctionnement de la cellule de pression différentielle est d'environ 55 °C. A partir de cette température, le zéro du capteur de pression différentielle diminue facilement. La température des bandes est réglée par l'utilisation d'une sonde en Pt100 et un contrôleur de température, la régulation est autonome dans le conduit et dans la cellule.



1	Capteur de la pression type Bourdon
2	Cellule de la pression différentielle
3	Indicateur de la cellule de pression
4	Contrôleur manuelle de la pression
5	Vanne

Figure III.2 : Schéma de système de mesure de pression

Capteur de pression

La mesure de pression est effectuée en utilisant un capteur de pression différentiel type Bourdon. Le capteur de pression de référence est connecté au système de vide afin que l'appareil puisse mesurer la pression absolue. Le dispositif se compose de deux parties principales : la capsule de Bourdon et le capteur optique de lecture de photodétecteurs en silicium permettant l'élimination toute forme d'inertie ou de friction. La capsule est thermostatée à 49 °C pour éviter l'influence des variations de température.

Le tube de Bourdon en quartz (matériau offrant des avantages considérables) est le matériau élastique le plus parfait (sans hystérésis ou fatigue mécanique), il est résistant à la corrosion, et possède un coefficient de dilatation thermique très faible et une réponse rapide par rapport aux étalonnages primaires de pression.

Le capteur de pression différentielle est de marque Texas Instruments, modèle PPG 149 et la capsule Bourdon en quartz type 801 possède les caractéristiques suivantes :

Intervalle de mesure	1-125 kPa.
Résolution	1 Pa.
Répétabilité mécanique	0.0005% fond d'échelle.
Incertitude due au control de T de la capsule	0.0065% lecture

La calibration du capteur est réalisée à l'aide d'un étalonnage primaire, une balance pneumatique de poids morts. Les constantes du piston du cylindre et les masses sont conformes aux normes internationales fournies par le National Institute of Standards and Technology, NIST. La meilleure précision de la lecture est de 0,0035% ou de 0,7 Pa.

Pour utiliser le capteur de pression différentielle type Bourdon comme capteur de pression absolue, il est nécessaire de connecter un instrument de lecture de la pression de référence.

Pour cela, un capteur de vide de type Pirani, a été installé (de marque Balzers modèle TPR 010 avec un indicateur de modèle TPG 300). Ses caractéristiques sont les suivantes :

Intervalle de mesure	200- 0,1 kPa.
Reproductibilité	$\pm 2,5\%$ de lecture.
Erreur absolue de la mesure	$\pm 20\%$ de lecture.

Cellule de pression différentielle et l'indicateur de zéro

La cellule de pression différentielle est un capteur de pression qui est un élément à membrane, détecteur de pression, associée à un transducteur de pression. Le transducteur de pression est constitué d'un circuit magnétique, de sorte que la déformation de la membrane varie l'inductance du circuit. La cellule de pression différentielle n'est pas utilisée comme un capteur, mais sépare la cellule d'équilibre du capteur type Bourdon, de sorte que son rôle est d'indiquer que la pression dans les deux compartiments est la même. L'équilibre de la pression entre les vapeurs de la cellule et celles du compartiment de compensation est détecté par le capteur de pression et l'indicateur de zéro.

La cellule de pression différentielle est de marque Ruska, modèle 2413 -705 et l'indicateur de pression différentielle est de la marque Ruska, modèle 2416-711.

Contrôleur manuel de la pression

Pour équilibrer les pressions des deux compartiments de la cellule de pression différentielle, on utilise un contrôleur manuel de la pression de volume variable. Le contrôleur est formé d'un ensemble piston-cylindre. La pression maximale des opérations est de 7 MPa, avec un ajustement de la pression d'une précision égale à 1.75 Pa. Le contrôleur de pression est de la marque Ruska, modèle 3893 – 801.

III.1.5. Système de contrôle et mesure de la température

La cellule d'équilibre est placée dans un bain thermostaté de haute stabilité. La température du bain est contrôlée et surveillée en utilisant un contrôleur qui permet de fixer le point de réglage avec une grande précision et un thermomètre à sonde de résistance en platine Pt100.

Le bain d'eau est de la marque de Hart Scientific, modèle 6020. Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

Volume du fluide de travail	25 L
L'intervalle de température	20-200 ° C
Stabilité avec l'eau comme fluide à 25 ° C	$\pm 0,0005$ ° C
Stabilité avec l'eau comme fluide à 60 ° C	$\pm 0,001$ ° C
Gradients de température	$\pm 0,01$ ° C max.

III.1.6. Système de vide

La mesure de l'équilibre liquide-vapeur des mélanges à deux ou plusieurs constituants nécessite une connaissance précise de la composition du mélange. La présence d'autres composés dans l'appareil ou de gaz non condensables tels que l'air modifient les valeurs de la pression de vapeur et contaminent le mélange. Cela nécessite l'installation d'une source de vide pour évacuer l'appareil jusqu'à atteindre 0,5-0,6 Pa avant le remplissage des cylindres et de la cellule d'équilibre.

La seconde raison pour laquelle nous avons besoin d'une source de vide est la nécessité d'une pression de référence suffisamment petite (≤ 1 Pa) pour la mesure des pressions absolues avec le capteur de pression différentielle type Bourdon.

Enfin, les produits doivent être purs et bien dégazés. Le dégazage se fait par une rectification à vide, avec un reflux total, afin que les gaz soient condensés dans la tête de la colonne, d'où ils sont évacués par le système de vide.

Le montage de vide dispose de deux pompes rotatives, avec les caractéristiques suivantes :

- Pompe de vide rotative double niveau, de marque Balzers modèle DUO 004 B. dont le débit volumétrique nominal est de 4,6 m³/h, et la pression finale égale à 0.01 Pa.
- Pompe à vide rotative de double niveau de marque Edwards, modèle E2M5, avec un débit volumétrique nominal 5.6 m³/h et une pression finale de 0.025 Pa.

Les pompes peuvent être utilisés indifféremment, bien que, la pompe Balzers soit utilisée pour évacuer le système et à générer la pression de référence, tandis que la pompe Edwards est utilisée pour le dégazage des produits.

III.1.7. Processus de dégazage des composés

Parmi les sources possibles d'erreur de la méthode de mesure utilisée, il y a celles dues au dégazage incomplet des composés liquides. Il n'existe pas une méthode d'essai générale d'un dégazage complet.

La méthode de dégazage consiste en une rectification à vide avec un reflux total, de sorte qu'il y ait un enrichissement en substances volatiles dans la tête de la colonne, évacuée par la ligne de vide. La méthode est basée sur celle proposée par Van Ness et al. (1978) avec quelques modifications.

Le montage de dégazage utilisé dans cette thèse est montré dans la Figure III.3, composé de trois éléments principaux: un ballon, une colonne remplie et un condenseur. Le ballon de 1000 ml est relié à la colonne par une union avec le joint.

Le mélange à dégazer est introduit dans le ballon relié à la colonne. Le ballon est situé dans un bain à ultrasons. L'utilisation des ultrasons favorise le dégazage rapide des liquides, il n'y a pas une durée bien déterminée de dégazage, mais on a constaté que 24 heures est suffisante pour les composés chimiques les plus communs. Le bain à ultrasons est de la marque Branson, modèle DTH-3210. Il possède une fréquence ultrasonique de 47 kHz et une puissance de 130 W.

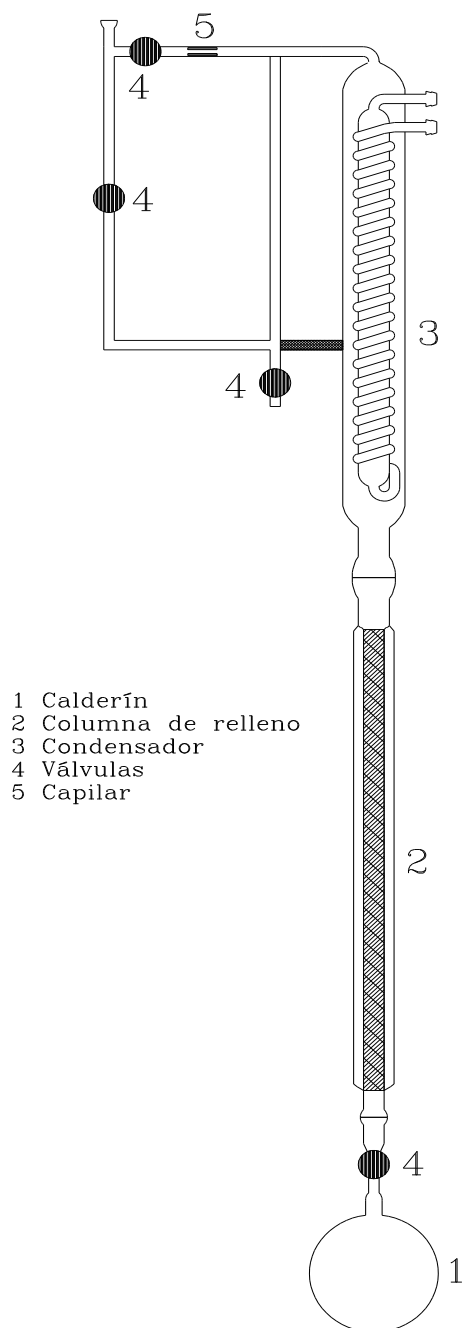


Figure III.3 : Montage de dégazage du composé liquide

III.2. Description des expériences

Les données expérimentales nécessaires pour la détermination de l'équilibre liquide- vapeur des mélanges à plusieurs constituants sont les masses des substances introduites dans la cellule d'équilibre, la température et la pression totale de la cellule.

Les liquides dégazés sont placés dans des ballons ensuite ils sont introduits dans des cylindres à déplacement positif. Les volumes des produits qui seront injectés dans la cellule sont calculés en tenant compte de la composition de la phase liquide qu'on veut l'atteindre.

La mesure du volume injecté est calculée par la différence entre le volume initial et final de charge, après avoir ajusté la pression à l'intérieur du cylindre à la valeur initiale par une clé dynamométrique.

Pour les systèmes binaires, l'équilibre est déterminé par la mesure de deux lignes de dilution ou deux branches, la première commence par le premier composé pur, ($x_1 = 1$) et auquel on ajoute le second composé x_2 avec un pas de 0,05. ($x_2 = 0,05$ à 0,6).

La seconde commence avec le deuxième composé pur, ($x_2 = 1$) auquel on ajoute le premier composé x_1 avec un pas de 0,05. ($x_1 = 0,05$ à 0,6).

Un certain nombre de points expérimentaux est répété dans chaque branche pour avoir une idée sur la bonne qualité de mesure. Chaque branche est donc constituée de 13 points, et le système binaire nécessite de faire 26 points. Le volume final du liquide dans la cellule pour la composition $x_i = 0,6$ est de 120 ml.

Pour un système ternaire, l'équilibre est déterminé par la mesure de six lignes de dilution ou six branches. Une branche commence avec un binaire formé de ($x_1 = 0,7$ et $x_2 = 0,3$) et le troisième composé est ajouté avec un pas de 0,05. De la composition $x_k = 0,025, 0,05, 0,10$ jusqu'à une composition finale de 0,5. Le volume final du liquide dans la cellule pour la composition $x_k = 0,5$ du troisième composé est de 120 ml.

Chaque branche du système ternaire nécessite 13 points expérimentaux: il s'agit du composé pur initial, le binaire de départ et 11 points correspondant aux compositions du troisième composé mentionnés précédemment.

Les points expérimentaux mesurés dans un système ternaire sont au total 78, et ils sont représentés dans le diagramme triangulaire de la figure III.4.

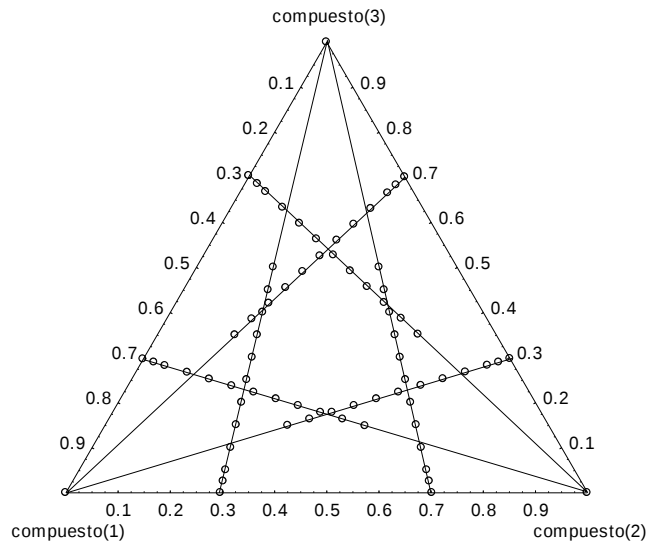


Figure III.4: Diagramme triangulaire des compositions du mélange injecté pour un système ternaire. (-) lignes de dilution, (°) points mesurés expérimentalement.

Références bibliographiques

Belabbaci, A. Etude des Equilibres Liquide-Vapeur des Mélanges Amines-Eau et Alcools-Hydrocarbures: Mesure et Pression. Thèse de Doctorat, *Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen*, **2012**.

DiElsi, D. P.; Patel, R. B.; Abbott, M. M.; Van Ness, H. C. Excess Thermodynamic Functions for Ternary Systems: 3. Total Pressure Data and G^E for Acetone-Acetonitrile-Methyl Acetate at 50 °C. *J. Chem. Eng. Data*. **1978**, 23, 242-245.

Gibbs, R. E.; Van Ness, H. C. Vapor-Liquid Equilibria from Total Pressure Measurements. A New Apparatus. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1972**, 11, 410-413.

Van Ness, H. C.; Abbott, M. M. A Procedure for Rapid Degassing of Liquid. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1978**, 17, 66-67.

Chapitre IV

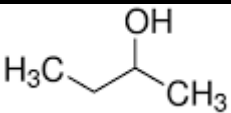
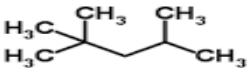
Résultats Expérimentaux et Modélisation

Dans ce chapitre, nous présentons les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur mesurées à l'aide de l'appareil statique et les résultats de la modélisation obtenus par l'application des modèles de coefficients d'activité et les équations d'état.

IV.1. Les produits utilisés

Les produits chimiques utilisés dans le cadre de ce travail sont regroupés dans le tableau IV.1

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

Produit	Structure	Pureté	CAS #	Provenance
1-butanol		>0,995	71-36-3	Fluka Chemie AG
2-butanol		>0,995	78-92-2	Fluka Chemie AG
1-hexène		>0,960	592-41-6	Fluka Chemie AG
2, 2, 4-triméthylpentane		>0.997	540-84-1	Sigma- Aldrich

Résultats expérimentaux et modélisation

Afin de vérifier si les corps purs étudiés ont été bien dégazés, nous avons comparé les pressions de vapeur des composés mesurées à celles rapportées dans la littérature comme le montre le Tableau IV.2

Tableau IV. 2: Comparaison à $T = 313,15 \text{ K}^a$, entre les pressions de vapeur des composés purs mesurées dans ce travail P_i^{sat} (exp) et celles rapportées dans la littérature P_i^{sat} (lit).

Composés	1-Butanol (i = 1)	2-Butanol (i = 2)	2,2,4-Triméthylpentane (i = 3)	1-Hexène (i = 4)
P_i^{sat} (exp)/kPa ^b	2,483	6,045	12,947	44,978
P_i^{sat} (lit) /kPa	2,516 ^c	6,046 ^j	12,973 ^o	44,954 ^o
	2,464 ^d	6,048 ^k	12,980 ^p	45,050 ^s
	2,550 ^e	6,055 ^l	12,959 ^q	45,030 ^p
	2,367 ^f	6,058 ^m	12,960 ^r	44,979 ^t
	2,39 ^g	6,017 ⁿ	12,966 ^s	44,962 ^u
	2,308 ^h			
	2,496 ⁱ			

^a $u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$.

^b $u(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.

^c Rapportée par Oracz, et al., 1987.

^d Calculée selon Brown et Smith., 1959.

^e Calculée selon Geiseler et al., 1973.

^f Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés dans TRC-Thermodynamic Tables – Non Hydrocarbons., 1973.

^g Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Hiaki et al., 1998.

^h Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Hauschlld et al., 1987.

ⁱ Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Kemme et al., 1969.

^j Rapportée par Garriga et al., 2001.

^k Rapportée par Garriga et al., 1999.

^l Rapportée par R, Villamañán et al., 2006.

^m Rapportée par Belabbaci et al., (2012).

ⁿ Rapportée par Ambrose et al., 1987.

^o Rapportée par Chamorro et al., 2004.

^p Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par Reid et al., 1987.

^q Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés par NIST (les coefficients calculés par NIST selon Willingham et al., 1945).

^r Rapportée par Goral et al., 1993.

^s Calculée à l'aide de l'équation d'Antoine en utilisant les paramètres rapportés dans TRC, Thermodynamic Tables – Hydrocarbons., 1973.

^t Rapportée par Segovia et al., 1998.

^u Rapportée par R, Villamañán et al., 2008.

IV.2. Résultats et Discussion

IV.2.1. Application des modèles Margules, Wohl, Wilson, NRTL et UNIQUAC

La réduction des données expérimentales des systèmes binaires et ternaires a été effectuée en utilisant la méthode de Barker (1953).

Les paramètres d'ajustement des différents modèles sont obtenus en réduisant les données expérimentales, en utilisant une fonction objective définie comme suit :

$$F.O = \sum (P_{calc} - P_{exp})^2 \quad (IV.1)$$

Le calcul est réalisé sur une feuille d'Excel qui comprend un programme d'optimisation pour résoudre des problèmes linéaires et non linéaires.

La procédure de calcul commence par la lecture de la température, T, les données des pressions expérimentales, les compositions de la phase liquide, x_i et les constantes nécessaires: volume molaire de V_i^L liquide, coefficients du viriel B_{ii} , B_{ij} , et la pression de vapeur saturante des composés purs P_i^{sat} , ou les constantes de l'équation Antoine.

Avec ces données et à travers le modèle de corrélation choisi, il est possible de calculer les coefficients d'activité γ_i pour chaque point expérimental, à partir d'une estimation initiale des paramètres du modèle selon l'équation suivante:

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (IV.2)$$

La valeur initiale attribuée à Φ_i est 1.

A travers les équations (IV.3) et (IV.4), nous pouvons estimer la pression calculée, P_{CALC} et la composition de la phase vapeur y_i , et les utiliser pour calculer Φ_i selon l'équation (IV.5). Puis P_{CALC} et y_i sont évaluées de nouveau.

$$P = \sum_i \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i} \quad (IV.3) \quad \text{et} \quad y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (IV.4)$$

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (IV.5)$$

Le calcul itératif est effectué jusqu'à ce que la différence de pression entre deux itérations successives est inférieure à une valeur de ε ($\delta P < \varepsilon$), où ε peut être de l'ordre 0,01 Pa. Ensuite, la fonction objective à minimiser est obtenue, **F.O.** = $\Sigma(P_{exp} - P_{calc})^2$, l'optimisation de cette fonction est exécutée par le programme Microsoft Solver, en utilisant des estimations des paramètres des modèles qui conduisent au meilleure solution de la fonction objectif. Le schéma d'itération pour la réduction des données expérimentales est représenté dans l'organigramme de calcul ci-dessous.

La non idéalité de la phase vapeur a été exprimée à l'aide de l'équation d'état du viriel, où les seconds coefficients du viriel ont été calculés en utilisant la méthode de Hayden-O'Connell (1975), comme le montre le Tableau IV.3 qui comprend également le volume molaire (V_i^L), le volume moléculaire de van der Waals (r_i) et la surface moléculaire de van der Waals (q_i).

Les systèmes binaires ont été lissés en utilisant l'équation de Margules (1895), les ternaires ont été corrélés en utilisant l'équation de Wohl (1953).

Les modèles de Wilson (1964), NRTL (1968) et UNIQUAC (1975) présentés dans le chapitre I, ont été utilisés pour corréler les systèmes binaires et ternaires.

La déviation entre les données expérimentales et les résultats des corrélations est calculée par l'écart moyen quadratique *rms* (root mean square deviation) en kPa :

$$rms = \sqrt{\frac{(P_{exp} - P_{cal})^2}{n - p}} \quad (IV.6)$$

n : représente le nombre de points mesurés expérimentalement et p le nombre de paramètres ajustables du modèle choisi.

Tableau IV.3: Les volumes molaires des produits purs (V_i^L), volume moléculaire de van der Waals (r_i), la surface (q_i) et les seconds coefficients du virial (B_{ii} , B_{ij}) calculés par la méthode de Hayden et O'Connell et al (1975), à $T = 313,15$ K utilisés pour les calculs.

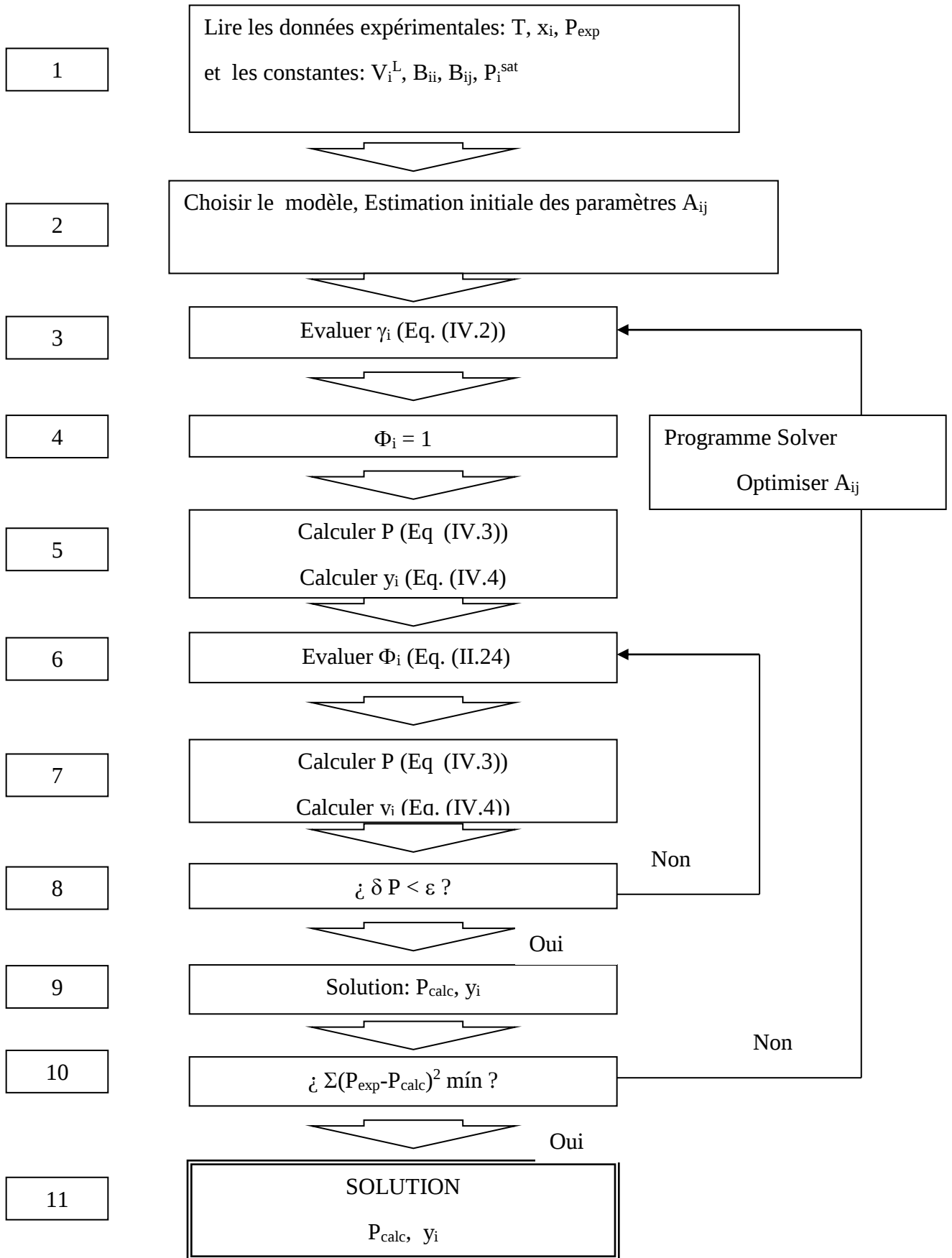
Composés	1-Butanol (i=1)	2-Butanol (i=2)	2,2,4-Triméthylpentane (i= 3)	1-Hexène (i=4)
$V_i^L/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})^a$	93	94	169	129
$B_{i1}/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	-5179.48		-1508.38	-1162.00
$B_{i2}/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$		-3241.83	-1480.25	-1142.43
$B_{i3}/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	-1508.38	-1480.25	-2716.00	-1992
$B_{i4}/(\text{cm}^3.\text{mol}^{-1})$	-1162.00	-1142.43	-1992	-1510.14
r_i^b	3.9243	3.9235	5.8463	4.2697
q_i^b	3.668	3.664	5.008	3.644

^a Rapportés dans la référence (Vapor Pressures and Densities, TRC., 1973).

^b Calculés par Gmehling et al., 1982.

L'organigramme de calcul est présenté ci-dessous :

Résultats expérimentaux et modélisation



L'organigramme de calcul

Pour les deux systèmes binaires étudiés dans cette thèse, l'exploitation des résultats expérimentaux en utilisant l'équation de Margules donne les meilleures corrélations avec un faible écart entre nos valeurs et celles calculées par rapport aux autres modèles (Wilson, NRTL et UNIQUAC).

Pour les systèmes ternaires, l'exploitation des résultats expérimentaux en utilisant l'équation de Wilson donne les meilleures corrélations par rapport aux autres modèles. Pour cela, nous ne présenterons que les résultats exploités à l'aide de l'équation de Margules pour les systèmes binaires et ceux exploités à l'aide de l'équation de Wilson pour les ternaires.

Les résultats expérimentaux et calculés pour les systèmes binaires et ternaires étudiés dans cette partie sont reportés dans différents tableaux et graphiques.

IV.2.1.1. Résultats pour le système binaire 1-butanol (1) + 1-hexène (2) à T=313,15K

Le tableau (IV.4) regroupe les valeurs expérimentales: La pression (P_{exp}), la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et la fraction molaire de phase vapeur en alcool (y_1) calculée par l'équation de Margules pour le système binaire (1-butanol (1) + 1-hexène (2)) à $T = 313,15$ K.

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.4 : Valeurs expérimentales: La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire 1-butanol(1) + 1-hexène(2) à $T = 313,15 \text{ K}^a$.

x_1^c	y_1	P/kPa^b	x_1^c	y_1	P/kPa^b
1-butanol (1) + 1-hexène (2)					
0,0000	0,0000	44,986	0,5017	0,0450	38,740
0,0502	0,0224	44,518	0,5515	0,0476	37,694
0,1006	0,0277	44,066	0,5518	0,0477	37,674
0,1497	0,0301	43,700	0,6013	0,0509	36,298
0,2006	0,0322	43,169	0,6024	0,0509	36,239
0,2513	0,0344	42,603	0,6522	0,0551	34,533
0,2989	0,0365	41,978	0,7024	0,0608	32,413
0,3505	0,0386	41,315	0,7539	0,0688	29,672
0,4010	0,0407	40,508	0,8020	0,0798	26,443
0,4014	0,0407	40,570	0,8459	0,0954	22,811
0,4512	0,0428	39,741	0,8992	0,1311	17,341
0,4514	0,0428	39,688	0,9585	0,2569	9,351
0,5015	0,0450	38,836	1,0000	1,0000	2,482

^a $u(T) = \pm 0,01\text{K}$.

^b $u(P) = \pm 5\text{Pa}$.

^c $u(x_1) = \pm 0.0005$.

Les paramètres d'ajustement de corrélation pour le système binaire étudié selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart quadratique moyen (rms), l'écart maximal ($\max \Delta P/\text{kPa}$) entre les pressions expérimentales et calculées sont regroupés dans le tableau (IV.5).

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.5: Paramètres d'ajustement pour le système *1-butanol*(1) + *1-hexène*(2) selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart moyen quadratique (rms), l'écart maximal (max ΔP).

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Margules
1-butanol (1) +1- hexène (2)				
λ_{12} (J/mol)= 6722,210		b_{12} (J/mol)=2192,953	$(u_{12}-u_{22})$ (J/mol)= -595,914	A_{12} =2,8058
λ_{21} (J/mol)= 577,100		b_{21} (J/mol)=5323,436	$(u_{21}-u_{11})$ (J/mol) =2208,830	A_{21} =1,3968
		$\alpha_{12} = 0,5432$		λ_{12} =4,8396
				λ_{21} =0,5543
				η_{12} =6,7145
				η_{21} =0,7387
rmsΔP/kPa	0,190	0,242	0,665	0,037
maxΔP/kPa	0,466	0,513	1,338	0,053

Le tableau (IV.6) rassemble les valeurs P-x-y, l'énergie d'excès de Gibbs (G^E), le potentiel chimique de chaque constituant (μ_i^E), l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules.

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.6: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire (1-butanol(1) + 1-hexène(2)) à T = 313,15 K.

x_1	P (kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0,0000	44,978	0,0000	000,00	7305,38	0,00	0,00
0,0500	44,474	0,0223	312,91	5377,45	46,36	-203,96
0,1000	44,029	0,0277	543,05	4102,95	147,50	-303,37
0,1500	43,661	0,0301	715,04	3245,14	268,55	-385,57
0,2000	43,219	0,0322	844,87	2644,25	395,03	-458,02
0,2500	42,658	0,0343	942,46	2197,30	524,18	-521,68
0,3000	42,002	0,0365	1013,61	1841,73	658,70	-576,90
0,3500	41,290	0,0386	1061,54	1542,40	802,61	-624,21
0,4000	40,539	0,0407	1088,01	1281,56	958,98	-664,30
0,4500	39,733	0,0427	1094,07	1051,42	1128,98	-697,62
0,5000	38,818	0,0449	1080,50	849,04	1311,96	-724,24
0,5500	37,720	0,0475	1048,03	673,09	1506,30	-743,67
0,6000	36,355	0,0508	997,43	522,11	1710,41	-754,88
0,6500	34,641	0,0549	929,43	394,00	1923,79	-756,32
0,7000	32,503	0,0605	844,62	286,20	2147,60	-745,88
0,7500	29,857	0,0681	743,37	196,35	2384,43	-720,77
0,8000	26,580	0,0792	625,83	123,06	2636,90	-677,07
0,8500	22,477	0,0973	492,00	66,22	2904,75	-608,60
0,9000	17,260	0,1319	342,13	26,81	3179,99	-504,28
0,9500	10,618	0,2239	177,23	5,52	3439,78	-339,64
1,0000	2,483	1,0000	0,00	0,00	3636,71	0,00

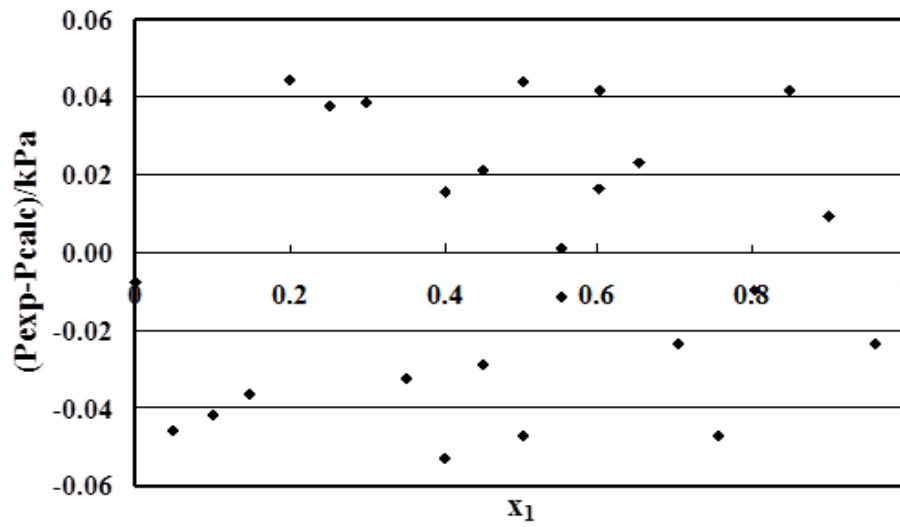


Figure IV.1 : Pression résiduelle ($P_{exp} - P_{calc}$) définie comme la différence entre les pressions expérimentales et calculées en fonction de la composition x_1 pour le binaire {1-butanol(1) + 1-hexène(2)}.

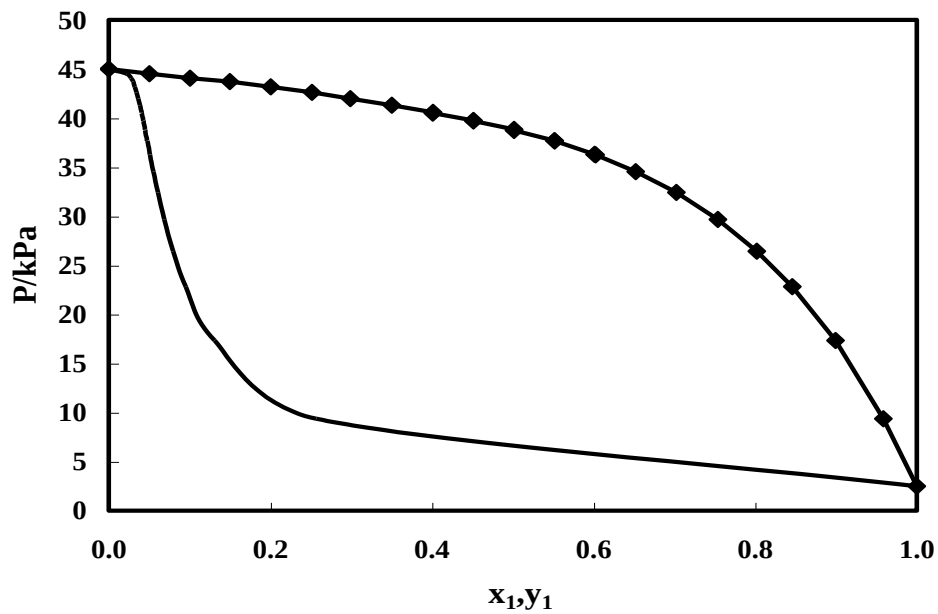


Figure IV.2 : La pression de vapeur totale en fonction de (x_1, y_1) pour le système {1-butanol (1) + 1-hexène (2)} à $T = 313,15 \text{ K}$. ($\diamond$), les pressions expérimentales; (—), les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Margules.

La déviation entre les pressions expérimentales et corrélées par l'équation de Margules pour le système binaire étudié est donnée dans la figure (IV.1). Nous pouvons constater qu'il y a un bon accord entre nos valeurs expérimentales et celles calculées pour toute la gamme de composition.

La Figure (IV.2) représente la pression de vapeur totale en fonction de la composition de la phase liquide expérimentale (x_1) et la composition de la phase vapeur calculée (y_1) par l'équation de Margules. On remarque dans ce cas que la pression de vapeur diminue de la pression de vapeur saturante du composé le plus volatile (1-hexène) vers la pression de vapeur saturante du composé le moins volatile (1-butanol).

La représentation de l'énergie d'excès de Gibbs (G^E) et des potentiels chimiques (μ_1^E), (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de la fraction molaire en alcool (x_1) à $T = 313,15$ K est indiquée dans la figure (IV.3).

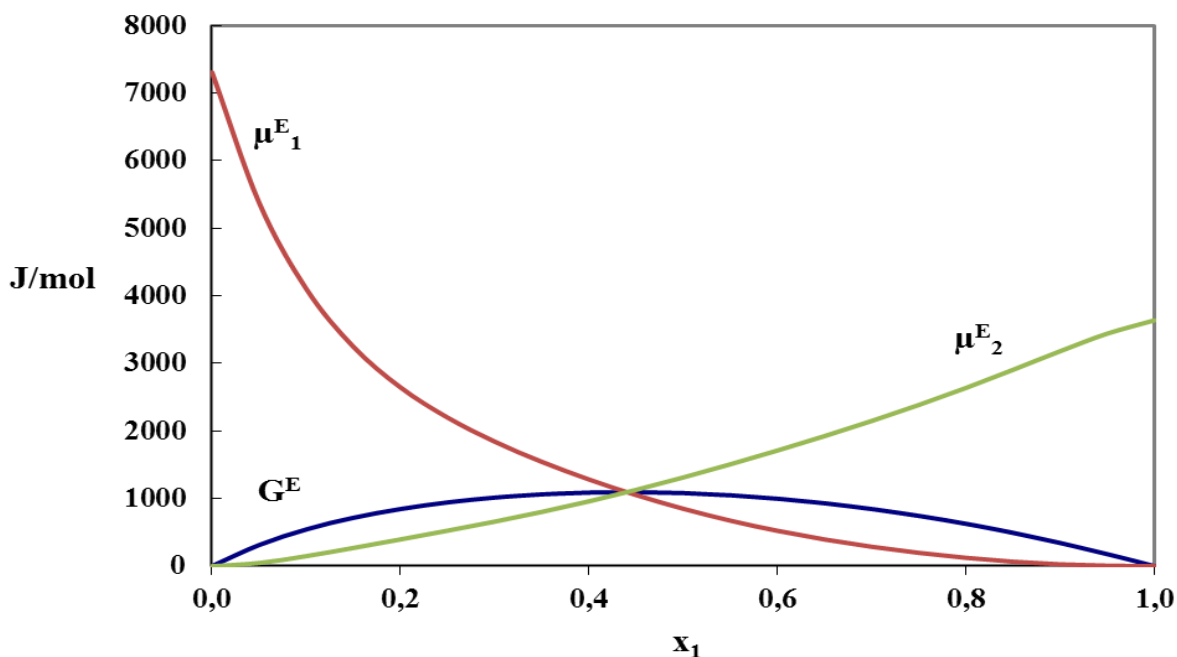


Figure IV.3 : L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de (x_1) pour le système binaire {1-butanol(1) + 1-hexène (2)} à $T = 313,15$ K.

Résultats expérimentaux et modélisation

L'évolution des enthalpies molaires d'excès (G^E) et de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de la composition de la phase liquide (x_1) pour le système binaire (1-butanol(1) + 1-hexène (1)) à $T = 313,15$ K est illustrée dans la figure (IV.4).

Dans tout l'intervalle de composition, l'énergie de Gibbs d'excès est positive par rapport à l'idéalité. Le système (1-butanol (1) + 1-hexène (2)) présente une valeur maximale de 1094 J/mol pour le (G^E) autour de la composition de $x_1=0,45$ en 1-butanol.

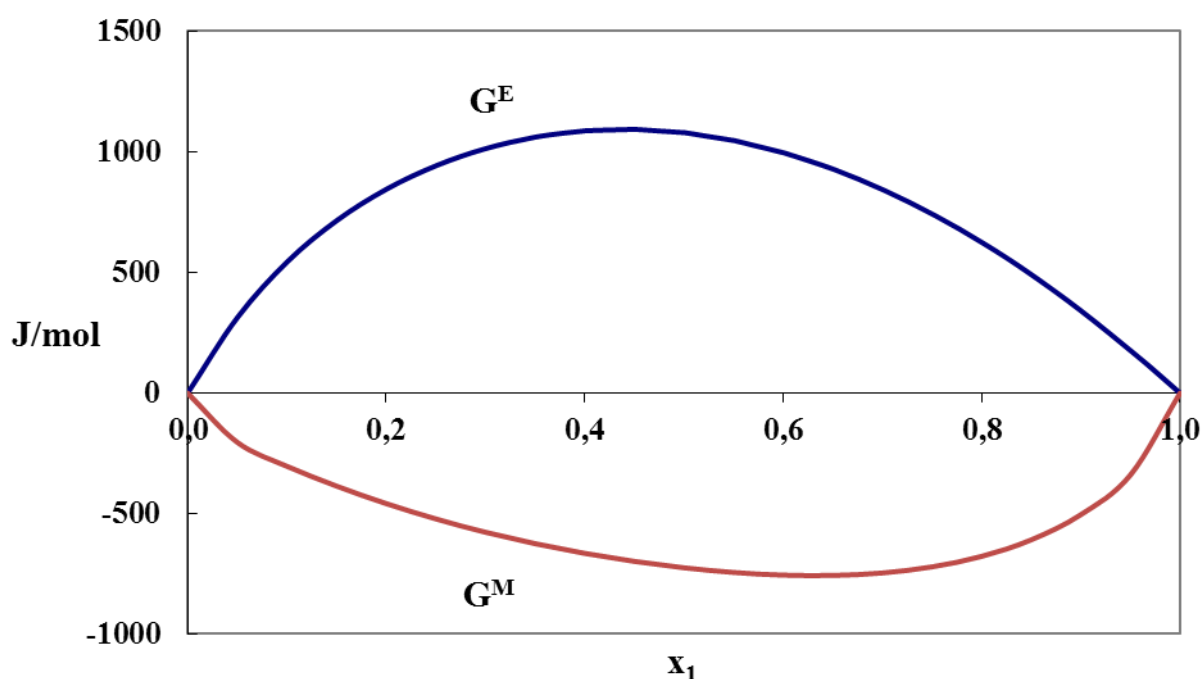


Figure IV.4 : L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de (x_1) pour le système binaire {1-butanol(1) + 1-hexène(2)} à $T = 313,15$ K.

IV.2.1.2. Résultats pour le système binaire 2-butanol (1) + 1-hexène (2) à $T=313,15$ K

Les valeurs expérimentales: La pression (P_{exp}), la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et la fraction molaire de phase vapeur en alcool (y_1) calculée par l'équation de Margules pour le système binaire étudié à $T = 313,15$ K sont regroupées dans le tableau (IV.7).

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV. 7: Valeurs expérimentales : La pression (P_{exp}) en fonction de la fraction molaire de la phase liquide en alcool (x_1) et de la fraction de la phase vapeur (y_1) pour le système binaire 2-butanol(1) + n-hexène (2) à $T = 313,15 \text{ K}^a$.

x_1^c	y_1	P/kPa^b	x_1^c	y_1	P/kPa^b
2-butanol (1) + 1-hexène (2)					
0,0000	0,0000	44,987	0,5011	0,1070	39,352
0,0482	0,0421	45,335	0,5509	0,1140	38,189
0,0984	0,0567	45,066	0,5516	0,1141	38,176
0,1499	0,0648	44,639	0,6003	0,1221	36,809
0,1996	0,0712	44,131	0,6011	0,1223	36,827
0,2510	0,0774	43,521	0,6516	0,1325	35,121
0,3009	0,0834	42,866	0,7007	0,1448	33,211
0,3505	0,0891	42,117	0,7520	0,1618	30,766
0,4009	0,0949	41,302	0,7989	0,1833	28,058
0,4009	0,0949	41,243	0,8579	0,2261	23,765
0,4507	0,1007	40,381	0,8949	0,2720	20,335
0,4510	0,1008	40,336	0,9437	0,3942	14,604
0,5009	0,1070	39,331	1,0000	1,0000	6,035

^a $u(T) = \pm 0,01 \text{ K}$.

^b $u(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.

^c $u(x_1) = \pm 0,0005$.

Résultats expérimentaux et modélisation

Le tableau (IV.8) rassemble les paramètres d'ajustement de corrélation pour le système binaire étudié selon l'équation de Margules et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart quadratique moyen (rms), l'écart maximal (max ΔP /kPa) entre les pressions expérimentales et calculées.

Tableau IV.8: Les paramètres d'ajustement des modèles utilisés pour le binaire {2-butanol(1) + 1-hexène (2)} à T= 313,15 K. L'écart moyen quadratique de la pression (rms ΔP (kPa)), l'écart maximal (max ΔP), les fractions molaires azéotropiques en alcool ($x_{1,az}$) et les pressions azéotropiques (P_{az} /kPa) calculés par les différents modèles.

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Margules
2-butanol (1) +1- hexène (2)				
λ_{12} (J/mol)= 5500,964		b_{12} (J/mol)=2315,318	$(u_{12}-u_{22})$ (J/mol)= -472,943	A_{12} =2,4667
λ_{21} (J/mol)= 546,557		b_{21} (J/mol)=4660,577	$(u_{21} -u_{11})$ (J/mol) =1861,481	A_{21} =1,3894
		$\alpha_{12} = 0,6176$		λ_{12} =3,9411
				λ_{21} =0,5581
				η_{12} =5,1646
				η_{21} =0,3485
rmsΔP/kPa	0,320	0,148	0,646	0,019
maxΔP/kPa	0,574	0,278	1,108	0,035
$x_{1, az}$	0,0482	0,0482	0,0482	0,0482
P_{az} /kPa	44,977	45,129	44,669	45,325

Le tableau (IV.9) regroupe les valeurs P-x-y, l'énergie d'excès de Gibbs (G^E), le potentiel chimique de chaque constituant (μ_i^E), l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules.

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.9: Les valeurs P-x-y, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), Le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E , μ_2^E) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculés à l'aide de l'équation de Margules pour le système binaire *2-butanol(1) + 1-hexène(2)* à $T = 313,15$ K.

x_1	P(kPa)	y_1	G^E (J/mol)	μ_1^E (J/mol)	μ_2^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0,0000	44,978	0,0000	0,00	6422,44	0,00	0,00
0,0500	45,319	0,0429	277,62	4816,39	38,74	-239,25
0,1000	45,029	0,0570	485,68	3734,25	124,73	-360,74
0,1500	44,639	0,0648	643,85	2989,64	229,89	-456,75
0,2000	44,152	0,0712	765,04	2456,48	342,18	-537,85
0,2500	43,556	0,0773	857,36	2053,11	458,78	-606,79
0,3000	42,866	0,0833	925,69	1729,43	581,24	-664,81
0,3500	42,105	0,0891	972,88	1456,71	712,35	-712,87
0,4000	41,282	0,0948	1000,54	1219,79	854,37	-751,77
0,4500	40,383	0,1006	1009,69	1011,29	1008,38	-782,01
0,5000	39,375	0,1069	1001,05	827,72	1174,37	-803,69
0,5500	38,209	0,1139	975,21	666,97	1351,95	-816,49
0,6000	36,831	0,1221	932,70	527,09	1541,12	-819,61
0,6500	35,190	0,1321	873,91	405,89	1743,08	-811,84
0,7000	33,228	0,1447	799,00	301,20	1960,54	-791,50
0,7500	30,872	0,1611	707,90	211,37	2197,46	-756,25
0,8000	28,002	0,1839	600,24	135,87	2457,73	-702,65
0,8500	24,414	0,2187	475,55	75,48	2742,61	-625,06
0,9000	19,796	0,2804	333,48	32,03	3046,55	-512,93
0,9500	13,760	0,4208	174,38	7,18	3351,25	-342,49
1,0000	6,045	1,0000	0,00	0,00	3617,44	0,00

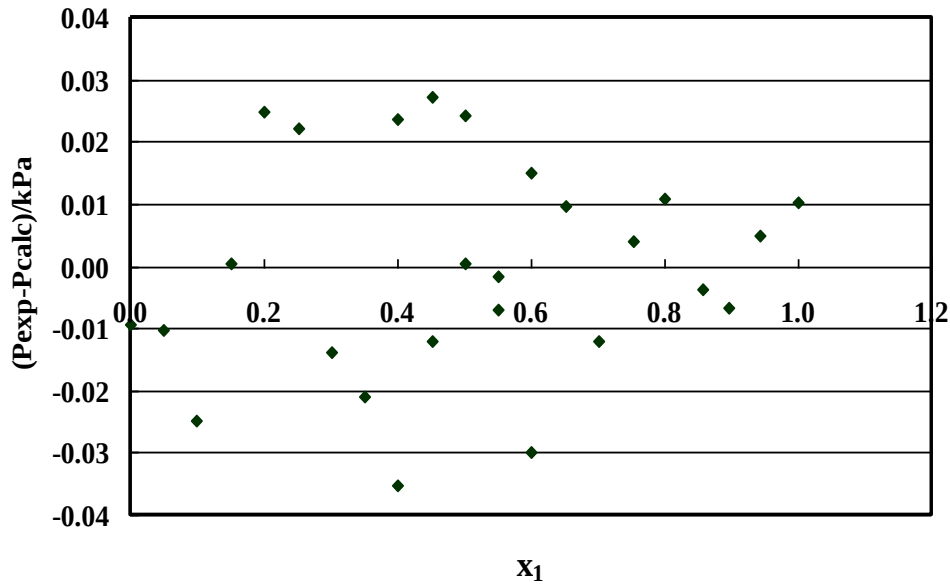


Figure IV.5 : Pression résiduelle ($P_{exp} - P_{calc}$) définie comme la différence entre les pressions expérimentales et calculées en fonction de la composition (x_1) pour le binaire {2-butanol(1) + 1-hexène (2)}.

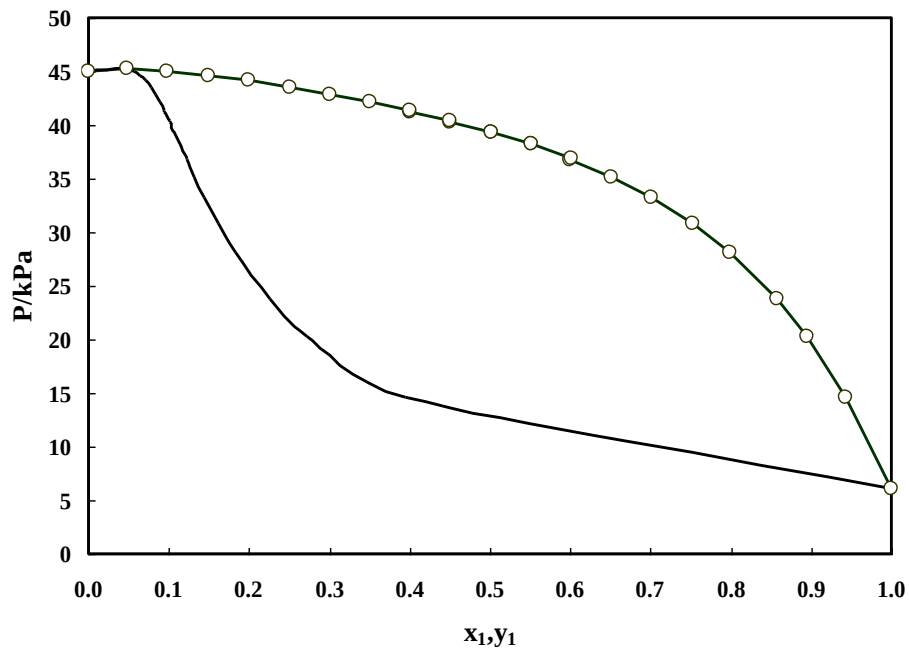


Figure IV.6 : La pression de vapeur totale en fonction de (x_1, y_1) pour le système {2-butanol (1) + 1-hexène (2)} à $T = 313,15 \text{ K}$. (o), les pressions expérimentales ; (—), les valeurs calculées à l'aide de l'équation de Margules.

Résultats expérimentaux et modélisation

La déviation entre les pressions expérimentales et celles corrélées par l'équation de Margules est illustrée graphiquement dans la figure (IV.5) pour le binaire étudié. Nous pouvons constater qu'il y a une faible déviation pour toute la gamme de composition donc un bon accord entre nos valeurs expérimentales et celles calculées.

La figure (IV.6) représente la pression de vapeur totale en fonction de la composition de la phase liquide expérimentale (x_1) et la composition de la phase vapeur calculée (y_1) par l'équation de Margules. On remarque que la pression de vapeur diminue de la pression de vapeur saturante du composé le plus volatile (1-hexène) vers la pression de vapeur saturante du composé le moins volatile (2-butanol). Ce système présente un comportement azéotrope pour une fraction molaire en alcool ($x_{1, az}$) de 0,0482

La représentation de l'énergie d'excès de Gibbs (G^E) et des potentiels chimiques (μ_1^E), (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de la fraction molaire en alcool (x_1) à $T = 313,15$ K est donnée dans la figure (IV.7).

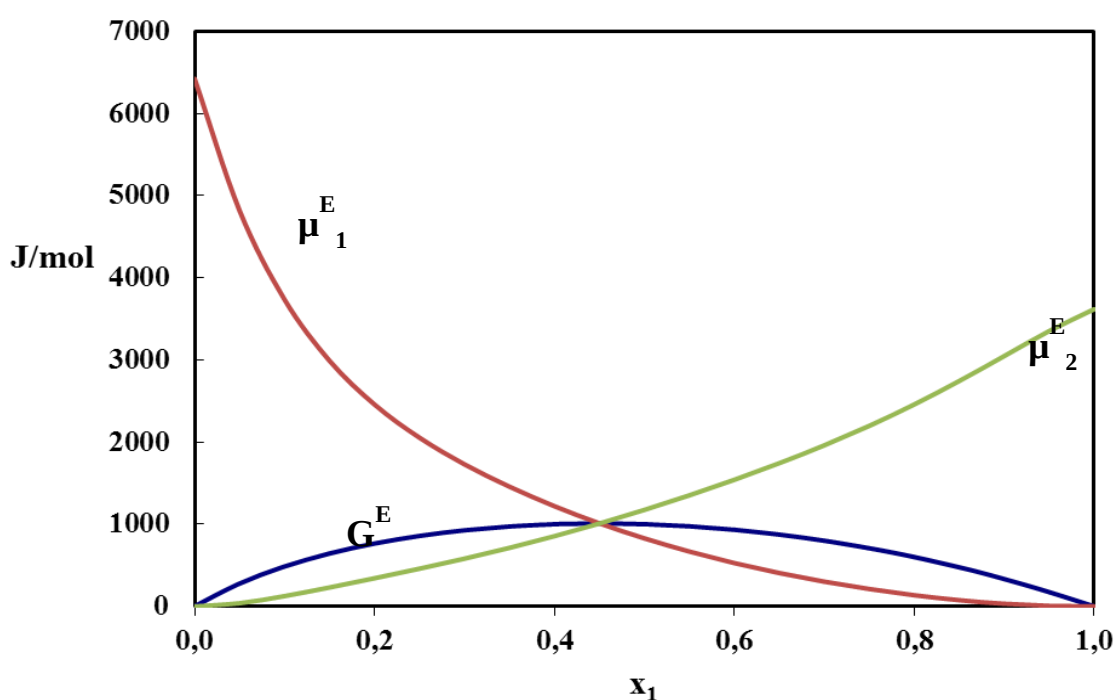


Figure IV.7 : L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et le potentiel chimique de chaque constituant (μ_1^E) et (μ_2^E) calculés à l'aide de l'équation de Margules en fonction de (x_1) pour le système binaire {2-butanol(1) + 1-hexène (2)} à $T = 313,15$ K.

La figure (IV.8) représente la variation des enthalpies molaires d'excès (G^E) et de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de la composition de la phase liquide (x_1) pour le système binaire (2-butanol(1) + 1-hexène (1)) à $T = 313,15$ K.

L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) est positive par rapport à l'idéalité dans tout l'intervalle de composition. Elle prend une valeur maximale de 1010 J/mol pour une fraction molaire en 2-butanol de $x_1=0,45$.

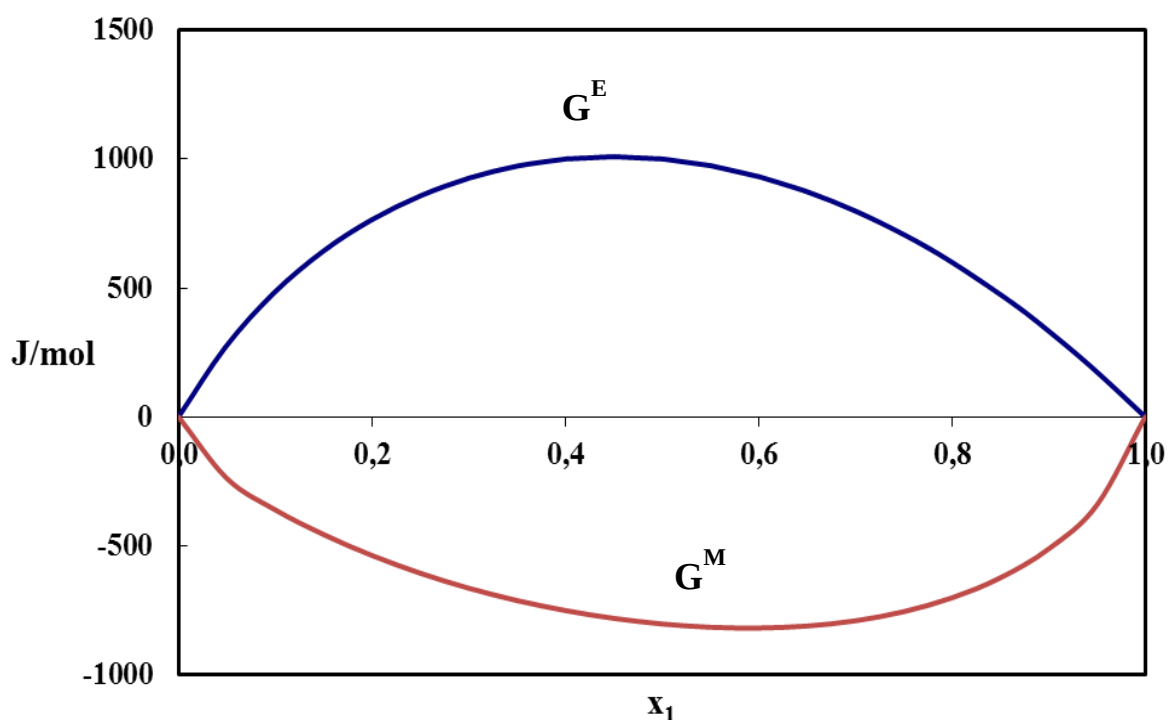


Figure IV.8 : L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) et l'énergie de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Margules en fonction de (x_1) pour le système binaire {2-butanol(1) + 1-hexène(2)} à $T = 313,15$ K.

Résultats expérimentaux et modélisation

IV.2.1.3. Résultats pour le système ternaire 1-butanol (1) + 2, 2, 4-triméthylpentane (2) +1-hexène (3)}, à T=313,15 K.

Le tableau (IV.10) rassemble les valeurs expérimentales: La pression (P_{exp}), les fractions molaires de la phase liquide (x_1 , x_2) et les fractions molaires de phase vapeur (y_1 , y_2) calculées par l'équation de Wilson pour le système ternaire étudié à $T = 313,15$ K.

Tableau IV.10: Valeurs expérimentales: La pression (P_{exp}) en fonction des fractions molaires de la phase liquide (x_1 , x_2) et les fractions molaires de la phase vapeur (y_1 , y_2) calculées par l'équation de Wilson pour le ternaire 1-butanol(1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) +1-hexène(3) à $T = 313,15$ K^a.

x_1^c	x_2^c	y_1	y_2	P/kPa^b
1-butanol (1) + 2, 2, 4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)				
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,486
0,7005	0,2995	0,1728	0,8272	11,547
0,6753	0,2888	0,1408	0,6355	14,038
0,6613	0,2828	0,1279	0,5580	15,294
0,6267	0,2681	0,1044	0,4185	18,385
0,5959	0,2549	0,0901	0,3342	20,891
0,5585	0,2390	0,0776	0,2614	23,770
0,5250	0,2247	0,0694	0,2134	25,938
0,4892	0,2094	0,0625	0,1741	28,053
0,4554	0,1949	0,0574	0,1448	29,857
0,4201	0,1799	0,0530	0,1201	31,591
0,3855	0,1651	0,0494	0,1003	33,148
0,3505	0,1501	0,0463	0,0835	34,604
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	12,940

Résultats expérimentaux et modélisation

0,3006	0,6994	0,1280	0,8720	13,498
0,2913	0,6778	0,1155	0,7675	14,753
0,2847	0,6626	0,1081	0,7049	15,614
0,2695	0,6272	0,0940	0,5852	17,595
0,2550	0,5934	0,0835	0,4959	19,410
0,2403	0,5594	0,0750	0,4231	21,201
0,2250	0,5238	0,0677	0,3606	23,024
0,2105	0,4900	0,0619	0,3110	24,712
0,1956	0,4554	0,0568	0,2677	26,391
0,1801	0,4194	0,0522	0,2291	28,091
0,1653	0,3848	0,0484	0,1969	29,679
0,1505	0,3504	0,0449	0,1687	31,218
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	44,991
0,3017	0,0000	0,0368	0,0000	42,054
0,2939	0,0259	0,0376	0,0115	41,080
0,2865	0,0503	0,0383	0,0226	40,156
0,2713	0,1005	0,0399	0,0463	38,323
0,2561	0,1506	0,0416	0,0709	36,573
0,2409	0,2007	0,0434	0,0968	34,900
0,2258	0,2507	0,0452	0,1239	33,291
0,2107	0,3009	0,0470	0,1525	31,711
0,1955	0,3509	0,0490	0,1826	30,217
0,1804	0,4009	0,0509	0,2146	28,759
0,1654	0,4509	0,0529	0,2485	27,351
0,1536	0,4897	0,0545	0,2764	26,279
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	2,482
0,7128	0,0000	0,0622	0,0000	31,931

Résultats expérimentaux et modélisation

0,6947	0,0254	0,0635	0,0287	30,929
0,6765	0,0507	0,0648	0,0567	29,991
0,6410	0,1003	0,0674	0,1097	28,299
0,6051	0,1504	0,0700	0,1609	26,773
0,5692	0,2007	0,0726	0,2103	25,383
0,5340	0,2500	0,0751	0,2569	24,158
0,4980	0,3004	0,0776	0,3029	23,021
0,4624	0,3504	0,0801	0,3473	22,000
0,4267	0,4004	0,0826	0,3904	21,068
0,3913	0,4500	0,0850	0,4323	20,220
0,3554	0,5004	0,0874	0,4740	19,441
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	12,953
0,0000	0,6962	0,0000	0,3983	22,917
0,0245	0,6792	0,0279	0,3878	23,145
0,0505	0,6611	0,0428	0,3827	23,141
0,1000	0,6266	0,0565	0,3793	22,970
0,1501	0,5917	0,0634	0,3789	22,755
0,2003	0,5568	0,0679	0,3798	22,627
0,2503	0,5219	0,0713	0,3812	22,371
0,3003	0,4871	0,0744	0,3830	22,082
0,3504	0,4523	0,0774	0,3850	21,772
0,4004	0,4174	0,0806	0,3871	21,426
0,4503	0,3827	0,0840	0,3893	21,048
0,5004	0,3478	0,0880	0,3914	20,610
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	44,960
0,0000	0,3007	0,0000	0,1161	35,396
0,0253	0,2931	0,0183	0,1140	35,300

Résultats expérimentaux et modélisation

0,0511	0,2854	0,0275	0,1130	35,262
0,1004	0,2706	0,0359	0,1124	34,893
0,1508	0,2554	0,0402	0,1125	34,487
0,2005	0,2405	0,0430	0,1128	34,067
0,2509	0,2253	0,0453	0,1133	33,611
0,3008	0,2103	0,0473	0,1139	33,133
0,3509	0,1952	0,0494	0,1145	32,611
0,4011	0,1801	0,0516	0,1153	32,106
0,4509	0,1651	0,0541	0,1162	31,469
0,5011	0,1500	0,0570	0,1171	30,672

^a $u(T) = \pm 0,01K$.

^b $u(P) = \pm 5Pa$.

^c $u(x_1) = \pm 0,0005$.

Le tableau (IV.11) regroupe les paramètres d'ajustement de corrélation pour le ternaire étudié selon l'équation de Wohl et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart quadratique moyen (rms), l'écart maximal ($\max \Delta P/kPa$) entre les pressions expérimentale et calculée, pour les différents modèles.

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.11: Les paramètres d'ajustement des modèles utilisés pour le ternaire {1-butanol (1) + 2, 2, 4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à T= 313,15 K. L'écart moyen quadratique de la pression (rms ΔP (kPa)) et l'écart maximal (max ΔP).

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Wohl
1-butanol (1) + 2, 2, 4-triméthylpentane (2) + 1- hexène (3)				
λ_{12} (J/mol)=7231,736		b_{12} (J/mol)=3976,110	$(u_{12} - u_{22})$ (J/mol)=-908,725	$C_0 = 4,5790$
λ_{21} (J/mol)=779,585		b_{21} (J/mol)=4957,380	$(u_{21} - u_{11})$ (J/mol)=2739,946	$C_1 = -2,9303$
λ_{13} (J/mol)=6888,749		b_{13} (J/mol)=2307,768	$(u_{13} - u_{33})$ (J/mol)= -844,772	$C_2 = 0,2500$
λ_{31} (J/mol)=526,6574		b_{31} (J/mol)=5323,957	$(u_{31} - u_{11})$ (J/mol)=2668,592	
λ_{23} (J/mol)= -1492,211		b_{23} (J/mol)= -809,437	$(u_{23} - u_{33})$ (J/mol)=1 497,052	
λ_{32} (J/mol)= 1854,949		b_{32} (J/mol)=1076,820	$(u_{32} - u_{22})$ (J/mol)=-1058,589	
		$\alpha_{12} = 0,5338$		
		$\alpha_{13} = 0,5432$		
		$\alpha_{23} = 0,3000$		
rmsΔP/kPa	0,096	0,096	0,252	0,225
maxΔP /kPa	0,208	0,212	0,879	0,397

Résultats expérimentaux et modélisation

Les valeurs de la pression totale (P), l'énergie d'excès de Gibbs (G^E), la composition de la phase vapeur (y_1 , y_2) calculées à l'aide de l'équation de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide (x_1) pour le ternaire étudié à $T = 313,15$ K sont rassemblées dans le tableau (IV.12).

Tableau IV.12: La pression de vapeur P, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), la composition de la phase vapeur (y_1, y_2) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide (x_1, x_2) pour le ternaire {1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T = 313,15$ K.

x_1	x_2	y_1	y_2	P (kPa)	G^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0,6753	0,2888	0,1408	0,6355	14,11	1011,561	-923,748
0,6613	0,2828	0,1279	0,5580	15,39	1027,363	-1033,985
0,6267	0,2681	0,1044	0,4185	18,42	1062,991	-1235,448
0,5959	0,2549	0,0901	0,3342	20,91	1089,835	-1359,694
0,5585	0,2390	0,0776	0,2614	23,68	1115,731	-1463,880
0,5250	0,2247	0,0694	0,2134	25,94	1132,321	-1524,600
0,4892	0,2094	0,0625	0,1741	28,13	1142,511	-1561,788
0,4554	0,1949	0,0574	0,1448	30,01	1144,504	-1574,735
0,4201	0,1799	0,0530	0,1201	31,78	1138,133	-1568,202
0,3855	0,1651	0,0494	0,1003	33,36	1122,924	-1543,988
0,3505	0,1501	0,0463	0,0835	34,81	1097,771	-1502,905
0,2913	0,6778	0,1155	0,7675	14,67	1099,218	-802,632
0,2847	0,6626	0,1081	0,7049	15,54	1087,764	-957,456
0,2695	0,6272	0,0940	0,5852	17,53	1059,643	-1232,828
0,2550	0,5934	0,0835	0,4959	19,37	1030,837	-1427,274
0,2403	0,5594	0,0750	0,4231	21,17	999,680	-1577,040

Résultats expérimentaux et modélisation

0,2250	0,5238	0,0677	0,3606	22,99	964,674	-1694,663
0,2105	0,4900	0,0619	0,3110	24,67	929,035	-1775,253
0,1956	0,4554	0,0568	0,2677	26,34	889,881	-1830,345
0,1801	0,4194	0,0522	0,2291	28,02	846,218	-1860,748
0,1653	0,3848	0,0484	0,1969	29,59	801,224	-1865,930
0,1505	0,3504	0,0449	0,1687	31,12	753,123	-1848,681
0,2939	0,0259	0,0376	0,0115	41,00	1016,249	-849,545
0,2865	0,0503	0,0383	0,0226	40,08	1011,122	-1021,858
0,2713	0,1005	0,0399	0,0463	38,25	998,077	-1285,045
0,2561	0,1506	0,0416	0,0709	36,49	981,763	-1475,300
0,2409	0,2007	0,0434	0,0968	34,80	961,971	-1617,361
0,2258	0,2507	0,0452	0,1239	33,19	938,658	-1721,586
0,2107	0,3009	0,0470	0,1525	31,62	911,552	-1794,848
0,1955	0,3509	0,0490	0,1826	30,12	880,588	-1840,783
0,1804	0,4009	0,0509	0,2146	28,67	845,543	-1862,127
0,1654	0,4509	0,0529	0,2485	27,27	806,270	-1860,610
0,1536	0,4897	0,0545	0,2764	26,22	772,628	-1844,338
0,6947	0,0254	0,0635	0,0287	30,83	860,593	-969,082
0,6765	0,0507	0,0648	0,0567	29,91	902,867	-1101,830
0,6410	0,1003	0,0674	0,1097	28,24	977,433	-1276,134
0,6051	0,1504	0,0700	0,1609	26,74	1041,527	-1388,394
0,5692	0,2007	0,0726	0,2103	25,38	1094,503	-1460,166
0,5340	0,2500	0,0751	0,2569	24,18	1135,196	-1501,338
0,4980	0,3004	0,0776	0,3029	23,06	1165,214	-1519,977
0,4624	0,3504	0,0801	0,3473	22,04	1183,193	-1519,028
0,4267	0,4004	0,0826	0,3904	21,11	1189,103	-1501,425
0,3913	0,4500	0,0850	0,4323	20,26	1182,675	-1469,348

Résultats expérimentaux et modélisation

0,3554	0,5004	0,0874	0,4740	19,46	1163,123	-1423,140
0,0245	0,6792	0,0279	0,3878	23,25	201,748	-1657,282
0,0505	0,6611	0,0428	0,3827	23,22	349,613	-1689,138
0,1000	0,6266	0,0565	0,3793	23,01	581,159	-1704,075
0,1501	0,5917	0,0634	0,3789	22,77	764,751	-1695,181
0,2003	0,5568	0,0679	0,3798	22,52	907,769	-1674,603
0,2503	0,5219	0,0713	0,3812	22,27	1017,062	-1646,529
0,3003	0,4871	0,0744	0,3830	22,00	1097,109	-1612,675
0,3504	0,4523	0,0774	0,3850	21,70	1151,286	-1573,616
0,4004	0,4174	0,0806	0,3871	21,37	1181,755	-1529,541
0,4503	0,3827	0,0840	0,3893	20,98	1190,191	-1480,446
0,5004	0,3478	0,0880	0,3914	20,52	1177,866	-1425,620
0,0253	0,2931	0,0183	0,1140	35,42	198,068	-1660,796
0,0511	0,2854	0,0275	0,1130	35,20	342,155	-1693,963
0,1004	0,2706	0,0359	0,1124	34,79	567,039	-1714,084
0,1508	0,2554	0,0402	0,1125	34,40	744,855	-1711,417
0,2005	0,2405	0,0430	0,1128	34,04	880,293	-1697,376
0,2509	0,2253	0,0453	0,1133	33,67	983,926	-1675,442
0,3008	0,2103	0,0473	0,1139	33,27	1058,026	-1647,487
0,3509	0,1952	0,0494	0,1145	32,81	1106,962	-1613,719
0,4011	0,1801	0,0516	0,1153	32,27	1132,770	-1574,229
0,4509	0,1651	0,0541	0,1162	31,64	1137,213	-1529,163
0,5011	0,1500	0,0570	0,1171	30,87	1121,745	-1477,342

La figure (IV.9) représente la pression de vapeur totale réduite par le modèle de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide expérimentale pour le système ternaire (1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)).

Cette figure montre que la pression d'équilibre totale augmente de la valeur de la pression de vapeur saturante du composé le moins volatile (1-butanol) à la pression de vapeur saturante du composé le plus volatile (1-hexène).

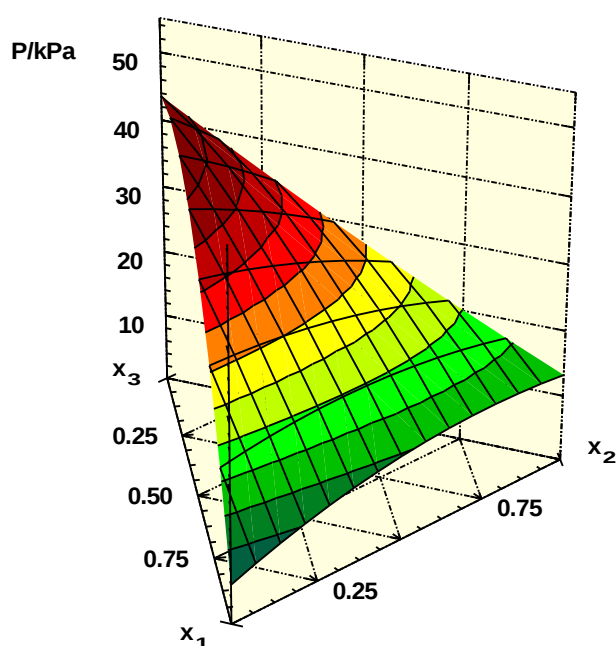


Figure IV.9: Représentation graphique de la surface de la pression réduite par le modèle de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide pour le système ternaire {1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15$ K.

La figure (IV.10) représente l'énergie de Gibbs d'excès (G^E) calculée à l'aide de l'équation de Wilson à $T = 313,15$ K pour le ternaire (1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)) en fonction de la composition de la phase liquide (x_1 , x_2 , x_3).

Ce système ternaire présente une déviation positive par rapport à l'idéalité dans tout l'intervalle de composition. L'énergie de Gibbs d'excès molaire augmente jusqu'à une valeur maximale qui correspond au système binaire le moins idéal.

Résultats expérimentaux et modélisation

Dans le cas du ternaire (1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)), elle prend une valeur maximale de 1195 J/mol qui correspond au système binaire le moins idéal (1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)) à une fraction molaire en 1-butanol de 0,45.

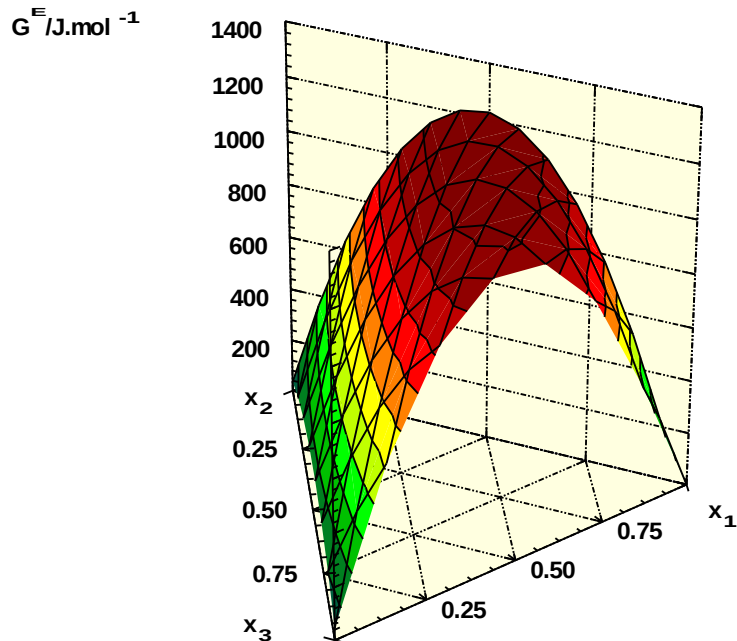


Figure IV.10: Représentation graphique de la surface de la pression réduite par le modèle de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide pour le système ternaire {1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313.15$ K.

Résultats expérimentaux et modélisation

IV.2.1.4. Résultats pour le système ternaire 2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) +1-hexène (3) à T=313,15 K.

Le tableau (IV.13) regroupe les valeurs expérimentales: La pression (P_{exp}), les fractions molaires de la phase liquide (x_1, x_2) et les fractions molaires de phase vapeur (y_1, y_2) calculées par l'équation de Wilson pour le système ternaire étudié à $T = 313,15$ K.

Tableau IV.13: La pression totale (P_{exp}) en fonction des compositions de la phase liquide (x_1, x_2) et les compositions de la phase vapeur (y_1, y_2) calculées en utilisant l'équation de Wilson pour le ternaire {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) +1-hexène (3)} à $T = 313,15$ K^a.

x_1^c	x_2^c	y_1	y_2	P/kPa^b
2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)				
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	6,053
0,6997	0,3003	0,3536	0,6464	13,800
0,6804	0,2921	0,3103	0,5445	15,632
0,6626	0,2845	0,2792	0,4714	17,232
0,6299	0,2705	0,2363	0,3711	19,953
0,5925	0,2545	0,2015	0,2905	22,763
0,5601	0,2406	0,1791	0,2390	24,980
0,5246	0,2254	0,1601	0,1956	27,193
0,4908	0,2109	0,1456	0,1631	29,119
0,4561	0,1960	0,1334	0,1362	30,929
0,4211	0,1810	0,1231	0,1139	32,624
0,3843	0,1652	0,1139	0,0945	34,272
0,3505	0,1507	0,1065	0,0795	35,667
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	12,941
0,3001	0,6999	0,2696	0,7304	15,325
0,2903	0,6769	0,2448	0,6472	16,545
0,2832	0,6605	0,2295	0,5961	17,444

Résultats expérimentaux et modélisation

0,2688	0,6269	0,2032	0,5078	19,250
0,2537	0,5918	0,1809	0,4333	21,092
0,2394	0,5584	0,1634	0,3751	22,790
0,2242	0,5231	0,1478	0,3234	24,541
0,2096	0,4890	0,1349	0,2809	26,190
0,1944	0,4536	0,1232	0,2431	27,849
0,1797	0,4192	0,1131	0,2110	29,421
0,1648	0,3844	0,1040	0,1824	30,965
0,1499	0,3498	0,0956	0,1572	32,464
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	44,971
0,3013	0,0000	0,0833	0,0000	42,891
0,2921	0,0303	0,0853	0,0131	41,662
0,2832	0,0598	0,0873	0,0261	40,631
0,2664	0,1156	0,0912	0,0511	38,732
0,2556	0,1511	0,0937	0,0675	37,572
0,2406	0,2007	0,0972	0,0911	35,983
0,2254	0,2510	0,1007	0,1161	34,426
0,2105	0,3006	0,1041	0,1418	32,932
0,1953	0,3508	0,1074	0,1692	31,456
0,1802	0,4008	0,1106	0,1981	30,031
0,1652	0,4508	0,1134	0,2290	28,642
0,1501	0,5008	0,1159	0,2622	27,274
1,0000	0,0000	1,0000	0,0000	6,049
0,6977	0,0000	0,1415	0,0000	33,435
0,6797	0,0257	0,1442	0,0273	32,456
0,6623	0,0505	0,1468	0,0523	31,571
0,6272	0,1006	0,1521	0,0998	29,939

Résultats expérimentaux et modélisation

0,5924	0,1503	0,1574	0,1436	28,487
0,5573	0,2005	0,1628	0,1851	27,177
0,5224	0,2504	0,1680	0,2243	25,993
0,4875	0,3003	0,1731	0,2620	24,915
0,4526	0,3504	0,1781	0,2986	23,930
0,4177	0,4003	0,1829	0,3343	23,025
0,3828	0,4504	0,1873	0,3696	22,183
0,3479	0,5004	0,1913	0,4046	21,399
0,0000	1,0000	0,0000	1,0000	12,949
0,0000	0,6948	0,0000	0,3950	22,850
0,0214	0,6800	0,0404	0,3787	23,728
0,0471	0,6621	0,0726	0,3660	24,132
0,0993	0,6259	0,1110	0,3517	24,290
0,1499	0,5907	0,1323	0,3449	24,226
0,2112	0,5481	0,1490	0,3410	24,043
0,2495	0,5215	0,1570	0,3399	23,874
0,2999	0,4865	0,1659	0,3393	23,618
0,3501	0,4516	0,1740	0,3394	23,325
0,4001	0,4168	0,1818	0,3399	22,989
0,4500	0,3822	0,1898	0,3407	22,610
0,5001	0,3473	0,1984	0,3415	22,177
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	44,975
0,0000	0,3006	0,0000	0,1159	35,416
0,0247	0,2932	0,0308	0,1119	36,018
0,0496	0,2857	0,0503	0,1095	36,142
0,0997	0,2707	0,0730	0,1070	35,999
0,1497	0,2556	0,0860	0,1061	35,694

Résultats expérimentaux et modélisation

0,2000	0,2405	0,0948	0,1059	35,310
0,2501	0,2254	0,1017	0,1062	34,868
0,3005	0,2103	0,1077	0,1067	34,365
0,3503	0,1953	0,1134	0,1074	33,811
0,4002	0,1803	0,1192	0,1083	33,200
0,4504	0,1652	0,1254	0,1093	32,515
0,5004	0,1502	0,1324	0,1104	31,745

^a $u(T) = \pm 0,01K$.

^b $u(P) = \pm 5Pa$.

^c $u(x_1) = \pm 0,0005$.

Le tableau (IV.14) rassemble les paramètres d'ajustement de corrélation pour le ternaire étudié selon l'équation de Wohl et les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC. L'écart quadratique moyen (rms), l'écart maximal ($\max \Delta P/kPa$) entre les pressions expérimentale et calculée, pour les différents modèles.

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.14 :

Les paramètres d'ajustement des modèles utilisés pour le ternaire {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à T= 313,15 K. L'écart moyen quadratique de la pression (rms ΔP (kPa)) et l'écart maximal (max ΔP).

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Wohl
2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1- hexène (3)				
λ_{12} (J/mol)=5501,4661	b_{12} (J/mol)=3487,1669	$(u_{12} - u_{22})$ (J/mol)=-538,5440	$C_0 = 4,0793$	
λ_{21} (J/mol)=1081,8107	b_{21} (J/mol)=4129,7179	$(u_{21} - u_{11})$ (J/mol)=1969,0490	$C_1 = -2,4756$	
λ_{13} (J/mol)=5939,1782	b_{13} (J/mol)=2464,7610	$(u_{13} - u_{33})$ (J/mol)= -813,7210	$C_2 = 0,0614$	
λ_{31} (J/mol)=322,0415	b_{31} (J/mol)=4566,5900	$(u_{31} - u_{11})$ (J/mol)=2430,2301		
λ_{23} (J/mol)= -605,2900	b_{23} (J/mol)= -212,7083	$(u_{23} - u_{33})$ (J/mol)= 440,9489		
λ_{32} (J/mol)= 796,4736	b_{32} (J/mol)= 379,5945	$(u_{32} - u_{22})$ (J/mol)= -311,5070		
	$\alpha_{12} = 0,5747$			
	$\alpha_{13} = 0,6176$			
	$\alpha_{23} = 0,3000$			
rmsΔP/kPa	0,079	0,060	0,166	0,149
maxΔP /kPa	0,321	0,222	0,669	0,337

Résultats expérimentaux et modélisation

Les valeurs de la pression totale (P), l'énergie d'excès de Gibbs (G^E), la composition de la phase vapeur (y_1 , y_2) calculées à l'aide de l'équation de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide (x_1) pour le ternaire étudié à $T = 313,15$ K sont regroupées dans le tableau (IV.15).

Tableau IV.15:

La pression de vapeur P, l'énergie de Gibbs d'excès (G^E), la composition de la phase vapeur (y_1 , y_2) et l'énergie molaire de mélange (G^M) calculées à l'aide de l'équation de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide (x_1 , x_2) pour le ternaire {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T = 313,15$ K.

x_1	x_2	y_1	y_2	P (kPa)	G^E (J/mol)	G^M (J/mol)
0,6804	0,2921	0,3103	0,5445	15,75	965,579	-910,39
0,6626	0,2845	0,2792	0,4714	17,28	982,641	-1063,65
0,6299	0,2705	0,2363	0,3711	19,93	1010,338	-1266,61
0,5925	0,2545	0,2015	0,2905	22,73	1035,898	-1426,13
0,5601	0,2406	0,1791	0,2390	24,96	1052,438	-1522,36
0,5246	0,2254	0,1601	0,1956	27,21	1064,190	-1593,77
0,4908	0,2109	0,1456	0,1631	29,18	1068,847	-1634,80
0,4561	0,1960	0,1334	0,1362	31,03	1066,622	-1653,68
0,4211	0,1810	0,1231	0,1139	32,74	1056,718	-1651,76
0,3843	0,1652	0,1139	0,0945	34,38	1037,436	-1629,19
0,3505	0,1507	0,1065	0,0795	35,76	1011,197	-1591,38
0,2903	0,6769	0,2448	0,6472	16,50	989,051	-925,66
0,2832	0,6605	0,2295	0,5961	17,41	977,890	-1087,39
0,2688	0,6269	0,2032	0,5078	19,22	953,705	-1341,75
0,2537	0,5918	0,1809	0,4333	21,07	926,377	-1539,26

Résultats expérimentaux et modélisation

0,2394	0,5584	0,1634	0,3751	22,77	898,431	-1681,38
0,2242	0,5231	0,1478	0,3234	24,52	866,675	-1793,71
0,2096	0,4890	0,1349	0,2809	26,17	833,645	-1871,14
0,1944	0,4536	0,1232	0,2431	27,82	797,014	-1922,62
0,1797	0,4192	0,1131	0,2110	29,38	758,753	-1947,29
0,1648	0,3844	0,1040	0,1824	30,92	717,349	-1948,28
0,1499	0,3498	0,0956	0,1572	32,41	673,192	-1926,30
0,2921	0,0303	0,0853	0,0131	41,73	923,555	-974,96
0,2832	0,0598	0,0873	0,0261	40,66	918,902	-1168,66
0,2664	0,1156	0,0912	0,0511	38,71	906,066	-1435,09
0,2556	0,1511	0,0937	0,0675	37,53	895,222	-1562,52
0,2406	0,2007	0,0972	0,0911	35,92	876,508	-1702,08
0,2254	0,2510	0,1007	0,1161	34,36	853,366	-1806,60
0,2105	0,3006	0,1041	0,1418	32,88	826,459	-1879,22
0,1953	0,3508	0,1074	0,1692	31,42	795,108	-1925,74
0,1802	0,4008	0,1106	0,1981	30,01	759,654	-1947,61
0,1652	0,4508	0,1134	0,2290	28,63	720,137	-1946,46
0,1501	0,5008	0,1159	0,2622	27,28	676,396	-1923,18
0,6797	0,0257	0,1442	0,0273	32,37	817,761	-1048,18
0,6623	0,0505	0,1468	0,0523	31,52	858,823	-1177,39
0,6272	0,1006	0,1521	0,0998	29,94	931,793	-1353,68
0,5924	0,1503	0,1574	0,1436	28,51	991,392	-1467,27
0,5573	0,2005	0,1628	0,1851	27,21	1038,781	-1542,67
0,5224	0,2504	0,1680	0,2243	26,03	1073,411	-1589,10
0,4875	0,3003	0,1731	0,2620	24,94	1095,804	-1613,12
0,4526	0,3504	0,1781	0,2986	23,94	1105,956	-1618,29
0,4177	0,4003	0,1829	0,3343	23,02	1103,851	-1607,02

Résultats expérimentaux et modélisation

0,3828	0,4504	0,1873	0,3696	22,17	1089,397	-1580,79
0,3479	0,5004	0,1913	0,4046	21,37	1062,519	-1540,69
0,0214	0,6800	0,0404	0,3787	23,69	155,852	-1681,19
0,0471	0,6621	0,0726	0,3660	24,04	281,814	-1739,06
0,0993	0,6259	0,1110	0,3517	24,26	500,547	-1784,33
0,1499	0,5907	0,1323	0,3449	24,21	673,168	-1788,68
0,2112	0,5481	0,1490	0,3410	24,00	837,425	-1768,34
0,2495	0,5215	0,1570	0,3399	23,83	918,117	-1746,57
0,2999	0,4865	0,1659	0,3393	23,57	1001,518	-1710,06
0,3501	0,4516	0,1740	0,3394	23,28	1060,438	-1666,39
0,4001	0,4168	0,1818	0,3399	22,96	1096,826	-1616,43
0,4500	0,3822	0,1898	0,3407	22,59	1112,101	-1560,53
0,5001	0,3473	0,1984	0,3415	22,17	1107,223	-1498,17
0,0247	0,2932	0,0308	0,1119	35,97	174,890	-1679,07
0,0496	0,2857	0,0503	0,1095	36,06	296,363	-1730,55
0,0997	0,2707	0,0730	0,1070	35,91	502,244	-1775,43
0,1497	0,2556	0,0860	0,1061	35,60	666,563	-1786,25
0,2000	0,2405	0,0948	0,1059	35,23	797,063	-1779,44
0,2501	0,2254	0,1017	0,1062	34,82	897,085	-1761,16
0,3005	0,2103	0,1077	0,1067	34,37	971,165	-1733,96
0,3503	0,1953	0,1134	0,1074	33,88	1020,845	-1699,62
0,4002	0,1803	0,1192	0,1083	33,32	1049,066	-1658,23
0,4504	0,1652	0,1254	0,1093	32,66	1057,096	-1609,72
0,5004	0,1502	0,1324	0,1104	31,90	1045,971	-1553,97

Résultats expérimentaux et modélisation

La variation de la pression de vapeur totale réduite par le modèle de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide expérimentale pour le système ternaire (2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) +1-hexène (3)) est représentée dans la figure (IV.11).

Cette figure montre que la pression d'équilibre totale augmente de la valeur de la pression de vapeur saturante du composé le moins volatile (2-butanol) à la pression de vapeur saturante du composé le plus volatile (1-hexène).

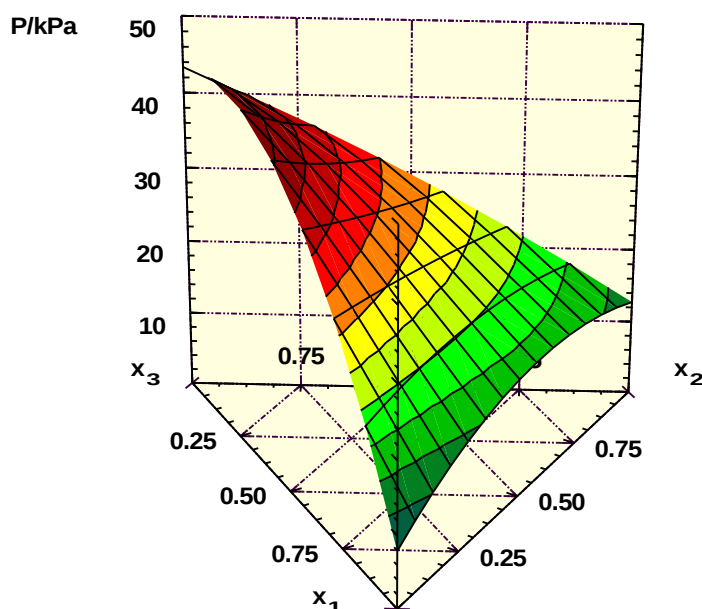


Figure IV.11: Représentation graphique de la surface de la pression réduite par le modèle de Wilson en fonction de la composition de la phase liquide pour le système ternaire { 2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) +1-hexène (3)} à T=313,15 K.

L'énergie de Gibbs d'excès (G^E) calculée à l'aide de l'équation de Wilson à T = 313,15 K pour le ternaire (2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) +1-hexène (3)) en fonction de la composition de la phase liquide (x_1 , x_2 , x_3) est représentée dans la figure (IV.12).

Ce système ternaire présente une déviation positive par rapport à l'idéalité dans tout l'intervalle de composition. L'énergie de Gibbs d'excès molaire augmente jusqu'à une valeur maximale qui correspond au système binaire le moins idéal.

Pour le mélange (2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)), la valeur maximale de G^E correspond au système binaire le moins idéal (2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)) et elle est autour de 1112 J/mol pour une fraction molaire en 2-butanol de 0,45.

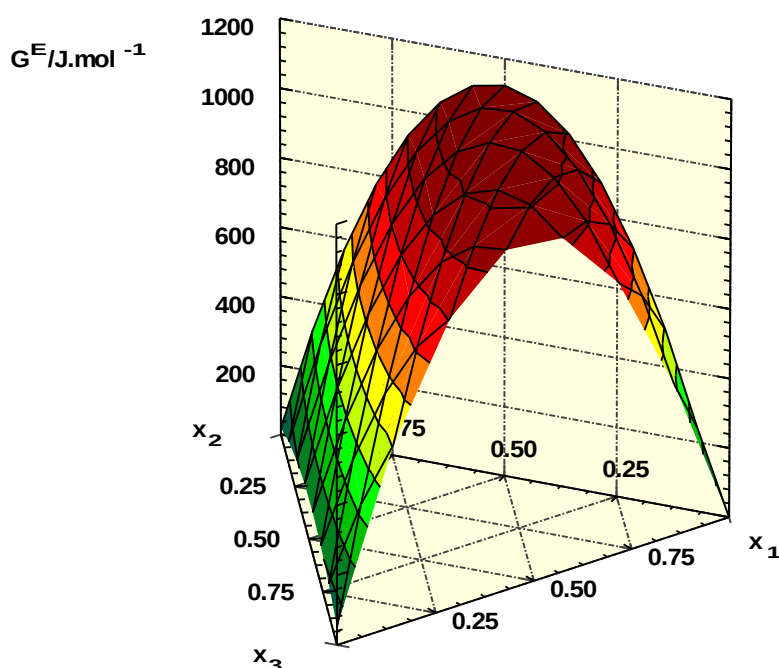


Figure IV.12: Représentation graphique de la surface de l'énergie de Gibbs d'excès molaire. G^E en fonction de la composition de la phase liquide pour le système ternaire {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15$ K.

IV.2.2. Application du modèle UNIFAC Modifié (*Dortmund*)

Dans cette partie de notre travail et comme mentionné dans le premier chapitre, le modèle *UNIFAC modifié (Dortmund)* a été appliqué pour les systèmes binaires et ternaires. A cet effet, nous avons utilisé le logiciel PROSIM qui permet le calcul des propriétés physico-chimiques et des équilibres entre phases, il dispose, entre autres, des modèles de coefficients d'activité (UNIFAC modifié (*Dortmund*) (Gmehling, (1993, 1998))), des équations d'état (PSRK et VTPR) et d'une base de données DIPPR riche de plus de 2000 composants.

Les méthodes de contributions de groupes reposent sur le fait que toute molécule peut être construite à partir d'un nombre fini de groupes élémentaires, un groupe étant un morceau de molécule, un motif de base. Les groupes sont donc des unités moléculaires et qui permettent lorsqu'on les assemble de former n'importe quelle molécule existante.

L'utilisation du modèle de contribution de groupes UNIFAC *modifié (Dortmund)* nécessite le découpage de chaque molécule et la connaissance des valeurs des r_i et q_i respectivement le volume relatif et la surface relative de la molécule. Donc, avant d'effectuer le calcul avec ce modèle, il convient de vérifier que la décomposition des molécules est bien renseignée.

A titre d'exemple, considérons la molécule de 1-butanol:

On peut décomposer cette molécule en trois groupes différents (ou trois unités constitutives): un groupe CH_3 , trois groupes CH_2 et un groupe OH .

La molécule 2-butanol est constituée de deux groupes CH_3 , d'un groupe CH_2 , d'un groupe CH et d'un groupe OH , le tableau (IV.16) représente le découpage des molécules étudiées.

Les résultats de l'application du modèle UNIFAC (Do) à la température 313,15 K, sont reportés graphiquement sur les figures (IV.13 à IV.19)

Dans le cas des systèmes binaires, on constate que le modèle UNIFAC Modifié (Do) restitue mieux les valeurs expérimentales et reproduit mieux l'azéotrope, comme le montrent les figures (IV.14, IV.15 et IV.16).

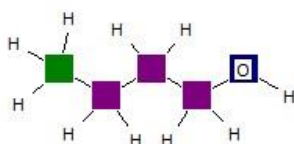
Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.16: Découpage des molécules tiré de la banque de données DDBST.

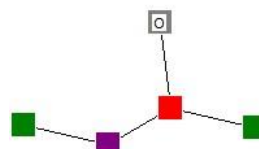
Découpage des molécules étudiées selon le modèle prédictif Modified UNIFAC (Dortmund)

Total	Groupe	Couleur
1	CH ₃	
3	CH ₂	
1	OH (p)	

Total	Groupe	Couleur
2	CH ₃	
1	CH ₂	
1	CH	
1	OH (s)	



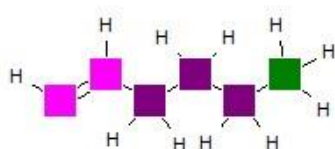
1-Butanol (C₄H₁₀O)



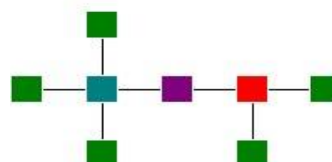
2-Butanol (C₄H₁₀O)

Total	Groupe	Couleur
1	CH ₃	
3	CH ₂	
1	CH ₂ =CH	

Total	Groupe	Couleur
5	CH ₃	
1	CH ₂	
1	CH	
1	C	



1-Hexène (C₆H₁₂)



2,2,4-Triméthylpentane (C₈H₁₈)

Dans les figures (IV. 18. IV. 19), nous présentons les résultats obtenus pour les systèmes ternaires pour le modèle Modified UNIFAC (Do) comparés aux données expérimentales.

L'allure des courbes montre qu'un écart apparaît entre les points expérimentaux et les prédictions du modèle Modified UNIFAC (Do) dans le cas des systèmes ternaires mais l'allure de la courbe reste la même.

Du point de vue quantitatif, l'application du modèle Modified UNIFAC (Dortmund) aux mélanges ternaires conduit à un écart relativement grand entre le calcul et l'expérience.

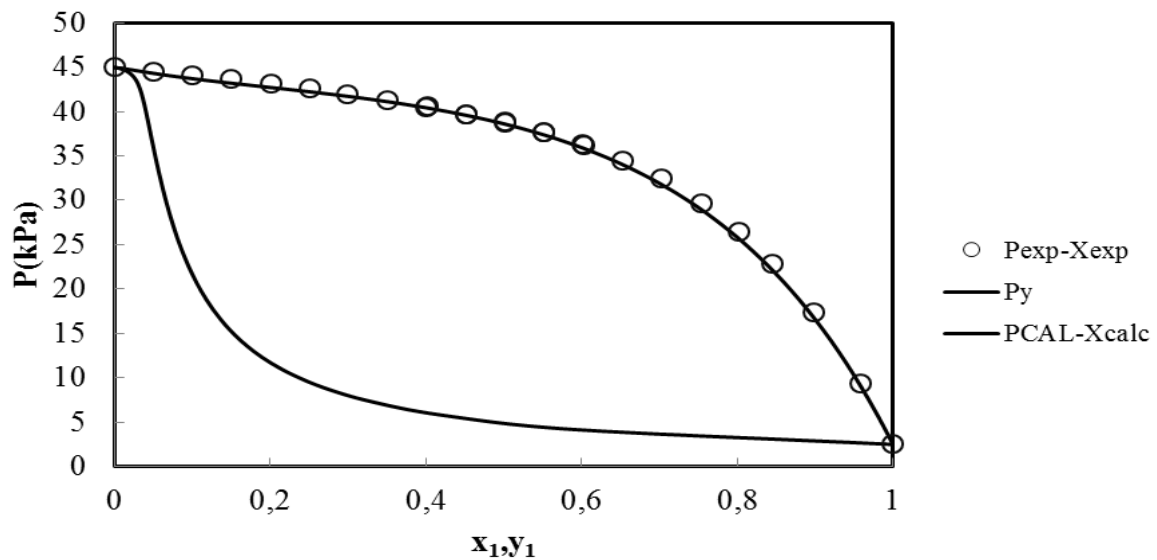


Figure IV.13: Modélisation de l'isotherme ($T= 313,15$ K) du système : 1- Butanol (1) +1-hexène (2): (—); Mod UNIFAC(Do); (○) points expérimentaux.

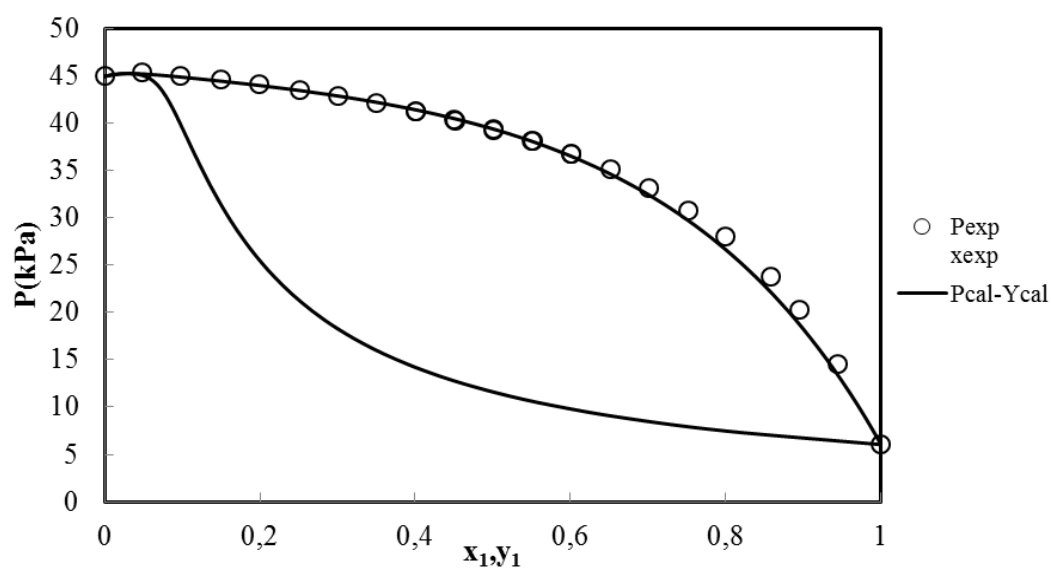


Figure IV.14: Modélisation de l'isotherme ($T= 313,15$ K) du système : 2- Butanol (1) + 1-hexène (2): (—); Mod UNIFAC(Do); ($\circ$) points expérimentaux.

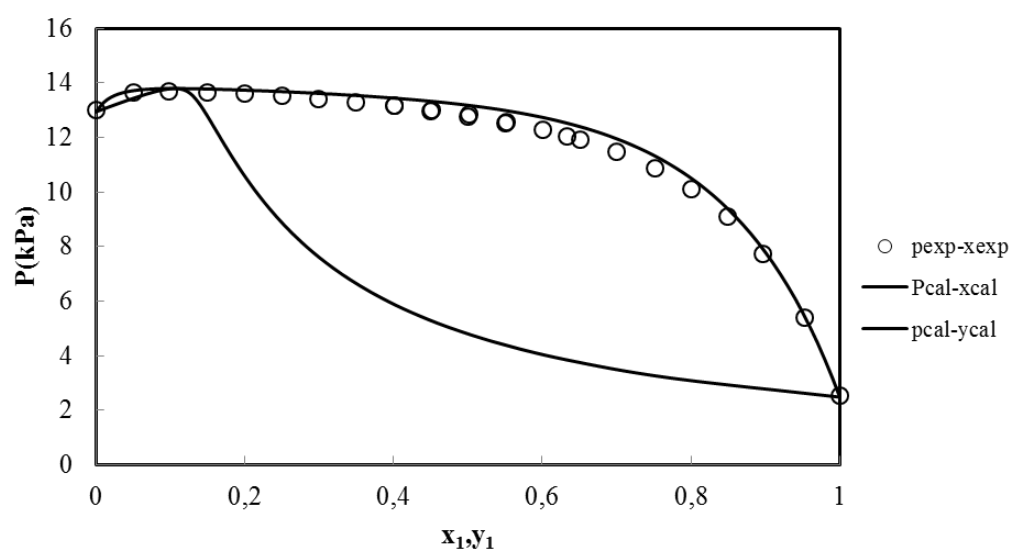


Figure IV.15: Modélisation de l'isotherme ($T= 313,15$ K) du système : 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2): (—); Mod UNIFAC(Do); ($\circ$) points expérimentaux.

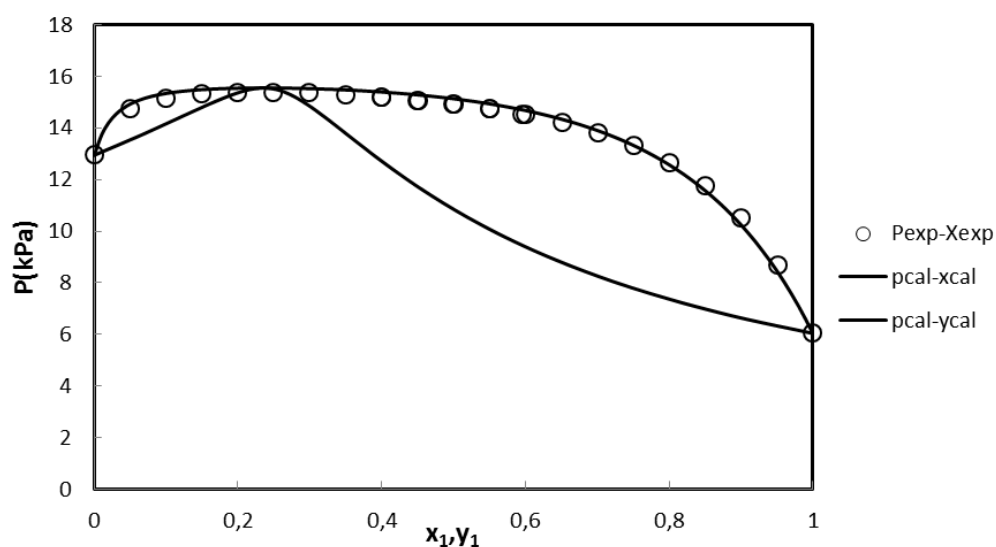


Figure IV.16: Modélisation de l'isotherme ($T= 313,15$ K) du système : 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2): (—); Mod UNIFAC(Do); ($\circ$) points expérimentaux.

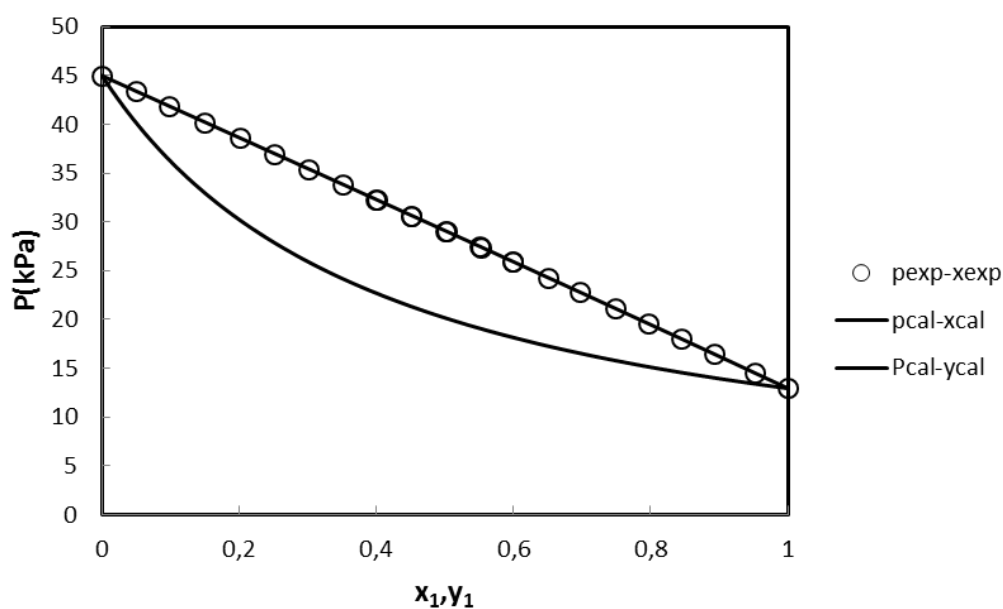


Figure IV.17 : Modélisation de l'isotherme ($T= 313,15$ K) du système : 1- Hexène (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2): (—); Mod UNIFAC(Do); ($\circ$) points expérimentaux.

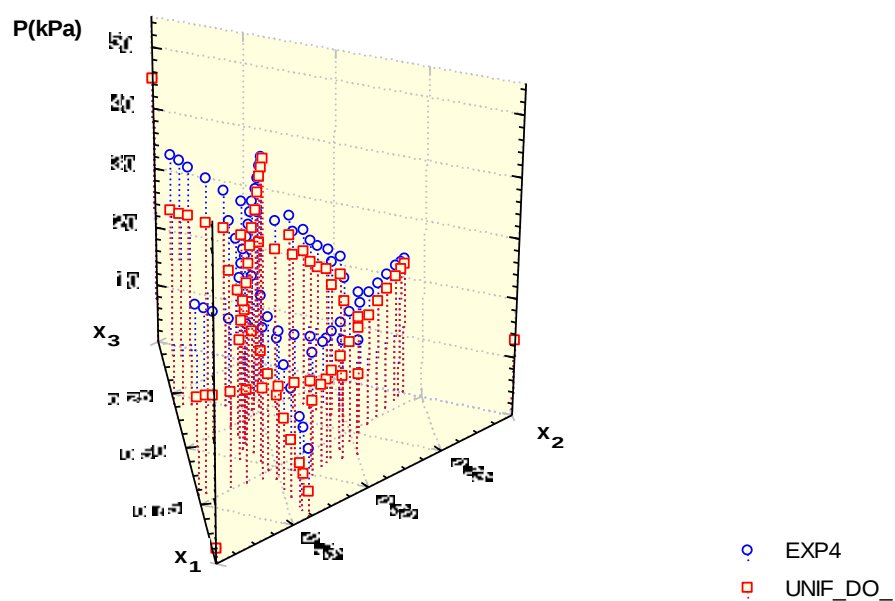


Figure IV.18: Comportement $P(x_1, x_2, x_3)$ expérimental et calculé par le modèle UNIFAC Mod(Do) pour le système {1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15\text{K}$.

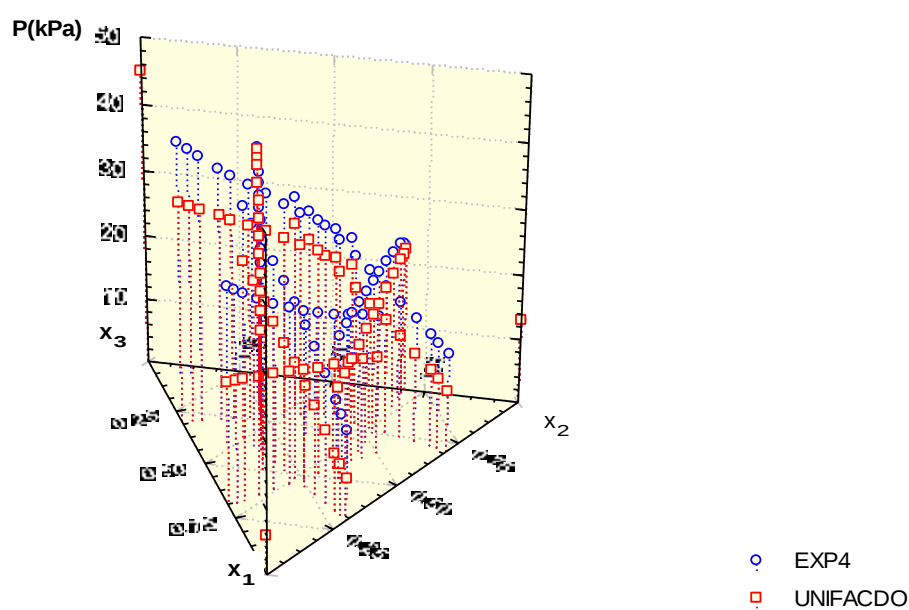


Figure IV.19: Comportement $P(x_1, x_2, x_3)$ expérimental et calculé par le modèle UNIFAC Mod(Do) pour le système {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15\text{K}$.

IV.2.3. Application des équations d'état PC-SAFT & CPA

Dans cette partie du travail, une nouvelle approche est appliquée aux systèmes étudiés expérimentalement. L'objectif est d'utiliser une équation d'état pour décrire l'équilibre liquide-vapeur et l'association dans le cas des systèmes associés et faire une comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la modélisation.

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

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

A cet effet, le logiciel SPECS a été utilisé pour effectuer les calculs pour les systèmes binaires. Les systèmes étudiés sont rapportés dans le tableau (IV.17). Les équations utilisées nécessitant un certain nombre de paramètres, ceux-ci sont rapportés dans les tableaux (IV.18 et IV.19).

Tableau IV.17 : Systèmes traités par les équations d'état PC-SAFT et CPA.

Système	T (mesure) [K]	Référence
1-Butanol (1) + 1-Hexène (2)	313,15	(S. Ghellai et <i>al.</i> , 2013)
1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	313,15	(A. Belabbaci et <i>al.</i> , 2012)
2-Butanol (1) + 1-Hexène (2)	313,15	(S. Ghellai et <i>al.</i> , 2014)
2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	313,15	(A. Belabbaci et <i>al.</i> , 2014)
2,2,4-triméthylpentane (1) + 1-Hexène (2)	313,15	(C. Chamorro et <i>al.</i> , 2004)
1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	313,15	(S. Ghellai et <i>al.</i> , 2013)
+ 1-Hexène (3)		
2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)	313,15	(S. Ghellai et <i>al.</i> , 2014)
+ 1-Hexène (3)		

Résultats expérimentaux et modélisation

Tableau IV.18 : Paramètres des composés purs pour l'équation d'état PC- SAFT.

Composé	Nombre de segment m	Energie du segment ε_i/k	Diamètre du segment σ_i (Å)	L'énergie d'association ε^{AiBi}/k (K)	Volume d'association K^{AiBi}
1-Butanol	2,7515	259,59	3,6139	2544,6001	0,0067
2-Butanol	3,5538	227,6100	3,2683	2168,00	0,0077
1-Hexène	2,9853	236,81	3,7753	0	0
2,2,4-triméthyl pentane	3,1413	249,7700	4,0862	0	0

Tableau IV.19: Paramètres des composés purs pour l'équation d'état CPA.

Composé	$a_0(\text{atm.cm}^6/\text{mol}^2).10^{-7}$	c_1	b (cm ³ /mol)	ε^{AB} (atm.cm ³ /mol).10 ⁻⁵	β^{AB}	Site
1-Butanol	1,5490	0,9784	79,7	2,0725	0,0082	2B
2-Butanol	1,5402	0,9239	79,7	2,0725	0,0041	2B
1-Hexène	2,1695	0,843	102			NA
2,2,4-Triméthyl pentane	3,1721	0,8699 0	138,75			NA

Les résultats de calcul des équilibres liquide-vapeur pour les systèmes étudiés en comparaison avec les résultats expérimentaux sont représentés dans les figures (IV.20 à IV.24).

Les deux équations reproduisent le comportement non idéal pour les systèmes 1-butanol (1) +1-hexène (2) et le 2,2,4-triméthylpentane (1) +1-hexène (2), tandis que pour les mélanges 2-butanol (1) +1-hexène (2), 1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) et 2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2), la présence de l'azéotrope aux compositions élevées en hydrocarbure est également reproduite. Ce comportement, est à la limite de séparation de phases.

Il est à signaler que l'utilisation d'une faible valeur pour le paramètre d'interaction binaire k_{ij} a été suffisante pour atteindre une bonne concordance qualitative et quantitative.

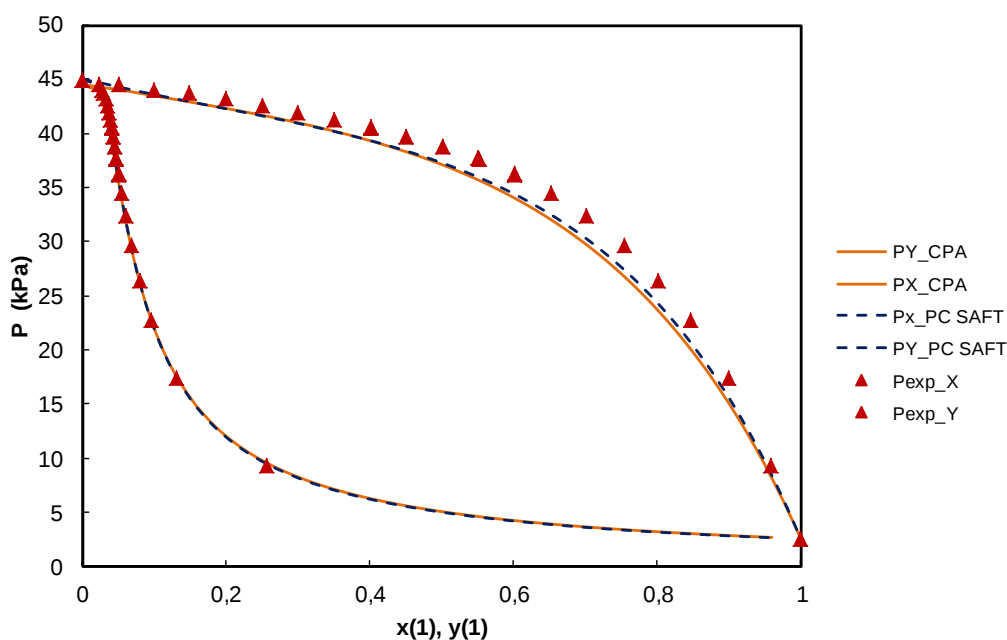


Figure IV.20: Equilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

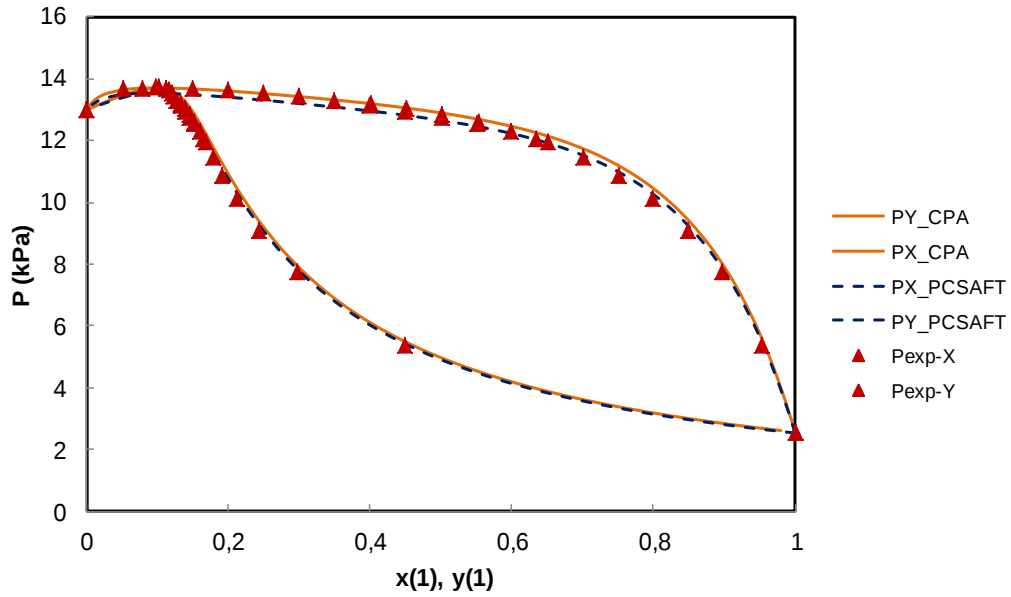


Figure IV.21 : Equilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 2,2,4-Triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

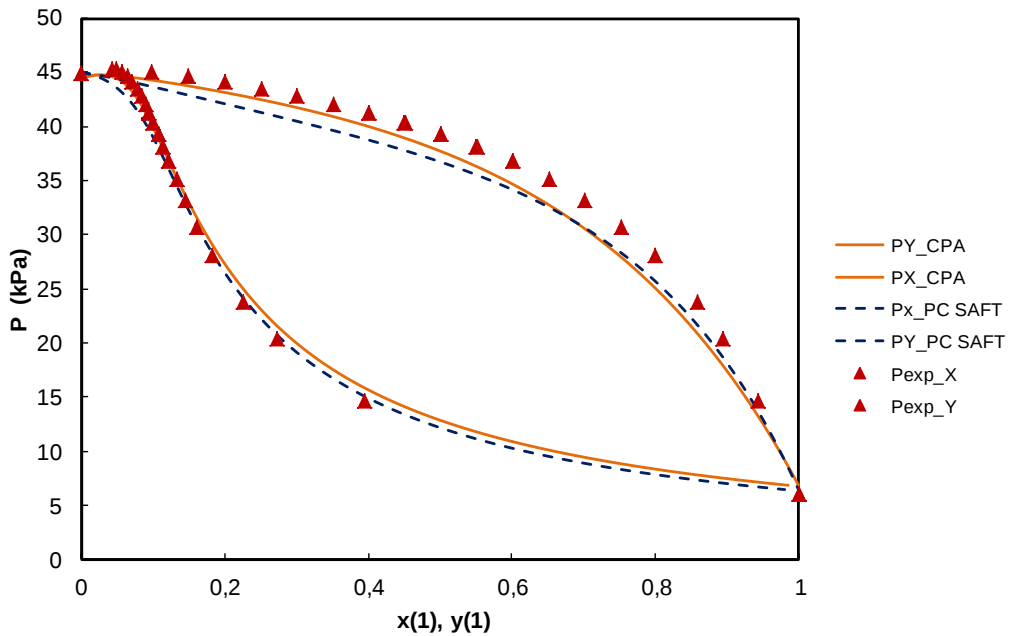


Figure IV.22: Equilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

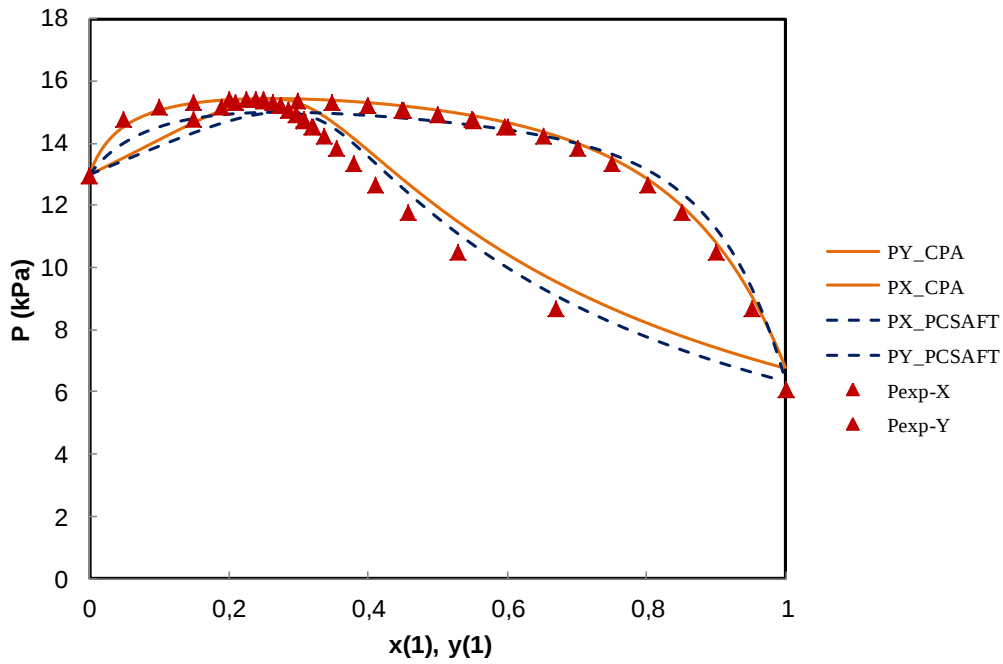


Figure IV.23: Equilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

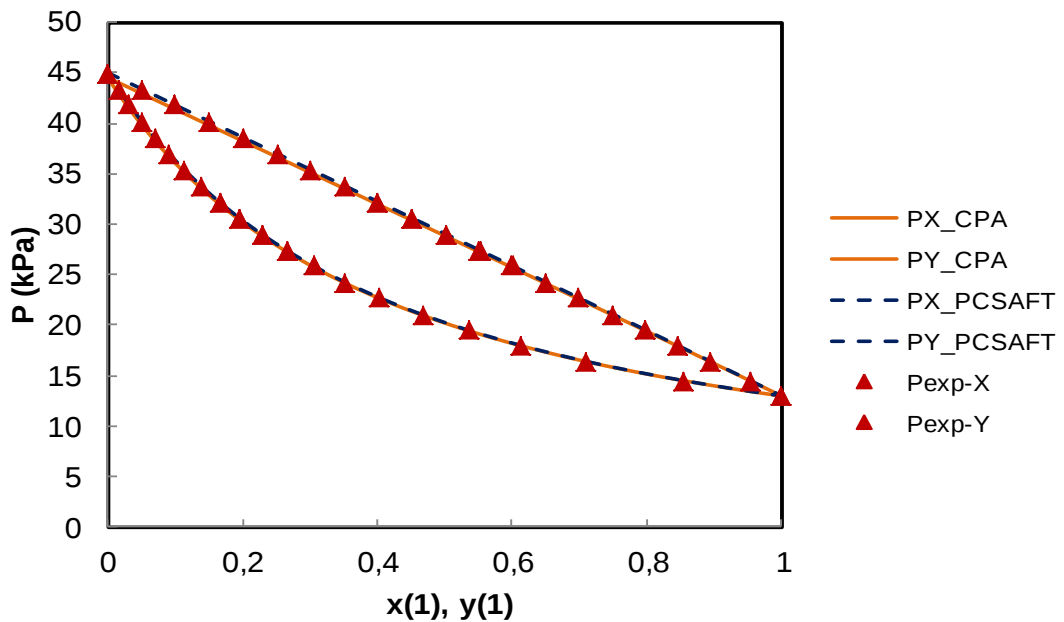


Figure IV.24: Equilibre liquide vapeur du système 2,2,4-triméthylpentane (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

IV.2.4. Application des équations d'état PSRK & VTPR

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus après le traitement des systèmes binaires et ternaires à l'aide des équations d'état PSRK et VTPR dont les descriptions ont été données précédemment.

Cette approche est basée sur l'application des équations d'état et des règles de mélange complexes associant une équation d'état avec un modèle de coefficient d'activité dans le but de combiner les avantages des équations d'états (utilisation aux faibles et hautes pressions) et des modèles de coefficient d'activité (description de la non idéalité de la phase liquide).

A cet effet, nous avons utilisé le logiciel PROSIM et nous avons effectué les calculs à l'aide des équations d'état choisies. Nous représentons dans les figures ci-dessous les résultats de calcul par les équations PSRK et VTPR.

Les résultats obtenus à l'aide des deux équations d'état sont en accord avec les données expérimentales dans le cas du mélange (2,2,4-triméthylpentane (1) + 1-hexène (2)). Des écarts apparaissent cependant entre PSRK et VTPR, dans le cas des autres systèmes.

Nous avons noté dans le cas de ces mélanges : (1-butanol (1) + 1-hexène (2)), 1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2), 2-butanol (1) + 1-hexène (2), 2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2)) que l'équation PSRK est plus performante puisqu'elle est capable de représenter correctement les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et généralement elle s'approche la mieux des données expérimentales. Il en est de même pour les deux systèmes ternaires.

Il apparaît dans les figures (IV.30, IV.31, IV.32, IV.33), que le modèle PSRK restitue le mieux les données expérimentales. Par contre, le modèle VTPR s'écarte de nos valeurs expérimentales. Cela pouvant être expliqué par l'utilisation de la banque de données encore très peu fournies en données expérimentales.

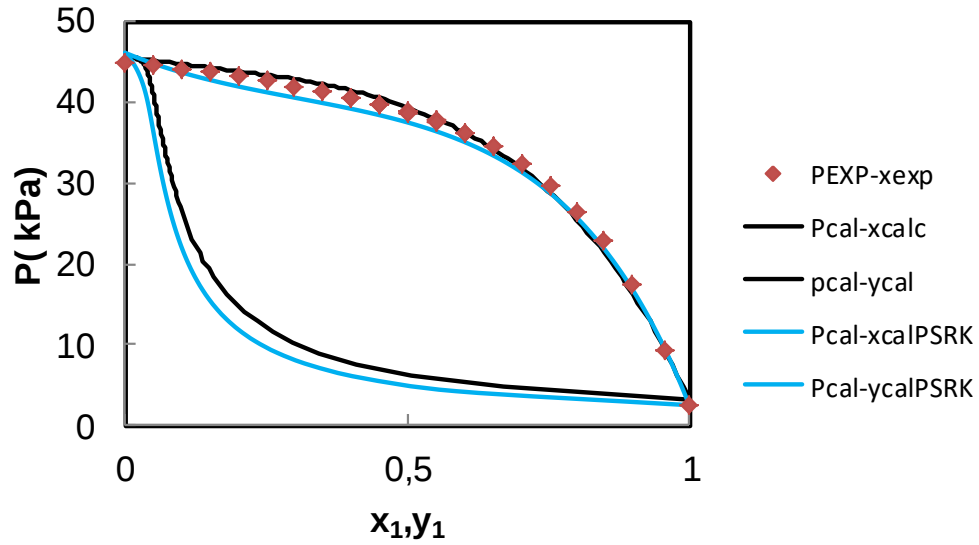


Figure IV.25: Equilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

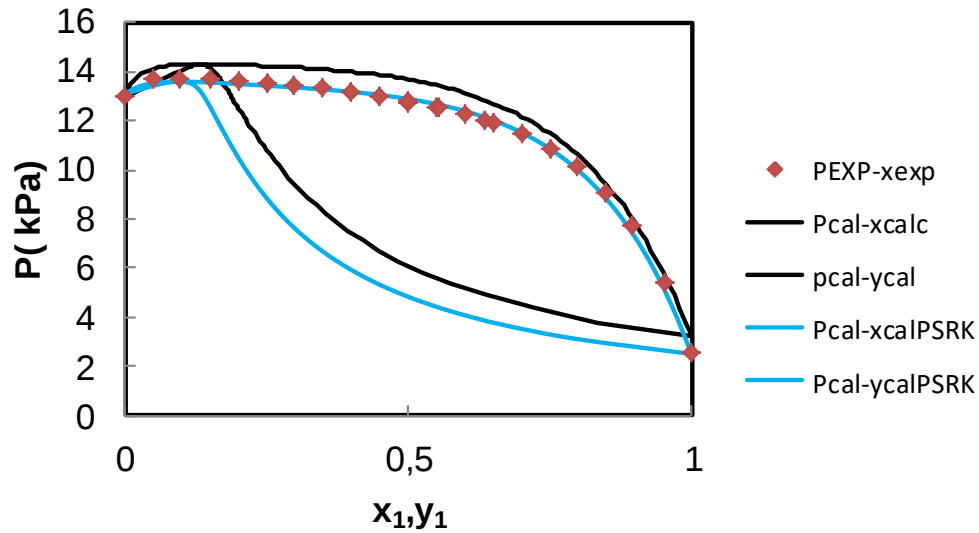


Figure IV.26: Equilibre liquide vapeur du système 1-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

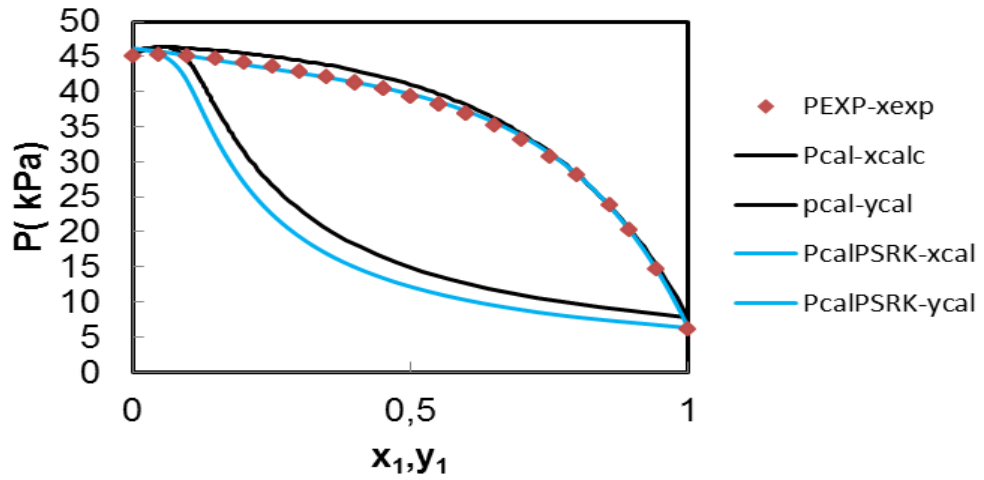


Figure IV.27: Equilibre liquide vapeur du système 2- Butanol (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

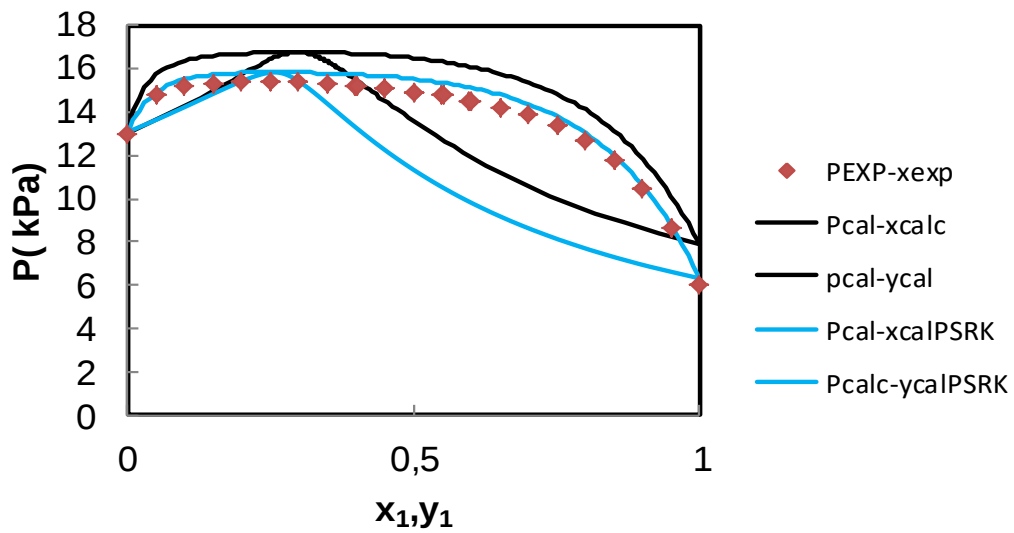


Figure IV.28: Equilibre liquide vapeur du système 2-Butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

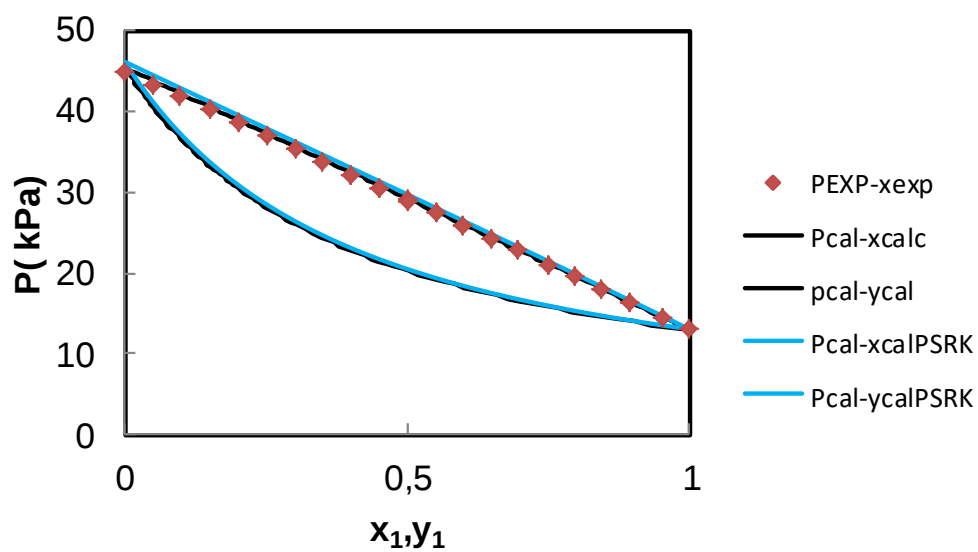


Figure IV.29: Equilibre liquide vapeur du système 2,2,4-triméthylpentane (1) + 1-Hexène (2) à la température de 313,15 K. Comparaison des valeurs expérimentales avec la prédiction des équations d'état.

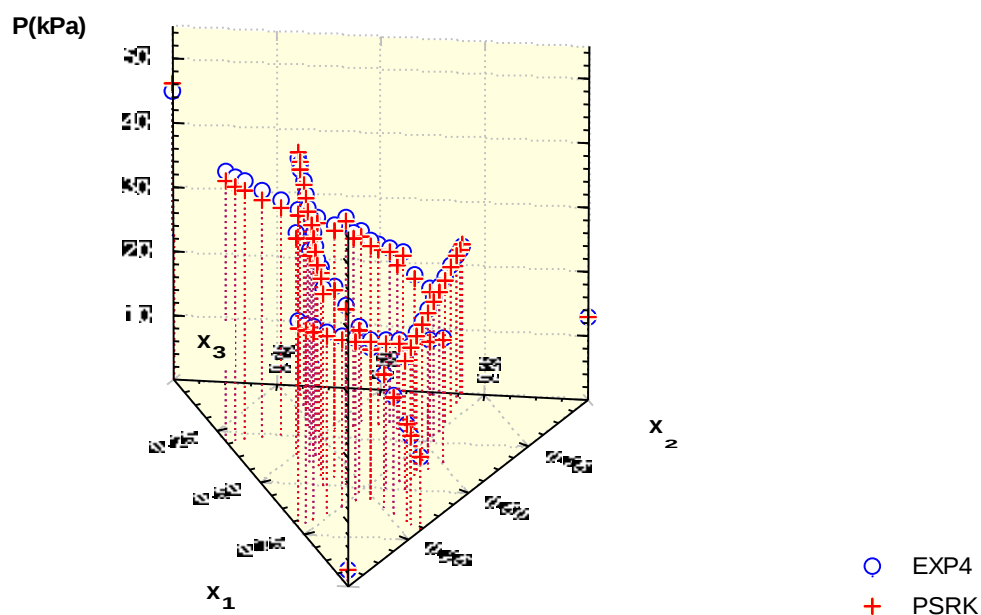


Figure IV.30: Comportement $P(x_1, x_2, x_3)$ expérimental et calculé par l'équation PSRK pour le système {1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15$ K.

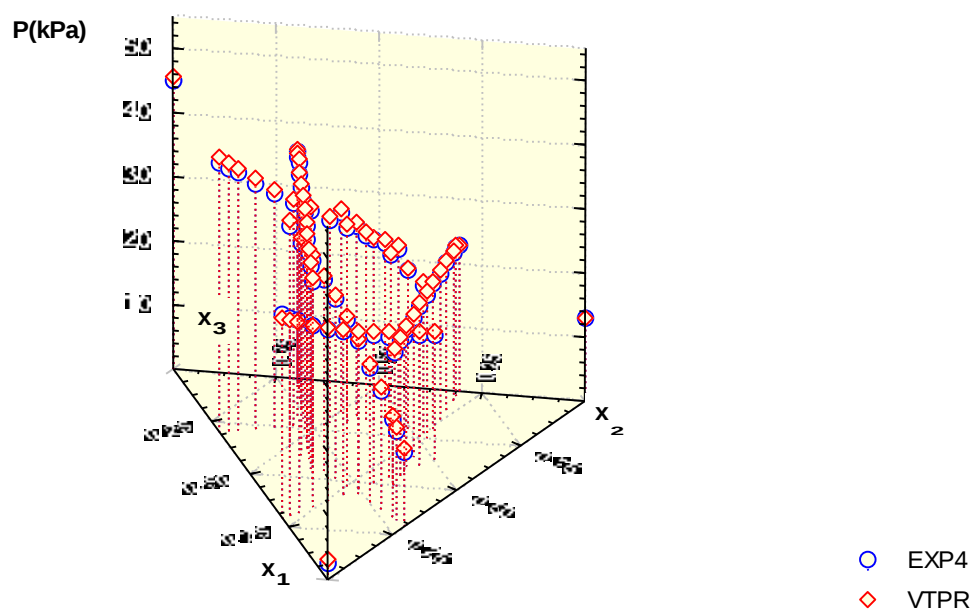


Figure IV.31: Comportement $P(x_1, x_2, x_3)$ expérimental et calculé par l'équation VTPR pour le système {1-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15$ K.

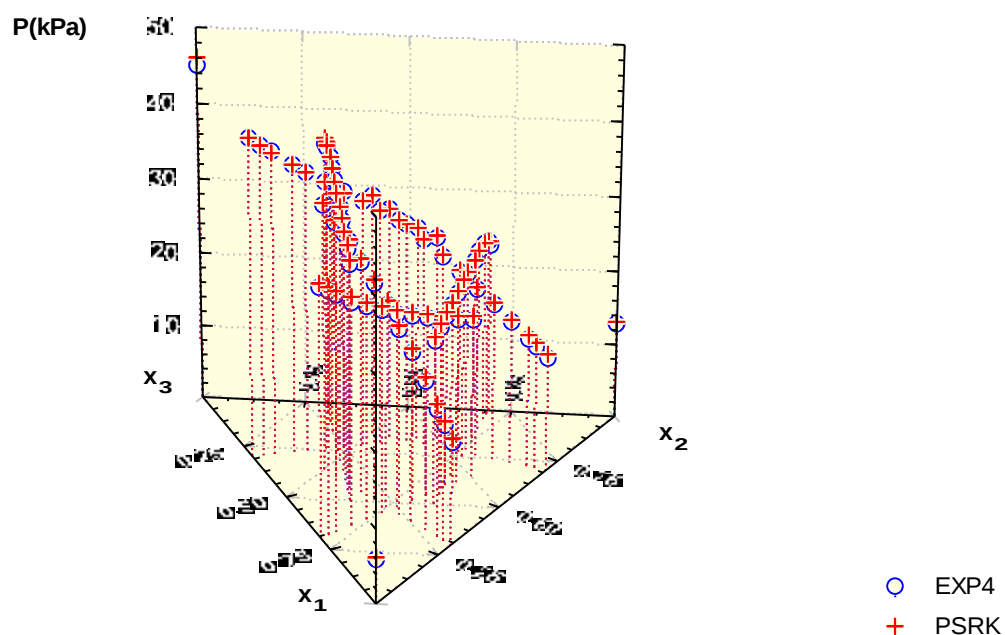


Figure IV.32: Comportement $P(x_1, x_2, x_3)$ expérimental et calculé par l'équation PSRK pour le système {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15$ K.

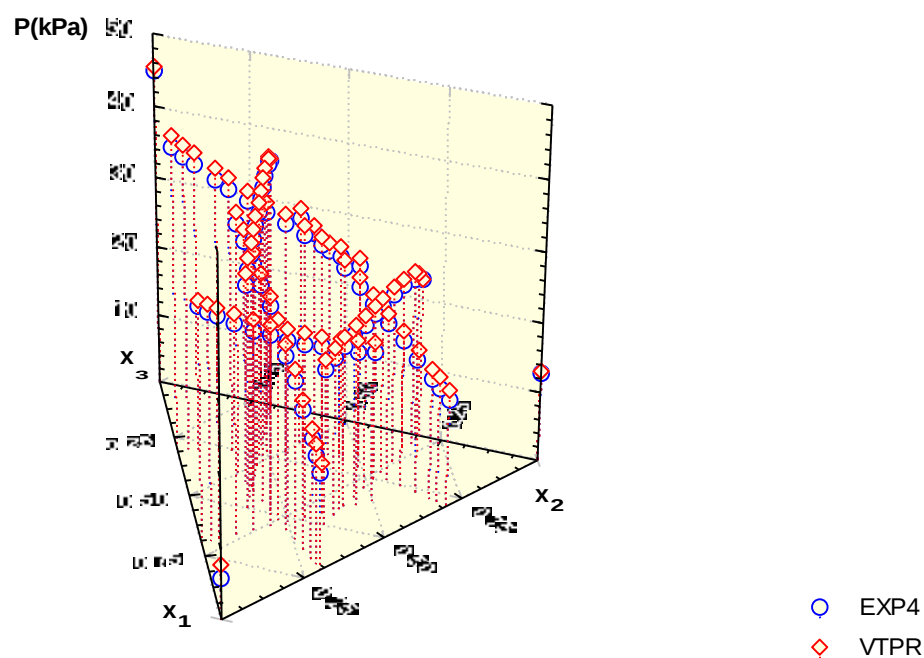


Figure IV.33 : Comportement $P(x_1, x_2, x_3)$ expérimental et calculé par l'équation VTPR pour le système {2-butanol (1) + 2,2,4-triméthylpentane (2) + 1-hexène (3)} à $T=313,15$ K.

Références bibliographiques

- Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for The Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* **1975**, 21, 116-128.
- Ambrose, D.; Giassee, N. B. Vapor Pressures and Critical Temperatures of Some Alkanoic Acids: C₁ to C₁₀. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, 19, 505-519.
- Barker, J. A. Determination of activity coefficients from total pressure measurements. *Aust. J. Chem.* **1953**, 6, 207-210.
- Belabbaci, A.; Villamañán, R. M.; Negadi, L.; Martín, M. C.; Ait Kaci, A.; Villamañán, M. Vapor- Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing 1-Butanol and Hydrocarbons at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 114–119.
- 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 (3), 982–987.
- Brown, I.; Smith, F. Liquid-vapor equilibriums. IX. The systems propanol + benzene and butanol+benzene at 45 °C. *Aust. J. Chem.* **1959**, 12, 407-412.
- Chamorro, C. R.; Martín, M. C.; Villamañán, M. A.; Segovia, J.J. Characterization and Modelling of a Gasoline Containing 1,1-Dimethylethyl Methyl Ether (MTBE), Diisopropyl Ether (DIPE) or 1,1-Dimethylpropyl Methyl Ether (TAME) as Fuel Oxygenate Based on New Isothermal Binary Vapor–Liquid Data. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 220, 105–112.
- Garriga, R.; Martinez, S.; Pérez, P.; Gracia, M. Vapor Pressures at Several Temperatures, and Excess Functions at $T = 298.15$ K of (Butanone + 2-Butanol). *J. Chem. Thermodyn.* **1999**, 31, 117-127.
- Garriga, Rosa ; Martínez, Santiago ; Pérez, Pascual ; Gracia, Mariano. Thermodynamic excess properties for binary mixtures of 1-chlorobutane with 2-butanol or 2-methyl-1 propanol. *Fluid Phase Equilibria* 181, **2001**, 203–214.
- Geiseler, G.; Stihnel, K.; Quitzs, K.; Excess behaviours of binary mixtures from isomeric butanols. *Z. Phys. Chem.* **1973**, 254, 261-270.
- Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, F. Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution Revision and Extension. 2. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1982**, 21, 118-127.

Références bibliographiques

- Goral, M.; Asmanova, N. Vapour-Liquid Equilibria in Nonpolar Mixtures Part I. 2,2,4-Trimethylpentane with Benzene, Methylbenzene, o-xylene, p-xylene, Ethylbenzene and Propylbenzene at 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, *86*, 201-209.
- Hauschild, T.; Wu, S.; Sandler, S. I. Vapor-Liquid Equilibrium of the Mixtures 2-Furaldehyde/1-Butanol and 2-Furaldehyde/4-Methyl-2-Pentanone. *J. Chem. Eng. Data* **1987**, *32*, 226–229.
- Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. A Generalized Method for Predicting Second virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, *14*, 209-216.
- Hiaki, T.; Taniguchi, A.; Tsuji, T.; Hongo, M. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria of Octane with 1-Butanol, 2-Butanol, or 2-Methyl-2-Propanol. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, *144*, 145–155.
- Kemme, H. R.; Kreps, S. I. Vapor Pressure of Primary n-Alkyl Chlorides and Alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **1969**, *14* (1), 98–102.
- Margules, M. Akad. Wiss. Wien, *Math. Naturwiss.* **1895**, *104*, 1243.
- Oracz, P.; Kolasinska, G. 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*, **1987**, *35*, 253-278.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids. *McGraw Hill: New York*. **1987**.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135-144.
- Segovia, J. J.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Villamañán, M. A. Vapor-Liquid Equilibrium of Ternary Mixtures Containing Methyl tert-Butyl Ether and/or Substitution Hydrocarbons. Methyl tert-Butyl Ether + Heptane + Cyclohexane and Methyl tert-Butyl Ether + Cyclohexane + 1-Hexene at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *43*, 1021–1026.
- TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons. Vapor Pressures; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University: College Station, TX, **1973**.
- TRC-Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non Hydrocarbons. Vapor Pressures and Densities; Thermodynamics Research Center, the Texas A&M University System: College Station, TX, **1973**.

Références bibliographiques

TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons.Vapor Pressures; Thermodynamics Research Center,Texas A&M University: College Station, TX, **1973**.

Villamañán, R. M.; Martín, M. C.; Chamorro, C. R.; Segovia, J. J. Vapor - Liquid Equilibrium of Binary and Ternary Mixtures Containing Isopropyl Ether, 2-Butanol, and Benzene at $T= 313.15$ K. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, 51, 148-152.

Villamañán, R. M.;Vega- Maza, D.; Chamorro, C. R.; Villamañán, M. A. ; Segovia, J. J. Thermodynamics of Fuels with a Biosynthetic Component.II. Vapor-Liquid Equilibrium Data for Binary and Ternary Mixtures Containing Ethyl 1,1-Dimethylether, 1-Hexene, and Cyclohexane at $T = 313.15$ K. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 247–251.

Willingham, C.B.; Taylor, W.J.; Pignocco, J.M.; Rossini, F.D. *Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons*, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)* **1945**, 35, 219-244.

Wilson, G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI: A New Expression for The Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 127- 130.

Wohl, K. “Thermodynamic Evaluation of Binary and Ternary Liquid Systems”, *Chem. Eng. Progress*, **1953**, 49, 218-219.

Conclusion Générale

Conclusion

Le travail rapporté dans cette thèse entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les équilibres entre phases relatif aux systèmes binaires et ternaires formés par des alcools et des hydrocarbures. Ce programme a été développé entre notre groupe de recherche du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, LATA2M de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen d'une part et celui du groupe THERMOCAL de l'université de Valladolid (Espagne) d'autre part.

Pour les mesures expérimentales, un dispositif expérimental précis basé sur la méthode statique a été utilisé, Il a été construit selon la conception originale de Van Ness. Ce montage a permis de déterminer les équilibres liquide-vapeur à $T = 313,15\text{K}$ pour deux systèmes binaires et deux mélanges ternaires.

Dans un premier temps, l'appareil statique a permis de mesurer les tensions de vapeur des corps purs (1-butanol, 2-butanol, 1-hexène, 2,2,4-triméthylpentane) et les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires et ternaires (1-butanol(1)+ 1-hexène (2)), (2-butanol(1)+ 1-hexène (2)), (1-butanol(1)+ 2,2,4-triméthylpentane(2)+1-hexène (3)), (2-butanol(1)+ 2,2,4-triméthylpentane(2)+1-hexène (3)).

Les tensions de vapeur des corps purs disponibles dans la littérature sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues dans ce travail.

Par ailleurs, divers modèles thermodynamiques et équations d'état utilisés dans cette étude pour corrélérer et/ou modéliser les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires et ternaires. Il s'agit :

- Des modèles thermodynamiques de coefficients d'activité: Margules, Wohl, Wilson, NRTL UNIQUAC, UNIFAC modifié (Dortmund).
- Des équations d'état CPA (Cubic Plus Association), PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory), PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) et VTPR (Volume Translated Peng-Robinson).

Les grandeurs (P-x-T) des systèmes binaires et ternaires ont été utilisées afin d'estimer l'énergie de Gibbs et les paramètres d'interaction des modèles de Margules, Wohl, Wilson, NRTL et UNIQUAC.

C'est ainsi que l'application de ces modèles a permis de représenter et de prévoir l'énergie de Gibbs d'excès (enthalpie libre molaire d'excès (G^E)).

Conclusion

Une analyse des résultats de corrélation a montré que c'est l'équation de Margules qui est la mieux adaptée aux systèmes binaires malgré sa relative simplicité. En effet, elle conduit à une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur avec un faible écart par rapport aux autres modèles.

En ce qui concerne les systèmes ternaires, c'est le modèle de Wilson qui s'est avéré le plus performant avec de faibles écarts par rapport aux données expérimentales.

Les résultats de l'application du modèle UNIFAC modifié (Dortmund) aux systèmes binaires constituant les ternaires montrent clairement que ce modèle est très précis car il permet une représentation correcte des diagrammes de phases P - $x(y)$.

Ce n'est pas le cas des systèmes ternaires, puisque le modèle UNIFAC modifié (Dortmund) permet une bonne représentation qualitative (forme) des courbes $P(x_1, x_2, x_3)$. Par contre, du point de vue quantitatif, un écart entre les valeurs calculées et nos données expérimentales est observé.

La troisième étude a été consacrée à la modélisation des diagrammes de phases des systèmes binaires (constituant les deux ternaires) à l'aide de deux équations d'état ayant un fondement théorique : PC-SAFT (Perturbed Chain-Statistical-Associating-Fluid-Theory) et CPA (Cubic-Plus-Association). Les calculs ont montré que ces deux modèles (équations) sont capables de représenter correctement ce type de systèmes avec des faibles paramètres d'interaction (k_{ij}),

Enfin, l'application des équations d'état PSRK (Predictive-Soave-Redlich-Kwong) et VTPR (Volume-Translate-Peng-Robinson) aux systèmes binaires et ternaires a mis en évidence la capacité de l'équation PSRK à reproduire les diagrammes (P, x, y) pour les systèmes binaires et $P(x_1, x_2, x_3)$ pour les systèmes ternaires. Ce n'est pas le cas du modèle VTPR, pour lequel des écarts par rapport aux données expérimentales ont été observés.

Les données expérimentales obtenues représentent une base de données fiable et surtout originale. En effet, cette thèse a permis de mettre, à la disposition de la communauté scientifique, d'un grand nombre de données expérimentales originales puisqu'elle a donné lieu à deux publications parues dans des journaux de spécialité (classe A) et a fait l'objet de plusieurs communications internationales.

Conclusion

Plusieurs perspectives à ce travail sont envisagées. Concernant l'aspect expérimental, nous pensons qu'une des suites possible serait d'acquérir d'autres mesures comme les mesures d'enthalpies molaires d'excès (H^E), les coefficients d'activité à dilution infinie, ainsi que les propriétés thermophysiques (densités, volumes d'excès) des mélanges binaires et ternaires étudiés afin de pouvoir analyser avec précision le comportement de ces mélanges.

Nous pensons également qu'il faudrait poursuivre le travail concernant la modélisation en appliquant d'autres modèles et équations d'état afin de caractériser les propriétés thermodynamiques et thermophysiques de ces mélanges et essayer de développer et améliorer les modèles thermodynamiques. Un intérêt particulier sera porté au modèle COSMO-RS.

Résumé

Le présent travail est une contribution à un programme de recherche qui consiste à caractériser d'un point de vue thermodynamique les mélanges binaires et ternaires formés par des additifs oxygénés et des hydrocarbures.

Les mesures expérimentales des ELV des corps purs et des mélanges ont été effectuées à 313,15K en utilisant un appareil statique.

Les mesures expérimentales ont été utilisées pour la corrélation de l'énergie de Gibbs et pour l'estimation des paramètres d'interaction des modèles: Margules, Wohl, NRTL, Wilson et UNIQUAC en appliquant la méthode de Barker.

Les équations d'état CPA, PC-SAFT, PSRK, VTPR et le modèle UNIFAC (Dortmund) ont été utilisés pour prédire les diagrammes de phases et dans ce cas, les résultats expérimentaux sont comparés avec ceux obtenus par modélisation.

Les résultats obtenus en utilisant les modèles de coefficients d'activité ou les équations d'état montrent la capacité de certains modèles à représenter correctement les diagrammes d'équilibres.

Les mots clés: équilibre liquide-vapeur, appareil statique, butanol, modèles de coefficients d'activité, équations d'état.

Abstract

This work is a contribution to a research program on the thermodynamic characterization of binary and ternary mixtures containing oxygenated additives and hydrocarbons.

Experimental vapor-liquid equilibria (VLE) measurements of pure compounds and mixtures were carried out at 313,15K using a static apparatus.

Data reduction by Barker's method provides correlations for G^E and estimation of interaction parameters using the Margules, Wohl, NRTL, Wilson and UNIQUAC models.

The CPA, PC-SAFT, PSRK, VTPR equations of state and UNIFAC (Dortmund) model were used to predict phase diagrams and the experimental results were compared to those obtained by modeling.

The results obtained using the activity coefficients models or equations of state show the ability of some models to represent the fluid phase equilibria.

Keywords: vapor-liquid equilibrium, static apparatus, butanol, activity coefficient models, equations of state.

ملخص

العمل المقدم هو مساهمة في برنامج بحث ينص على تمييز أمزجة ثنائية و ثلاثية مكونة من إضافات أوكسجينية و فحوم هيدروجينية من وجهة الديناميك الحرارية.

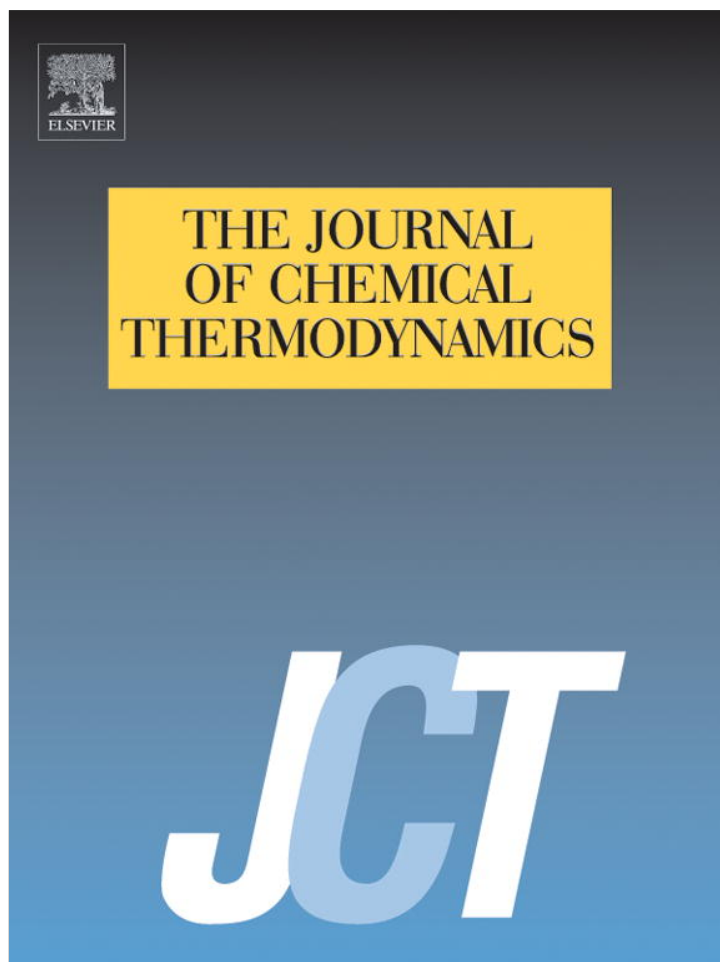
فقد أجريت القياسات التجريبية للتوازنات سائل- بخار بالنسبة للأجسام النقية أو الأمزجة بواسطة الطريقة المستقرة لقياس الضغط statique عند درجة حرارة 313,15K.

و قد استعملت النتائج التجريبية فيما بعد عن طريق تطبيق طريقة باركر Barker من أجل ضبط طاقة جيبس Gibbs وتقدير دلائل الأفعال المتبادلة لنماذج Margules ، Wohl ، NRTL ، Wilson ، و UNIQUAC.

معادلات الحالة CPA ، PC-SAFT ، PSRK ، و VTPR ونموذج UNIFAC (Dortmund) استعملوا للتنبؤ بمنحنيات الطيقات و في هذه الحالة قرنت النتائج التجريبية مع المحصل عليها عن طريق النمذجة.

النتائج المحصل عليها باستعمال بعض معاملات الأنشطة أو معادلات الحالة بينت قدرتها على تمثيل منحنيات التوازنات.

الكلمات المفتاحية: توازن سائل-غاز ، الطريقة statique ، بيتانول، نماذج معاملات الأنشطة، معادلات الحالة.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Vapour–liquid equilibria of binary and ternary mixtures containing 1-butanol, 2,2,4-trimethylpentane and 1-hexene at $T = 313.15$ K

Saadya Ghellai^a, Aouicha Belabbaci^a, Rosa M. Villamañán^b, M. Carmen Martín^b, Miguel A. Villamañán^b, Latifa Negadi^{a,*}

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, Université de Tlemcen, BP 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Research Group TERMOCAL, Thermodynamics and Calibration, University of Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, Paseo del Cauce 59, E-47011 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 December 2012

Received in revised form 2 April 2013

Accepted 3 April 2013

Available online 22 April 2013

Keywords:

Vapour–liquid equilibria

1-Butanol

Hydrocarbons

Static device

Excess Gibbs energy

ABSTRACT

Experimental isothermal (P – x) data at $T = 313.15$ K for the binary (1-butanol + 1-hexene) and ternary (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) systems are reported. The measurements have been performed with an isothermal total pressure cell. Data reduction by Barker's method provides correlations for G^E , using the Margules equation for the binary system and the Wohl expansion for the ternary system. Wilson, NRTL, and UNIQUAC models have been applied successfully to the data correlation of the binary and ternary systems. The mixtures investigated exhibit positive deviation from ideal behaviour. Good results are obtained for the correlation by all the models.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The formulation of new gasoline, according to the environmental restrictions, means the use of ethers and alcohols as blending agents for enhancing the octane number and a modification of the refinery. Simulation of the processes is the first step in the design or optimization of any stage of a plant. The accuracy of a process simulation depends strongly on the thermodynamic models used to describe the physical behaviour of the involved components. The highest quality of vapour–liquid equilibria data are required to improve the parameters of the predictive models that are used in process simulation packages.

This work is a continuation of a research program on the thermodynamic characterization of binary and ternary mixtures containing oxygenated additives (ethers and alcohols), used as octane enhancing compounds in gasoline, and different types of hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, alkenes, aromatics, and olefins).

In this paper, the vapour–liquid equilibria (VLE) data are reported for the binary (1-butanol + 1-hexene), and ternary (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) systems at $T = 313.15$ K. In recent papers [1,2], the VLE for binary systems

containing 1-butanol and 2-butanol with several hydrocarbons at 313.15 K have been determined.

2. Experimental

2.1. Materials

The chemicals used in this study were 1-butanol, 1-hexene and 2,2,4-trimethylpentane. The suppliers, CAS#, formulas, and purities of the pure components are shown in table 1. All liquids were thoroughly degassed before measurements by a modified distillation method based on the one suggested by Van Ness and Abbott [3] and kept in glass balloons equipped with leak-proof valves. In table 2, the vapour pressures of the pure constituents measured in this work are compared with those reported in the literature as a check for complete degassing.

2.2. Apparatus and procedure

An isothermal total pressure cell was used to measure the (vapour + liquid) equilibrium of the binary and ternary mixtures. The apparatus and measuring technique was based on that by Gibbs and Van Ness [4] and DiElsi *et al.* [5] and its performance was described in a previous paper [6].

Experimental values were obtained in two overlapping runs starting from opposite ends of the composition range. The

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 28 65 30.

E-mail addresses: latifanegadi@yahoo.fr, L_negadi@mail.univ-tlemcen.dz (L. Negadi).

TABLE 1

Provenance and purity of the chemicals used in this study.

Chemical name	CAS #	Supplier	Mass fraction purity
1-Butanol	71-36-3	Fluka Chemie AG	>0.995
1-Hexene	592-41-6	Fluka Chemie AG	>0.960
2,2,4-Trimethylpentane	540-84-1	Sigma-Aldrich	>0.997

TABLE 2Average values of experimental vapour pressures (P_i^{sat}) for the pure compounds measured in this work and literature values ($P_i^{\text{sat}}(\text{lit})$) at $T = 313.15 \text{ K}$.^a

Compounds	1-Butanol ($i = 1$)	2,2,4-Trimethylpentane($i = 2$)	1-Hexene ($i = 3$)
$P_i^{\text{sat}}(\text{exp})/\text{kPa}^b$	2.483	12.947	44.978
$P_i^{\text{sat}}(\text{lit})/\text{kPa}$	2.516 ^c 2.464 ^d 2.550 ^e 2.367 ^f 2.391 ^g 2.308 ^h 2.496 ⁱ	12.973 ^j 12.98 ^k 12.959 ^l 12.960 ^m 12.966 ⁿ	44.954 ^j 45.050 ⁿ 45.030 ^k 44.979 ^o 44.962 ^p

^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.^b $u(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.^c Reported in reference [21].^d Calculated according to reference [22].^e Calculated according to reference [23].^f Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [24].^g Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [25].^h Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [26].ⁱ Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [27].^j Reported in reference [20].^k Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [28].^l Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [29].^m Reported in reference [30].ⁿ Calculated from Antoine equation using constants reported in reference [31].^o Reported in reference [32].^p Reported in reference [33].

equilibrium properties measured directly and their uncertainties are: injected volume $\pm 0.03 \text{ mL}$, temperature $\pm 10 \text{ mK}$ and total pressure $\pm 5 \text{ Pa}$. The overall mole fraction is determined accurately from the volumetric displacement of the injector pistons, the temperature of the injectors and the densities for the pure components. The estimated uncertainties for liquid mole fractions are ± 0.0005 . All the uncertainties were estimated using the recommended guide EA-4/028 [7] with a coverage factor of 2 that corresponds to a coverage probability of approximately 95%.

3. Results and discussion

The use of the static measurement technique described above allows a condition of true thermodynamic equilibrium to be

TABLE 3Molar volumes of pure liquids (V_i^L), van der Waals molecular volumes (r_i), surfaces (q_i) and second virial coefficients (B_{ii}, B_{ij}) calculated by the method of Hayden *et al.* [13] at $T = 313.15 \text{ K}$ used for the calculations.

Compounds	1-Butanol ($i = 1$)	2,2,4-Trimethylpentane ($i = 2$)	1-Hexene ($i = 3$)
$V_i^L/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^a$	93	169	129
$B_{11}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-5179.48	-1508.38	-1162.00
$B_{22}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-1508.38	-2716.00	-1992
$B_{33}/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	-1162.00	-1992	-1510.14
r_i^b	3.9243	5.8463	4.2697
q_i^b	3.668	5.008	3.644

^a Reported in reference [34].^b Calculated from reference [35].**TABLE 4**Experimental total pressure (P) for the binary system at $T = 313.15 \text{ K}$ ^a and various compositions of the liquid phase (x_1) using the six-parameter Margules equation.

x_1^c	$P/(\text{kPa})^b$	x_1^c	$P/(\text{kPa})^b$
1-Butanol (1) + 1-hexene (2)			
0.0000	44.986	0.5017	38.740
0.0502	44.518	0.5515	37.694
0.1006	44.066	0.5518	37.674
0.1497	43.700	0.6013	36.298
0.2006	43.169	0.6024	36.239
0.2513	42.603	0.6522	34.533
0.2989	41.978	0.7024	32.413
0.3505	41.315	0.7539	29.672
0.4010	40.508	0.8020	26.443
0.4014	40.570	0.8459	22.811
0.4512	39.741	0.8992	17.341
0.4514	39.688	0.9585	9.351
0.5015	38.836	1.0000	2.482

^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.^b $u(P) = \pm 5 \text{ Pa}$.^c $u(x_1) = \pm 0.0005$.

established. As a consequence of the Duhem theorem, sampling of the phases is not necessary. Instead, given a set of isothermal pressure and total composition data, thermodynamics allows calculation of the compositions of the coexisting liquid and vapour phases. Thus, the equilibrium vapour need not be sampled for analysis and the data are thermodynamically consistent *per se* [8,9].

The data reduction for the binary and ternary mixtures was done using the method of Barker [10] according to well-established procedures [11,12]. The objective function was the sum of the squared absolute deviations in pressure:

$$F.O. = \sum (P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}})^2. \quad (1)$$

The non ideality of the vapour phase was taken into account with the virial equation of state, truncated after the second term. The pure-component and interaction second virial coefficients (B_{ii}, B_{ij}) are given in table 3. They were calculated by the Hayden and O'Connell method [13] using the parameters reported by Dymond and Smith [14]. The binary system has been correlated by the Margules equation: [15]

$$g_{ij} = \frac{g^E}{x_i x_j RT} = [A_{ji} x_i + A_{ij} x_j - (\lambda_{ji} x_i + \lambda_{ij} x_j) x_i x_j + (\eta_{ji} x_i + \eta_{ij} x_j) x_i^2 x_j^2], \quad (2)$$

where parameters $A_{ij}, A_{ji}, \lambda_{ij}, \lambda_{ji}, \eta_{ij}$ and η_{ji} were obtained by regression of the binary data.

The ternary system was correlated using the three-parameter Wohl equation [16] which also includes the parameters of the corresponding binary systems (g_{ij}) previously obtained by equation (2). Only parameters C_0, C_1 , and C_2 were found by regression of the ternary data.

$$g_{123} = \frac{G^E}{RT} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1 x_1 + C_2 x_2) x_1 x_2 x_3. \quad (3)$$

TABLE 5

Experimental total pressure (P) for the ternary system at $T = 313.15$ K^a and various compositions of the liquid phase (x_1, x_2) using the Wilson equation.

x_1^c	x_2^c	$P/(\text{kPa})^b$	x_1^c	x_2^c	$P/(\text{kPa})^b$
1-Butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexane (3)					
1.0000	0.0000	2.486	1.0000	0.0000	2.482
0.7005	0.2995	11.547	0.7128	0.0000	31.931
0.6753	0.2888	14.038	0.6947	0.0254	30.929
0.6613	0.2828	15.294	0.6765	0.0507	29.991
0.6267	0.2681	18.385	0.6410	0.1003	28.299
0.5959	0.2549	20.891	0.6051	0.1504	26.773
0.5585	0.2390	23.770	0.5692	0.2007	25.383
0.5250	0.2247	25.938	0.5340	0.2500	24.158
0.4892	0.2094	28.053	0.4980	0.3004	23.021
0.4554	0.1949	29.857	0.4624	0.3504	22.000
0.4201	0.1799	31.591	0.4267	0.4004	21.068
0.3855	0.1651	33.148	0.3913	0.4500	20.220
0.3505	0.1501	34.604	0.3554	0.5004	19.441
0.0000	1.0000	12.940	0.0000	1.0000	12.953
0.3006	0.6994	13.498	0.0000	0.6962	22.917
0.2913	0.6778	14.753	0.0245	0.6792	23.145
0.2847	0.6626	15.614	0.0505	0.6611	23.141
0.2695	0.6272	17.595	0.1000	0.6266	22.970
0.2550	0.5934	19.410	0.1501	0.5917	22.755
0.2403	0.5594	21.201	0.2003	0.5568	22.627
0.2250	0.5238	23.024	0.2503	0.5219	22.371
0.2105	0.4900	24.712	0.3003	0.4871	22.082
0.1956	0.4554	26.391	0.3504	0.4523	21.772
0.1801	0.4194	28.091	0.4004	0.4174	21.426
0.1653	0.3848	29.679	0.4503	0.3827	21.048
0.1505	0.3504	31.218	0.5004	0.3478	20.610
0.0000	0.0000	44.991	0.0000	0.0000	44.960
0.3017	0.0000	42.054	0.0000	0.3007	35.396
0.2939	0.0259	41.080	0.0253	0.2931	35.300
0.2865	0.0503	40.156	0.0511	0.2854	35.262
0.2713	0.1005	38.323	0.1004	0.2706	34.893
0.2561	0.1506	36.573	0.1508	0.2554	34.487
0.2409	0.2007	34.900	0.2005	0.2405	34.067
0.2258	0.2507	33.291	0.2509	0.2253	33.611
0.2107	0.3009	31.711	0.3008	0.2103	33.133
0.1955	0.3509	30.217	0.3509	0.1952	32.611
0.1804	0.4009	28.759	0.4011	0.1801	32.106
0.1654	0.4509	27.351	0.4509	0.1651	31.469
0.1536	0.4897	26.279	0.5011	0.1500	30.672

^a $u(T) = \pm 0.01$ K.

^b $u(P) = \pm 5$ Pa.

^c $u(x_1) = \pm 0.0005$.

On another part, the Wilson [17], NRTL [18] and UNIQUAC [19] models have been used for fitting both binary and ternary systems. The expressions for the excess Gibbs energy are given by:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j A_{ij} \right) \quad \text{where } A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[\frac{-\lambda_{ij}}{RT} \right], \quad (4)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j A_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad \text{where } A_{ij} = \frac{b_{ij}}{RT}, \quad (5)$$

TABLE 6

Parameters of the models used for the binary system {1-butanol (1) + 1-hexene (2)} at $T = 313.15$ K together with the root mean square deviation of pressure (rms $\Delta P/\text{kPa}$) and the maximum value of the deviation (max) $\Delta P/\text{kPa}$.

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Margules
	1-Butanol (1) + 1-hexene (2)			
	$\lambda_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 6722.210$ $\lambda_{21}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 577.100$	$b_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2192.953$ $b_{21}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 5323.436$ $\alpha_{12} = 0.5432$	$(u_{12} - u_{22})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -595.914$ $(u_{21} - u_{11})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2208.830$	$A_{12} = 2.8058$ $A_{21} = 1.3968$ $\lambda_{12} = 4.8396$ $\lambda_{21} = 0.5543$ $\eta_{12} = 6.7145$ $\eta_{21} = 0.7387$
rms $\Delta P/\text{kPa}$	0.190	0.242	0.665	0.037
max $\Delta P/\text{kPa}$	0.466	0.513	1.338	0.053

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\vartheta_i}{q_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \vartheta_j A_{ji} \right)$$

$$\text{where } A_{ij} = \exp \left[-\frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT} \right], \quad (6)$$

where $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} A_{ji})$, $\vartheta_i = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$, $\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$; $z = 10$; The dimensionless adjustable parameters are A_{ij} and A_{ji} and dimensional adjustable parameters λ_{ij} , b_{ij} and $(u_{ij} - u_{jj})$ of Wilson, NRTL and UNIQUAC models, respectively are given in table 7. The parameter α_{ji} of the NRTL model has also been adjusted.

Table 4 reports experimental values of the total pressure and the corresponding composition of the liquid phase, for the (1-butanol + 1-hexene) binary system. The same information for the ternary system (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) is given in table 5.

In table 6 are summarized the results of data correlation for the binary system investigated. The correlation parameters for (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane) and (2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) binary systems have been published previously [1,20]. For the ternary system, the results of correlation are given in table 7. These two tables also contain values of the adjustable parameters of the different models, the root-mean-square of the difference between the experimental and the calculated pressures (rms ΔP), and the maximum value of this difference (max $|\Delta P|$). Figure 1 reports the plot of $(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})$ against x_1 for the binary system (1-butanol + 1-hexene), where the pressures were calculated using the six-parameter Margules equation. We can see that for the whole range of composition, there is a good agreement between experimental and calculated pressures.

The Margules equation leads to the best correlation results for the binary system measured in this work (1-butanol + 1-hexene). The root-mean-square deviation (rms) of the pressure is 0.037 kPa and the maximum deviation is 0.053 kPa. The other models give higher values of the root-mean-square deviations. Figure 2 shows the total pressure at $T = 313.15$ K of the binary system (1-butanol + 1-hexene) as a function of the liquid (x_1) and vapour composition (y_1).

We have calculated the excess molar Gibbs energy (G^E) for the system (1-butanol + 1-hexene) which exhibits a positive deviation from ideality. It may be noticed that the system (1-butanol + 1-hexene) gives the maximum value of $1094 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ for G^E at a composition around $x_1 = 0.45$.

The measurements for the ternary system (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) have been correlated using the Wilson, NRTL, UNIQUAC, and Wohl models. The root-mean-square pressure deviation varies from 0.096 kPa with Wilson model to 0.252 kPa for UNIQUAC model, with a maximum value of the absolute deviation in pressure of 0.208 kPa for the Wilson model up to 0.879 kPa for UNIQUAC, which means that the Wilson model leads to the best correlation results for the investigated ternary

TABLE 7

Parameters of the models used for the ternary system at $T = 313.15$ K together with the root mean square deviation of pressure (rms $\Delta P/\text{kPa}$) and the maximum value of the deviation (max) $\Delta P/\text{kPa}$.

Wilson	NRTL	UNIQUAC	Wohl
<i>1-Butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3)</i>			
$\lambda_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 7231.736$	$b_{12}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 3976.110$	$(u_{12} - u_{22})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -908.725$	$C_0 = 4.5790$
$\lambda_{21}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 779.585$	$b_{21}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 4957.380$	$(u_{21} - u_{11})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2739.946$	$C_1 = -2.9303$
$\lambda_{13}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 6888.749$	$b_{13}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2307.768$	$(u_{13} - u_{33})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -844.772$	$C_2 = 0.2500$
$\lambda_{31}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 526.6574$	$b_{31}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 5323.957$	$(u_{31} - u_{11})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2668.592$	
$\lambda_{23}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1492.211$	$b_{23}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -809.437$	$(u_{23} - u_{33})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1497.052$	
$\lambda_{32}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1854.949$	$b_{32}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1076.820$	$(u_{32} - u_{22})/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}) = -1058.589$	
	$\alpha_{12} = 0.5338$		
	$\alpha_{13} = 0.5432$		
	$\alpha_{23} = 0.3000$		
rms $\Delta P/\text{kPa}$	0.096	0.252	0.225
max $\Delta P/\text{kPa}$	0.208	0.879	0.397

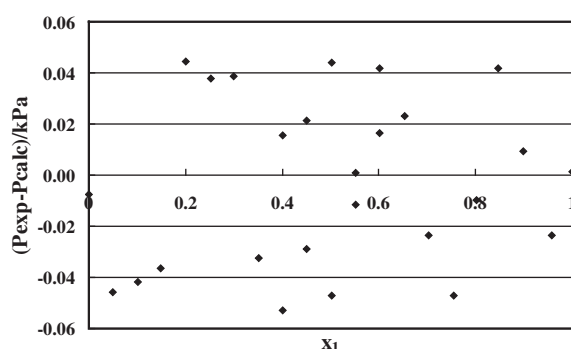


FIGURE 1. Pressure residuals ($P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}$) defined as differences between experimental and calculated pressures using the Margules equation as a function of the liquid composition (x_1) for the binary system {1-butanol (1) + 1-hexene (2)}.

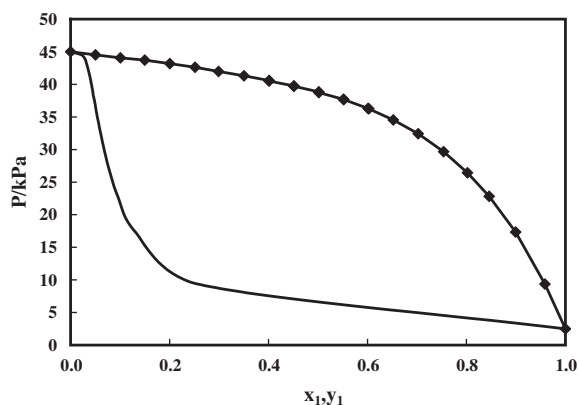


FIGURE 2. Total pressure at $T = 313.15$ K of the binary system {1-butanol (1) + 1-hexene (2)} as a function of the liquid (x_1) and vapour composition (y_1). Symbols ($\diamond$) represent the experimental points; lines (-) are the calculations of the Margules equation.

system. Figure 3 shows the oblique view of pressure surface reduced by Wilson model.

As shown in table 5 and figure 3, the total equilibrium pressure increases from the value of the saturation pressure of less volatile compound (1-butanol) to the saturation pressure of the more volatile compound (1-hexene). The investigated ternary system exhibits a positive deviation from ideality, and the molar excess Gibbs energy also increases up to a maximum value, which corresponds to the less ideal binary system (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane) around $1195 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ at a mole fraction of 1-butanol of 0.4500.

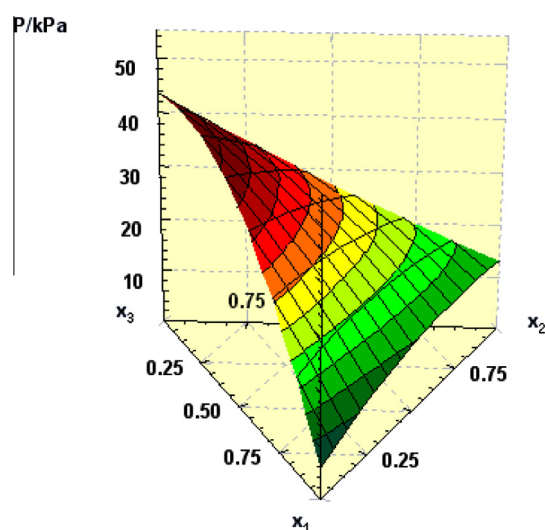


FIGURE 3. Oblique view of the pressure surface reduced by the Wilson model for the ternary system {1-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3)} at $T = 313.15$ K.

4. Conclusions

Consistent VLE data have been determined for the (1-butanol + 1-hexene) and (1-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) systems at $T = 313.15$ K. The data were correlated using the Margules equation for the binary system and the Wohl expansion for the ternary system. Additionally, Wilson, NRTL, and UNIQUAC models have been applied to both systems. Good results are obtained for the correlation by all the models. The investigated mixtures exhibit positive deviation from ideal behaviour.

Acknowledgements

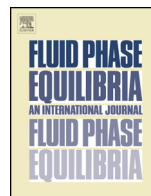
S.G and A.B. gratefully acknowledge grants from the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research (MESRS). The present work has been done in the framework of the international project AECID/MAEC (Code: C/033908/10). The authors are grateful for the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) Project ENE2009-14644-C02-01.

References

- [1] A. Belabbaci, R.M. Villamañán, L. Negadi, M.C. Martín, A. Ait Kaci, M.A. Villamañán, J. Chem. Eng. Data 57 (1) (2012) 114–119.

- [2] A. Belabbaci, R.M. Villamañán, L. Negadi, M.C. Martín, A. Ait Kaci, M.A. Villamañán, *J. Chem. Eng. Data* 57 (3) (2012) 982–987.
- [3] H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17 (1978) 66–67.
- [4] R.E. Gibbs, H.C. Van Ness, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11 (1972) 410–413.
- [5] D.P. DiElsi, R.B. Patel, M.M. Abbott, H.C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 242–245.
- [6] J.J. Segovia, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, *Fluid Phase Equilib.* 133 (1997) 163–172.
- [7] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European Cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.
- [8] H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Classical Thermodynamics of Non-electrolyte Solutions with Applications to Phase Equilibria*, McGraw-Hill, New York, 1982.
- [9] H.C. Van Ness, *J. Chem. Thermodyn.* 27 (1995) 113–134.
- [10] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 6 (1953) 207–210.
- [11] M.M. Abbott, H.C. Van Ness, *AIChE J.* 21 (1975) 62–71.
- [12] M.M. Abbott, J.K. Floess, G.E. Walsh Jr., H.C. Van Ness, *AIChE J.* 21 (1975) 72–76.
- [13] J.G. Hayden, J.P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14 (1975) 209–216.
- [14] J.H. Dymond, E.B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures – A Critical Compilation*, Clarendon Press, Oxford, 1980.
- [15] M. Margules, *Akad. Wiss. Wien, Math. Nat.* 104 (1895) 1243.
- [16] K. Wohl, *Chem. Eng. Prog.* 49 (1953) 218–219.
- [17] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [18] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [19] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [20] C.R. Chamorro, M.C. Martín, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, *Fluid Phase Equilib.* 220 (2004) 105–112.
- [21] P. Oracz, G. Kolasinska, *Fluid Phase Equilib.* 35 (1987) 253–278.
- [22] I. Brown, F. Smith, *Aust. J. Chem.* 12 (1959) 407–412.
- [23] G. Geiseler, K. Stühnel, K. Quitzsich, *Z. Phys. Chem.* 254 (1973) 261–270 (in German).
- [24] TRC Thermodynamic Tables-Non Hydrocarbons, Vapour Pressures; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, TX, 1973.
- [25] T. Hiaki, A. Taniguchi, T. Tsuji, M. Hongo, *Fluid Phase Equilib.* 144 (1998) 145–155.
- [26] T. Hauschild, S. Wu, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 226–229.
- [27] H.R. Kemme, S.I. Kreps, *J. Chem. Eng. Data* 14 (1) (1969) 98–102.
- [28] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 1987.
- [29] C.B. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco, F.D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)* 35 (1945) 219–244.
- [30] M. Goral, N. Asmanova, *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 201–209.
- [31] TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons, Vapour Pressures; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, TX, 1973.
- [32] J.J. Segovia, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 1021–1026.
- [33] R.M. Villamañán, D. Vega-Maza, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 247–251.
- [34] Vapour Pressures and Densities, TRC-Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non Hydrocarbons; Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System, College Station, TX, 1973.
- [35] J. Gmehling, P. Rasmussen, F. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 118–127.

JCT 12-679



Phase equilibrium properties of binary and ternary mixtures containing 2-butanol, 2,2,4-trimethylpentane and 1-hexene at 313.15 K



Aouicha Belabbaci^a, Saadya Ghellai^a, Rosa M. Villamañán^b, M. Carmen Martín^b,
Latifa Negadi^{a,*}, Miguel A. Villamañán^b

^a LATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^b Research Group TERMOCAL, Thermodynamics and Calibration, University of Valladolid, Escuela de Ingenierías Industriales, Paseo del Cauce 59, E-47011 Valladolid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2013

Received in revised form 7 February 2014

Accepted 14 February 2014

Available online 24 February 2014

Keywords:

Vapor–liquid equilibria

2-Butanol

Hydrocarbons

Static device

Binary/ternary mixtures

ABSTRACT

Experimental isothermal (P, x, y) data for the ternary system (2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) and for the binary system (2-butanol + 1-hexene) at 313.15 K are reported. Data reduction using Barker's method provides correlations for G^E , using the Margules equation for the binary system and the Wohl expansion for the ternary system. Wilson, NRTL, and UNIQUAC models have also been applied successfully to both of the binary and ternary mixtures presented here.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

1-Butanol or 2-butanol could be used as a blending agent in the formulation of the new gasolines for enhancing the octane number in substitution of the traditional leaded products. To better understand and model the new formulated gasolines, we have started many years ago [1] a research program on the thermodynamic characterization of ternary mixtures, as the simplest multicomponent system, containing oxygenated additives (ethers and alcohols) and different type of hydrocarbons (paraffins, cycloparaffins, aromatics, olefins). As result of this program, we have characterized binary and ternary mixtures of hydrocarbons with 1-butanol or 2-butanol [2–4].

In this paper, the ternary system (2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) and the binary system (2-butanol + 1-hexene) at 313.15 K are presented. In former papers, we have published our measurements at the same temperature for the other

constituent binaries, (2-butanol + 2,2,4-trimethylpentane) [3], and (2,2,4-trimethylpentane + 1-hexene) [5].

2. Experimental

2.1. Materials

The chemicals used in this study were 2-butanol, 2,2,4-trimethylpentane and 1-hexene. The suppliers, CAS#, formulas, and purities of the pure components are shown in Table 1. All reagents were thoroughly degassed using a distillation method suggested by Van Ness and Abbott [6]. The vapor pressures of the pure constituents measured in this work compared with those reported in the literature as a check for complete degassing are reported in Table 2.

2.2. Apparatus and procedure

A static VLE apparatus, consisting of an isothermal total pressure cell, was used to measure the vapor–liquid equilibrium of binary and ternary mixtures. The apparatus and measuring technique are based on that suggested by Van Ness and co-workers [7,8] and its performance was described in a paper [1].

* Corresponding author. Tel.: +213 43 28 65 30; fax: +213 43 28 65 30.

E-mail addresses: latifanegadi@yahoo.fr, l.negadi@mail.univ-tlemcen.dz (L. Negadi).

Nomenclature

List of symbols

A_{ij} , A_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , $(u_{ij}-u_{jj})$ and $(u_{ji}-u_{ii})$ adjustable parameters of the correlation models

B_{ii} , B_{ij} , B_{jj} second virial coefficients

C_0 , C_1 , C_2 parameters in Eq. (3)

g value of g^E/RT for a binary or a ternary mixture

g^E molar excess Gibbs energy

i, j constituent identification: 1, 2 or 3

lit. literature value

max maximum value of the indicated quantity

P total pressure

p_i^{sat} vapor pressure of pure constituent i

R universal gas constant

rms root mean square

T absolute temperature

V_i^L molar volume of pure liquid $i = 1, 2, 3$

x mole fraction, liquid phase

y mole fraction, vapor phase

Greek letters

Δ signifies difference

λ_{ij} , λ_{ji} , η_{ij} , η_{ji} parameters in Eq. (2)

α_{ji} adjustable parameter α_{ji} of the NRTL model

Three positive displacement pumps, of 100 mL capacity, were used to inject known volumes of pure degassed components into the cell. This was immersed in a high precision water bath assuring a temperature stability of ± 0.5 mK and thermostatted at $T = 313.15$ K. The pump resolution was 0.01 mL and the resulting estimated uncertainty in the volume injected was ± 0.03 mL.

The cell is a cylindrical stainless steel piece with a volume of about 180 mL provided with an externally operated magnetic stirrer. Initially, about 50 mL of one component were injected into the evacuated cell, and the vapor pressure was recorded. The second or third components were then injected in appropriate proportions so as to achieve a desired composition. The total mass injected was determined accurately from the volume differences corresponding to the initial and final positions of the pistons, the temperature of the injectors and the densities for the injected components, and the uncertainty in the mole fraction is estimated to be, ± 0.0005 . The composition of the liquid phase was close to the overall composition. It was corrected taking into account the vapor space of the cell and the non-ideality of the vapor phase through the virial equation whereas the composition of the vapor phase was calculated by data reduction.

Experimental values of total vapor pressure for the binary mixtures were obtained in two overlapping runs starting from opposite ends of the composition range. For the ternary mixtures, data were obtained by addition of a pure species to a mixture of the other two at a fixed temperature. Six runs (dilution lines) were carried out starting from the corresponding binary system at mole fractions close to 0.3 or 0.7 and adding the third pure component up to a mole fraction of 0.5.

Table 1
CAS#, formulas, suppliers and purities of chemicals used in this study.

Component	CAS#	Formulas	Supplier	Mass fraction purity
2-Butanol	78-92-2	$C_4H_{10}O$	Fluka Chemie AG	>0.995
2,2,4-trimethylpentane	540-84-1	C_8H_{18}	Sigma-Aldrich	>0.997
1-hexene	592-41-6	C_6H_{12}	Fluka Chemie AG	>0.96

Table 2

Average values of experimental vapor pressures (p_i^{sat}) for the pure compounds measured in this work and literature values (p_i^{sat} (lit)) at $T = 313.15$ K.

Compounds	2-Butanol ($i = 1$)	2,2,4- Trimethylpentane ($i = 2$)	1-Hexene ($i = 3$)
p_i^{sat} (exp) (kPa) ^b	6.045	12.947	44.978
p_i^{sat} (lit) (kPa)	6.046 ^c	12.973 ^h	44.954 ^h
	6.048 ^d	12.981 ⁱ	45.050 ^j
	6.055 ^e	12.959 ^j	45.030 ^j
	6.058 ^f	12.960 ^k	44.979 ^m
	6.017 ^g	12.966 ^l	44.962 ⁿ

^a $u(T) = \pm 0.01$ K.

^b $u(P) = \pm 5$ Pa.

^c Reference [20].

^d Reference [21].

^e Reference [22].

^f Reference [3].

^g Reference [23].

^h Reference [5].

ⁱ Calculated from Antoine equation using constants reported in Reference [24].

^j Calculated from Antoine equation using constants reported in NIST (coefficients calculated by NIST from Reference [25]).

^k Reference [26].

^l Calculated from Antoine equation using constants reported in Reference [27].

^m Reference [28].

ⁿ Reference [29].

The temperature was measured by a calibrated platinum resistance thermometer connected to an a.c. resistance bridge with a temperature resolution of 1 mK. The estimated uncertainty of the temperature measurement was ± 10 mK. The pressure was measured using a differential pressure cell provided with a null indicator. The atmospheric air balanced the vapor pressure of the cell and a Bourdon fused quartz precision pressure gauge indicated the pressure with an estimated uncertainty of ± 5 Pa for the 125 kPa range. Both temperature and pressure devices were calibrated using our own standards which are traceable to SI units. All the uncertainties were estimated using the recommended guide EA-4/028 [9] with a coverage factor of 2 that corresponds to a coverage probability of approximately 95%.

3. Experimental results and correlations

Data reduction for the binary and ternary mixtures was done by Barker's method [10] according to well-established procedures [11,12].

The objective function was the sum of the squared absolute deviations in pressure:

$$F.O = \sum (P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}})^2 \quad (1)$$

The non ideality of the vapor phase was taken into account with the virial equation of state, truncated after the second term. The pure component and interaction second virial coefficients (B_{ij}) were calculated by the Hayden and O'Connell method [13] using the parameters given by Dymond and Smith [14] and summarized in Table 3.

Table 3

Molar volumes of pure liquids (V_i^L), van der Waals molecular volumes (r_i), surfaces (q_i) and second virial coefficients (B_{ii} , B_{ij}) calculated by the method of Hayden et al. [13] at $T = 313.15$ K used for the calculations.

Compounds	2-Butanol ($i = 1$)	2,2,4-Trimethylpentane ($i = 2$)	1-Hexene ($i = 3$)
V_i^L (cm ³ mol ⁻¹) ^a	94	169	129
B_{ii} (cm ³ mol ⁻¹)	-3241.83	-1480.25	-1142.43
B_{12} (cm ³ mol ⁻¹)	-1480.25	-2716.00	-1992.00
B_{13} (cm ³ mol ⁻¹)	-1142.43	-1992.00	-1510.14
r_i ^b	3.9235	5.8463	4.2697
q_i ^b	3.664	5.008	3.644

^a Reference [30].

^b Calculated from Reference [31].

The binary system has been correlated by Margules equation [15]:

$$g_{ij} = \frac{g^E}{x_i x_j RT} = [A_{ji} x_i + A_{ij} x_j - (\lambda_{ji} x_i + \lambda_{ij} x_j) x_i x_j + (\eta_{ji} x_i + \eta_{ij} x_j) x_i^2 x_j^2] \quad (2)$$

where parameters A_{ij} , A_{ji} , λ_{ij} , λ_{ji} , η_{ij} and η_{ji} were obtained by regression of the binary data and are given in Table 6 together with the azeotropic x - P value.

The ternary system was correlated using the three-parameter Wohl equation [16] which also includes the parameters of the corresponding binary systems (g_{ij}) previously obtained by Eq. (2). Only parameters C_0 , C_1 , and C_2 were found by regression of the ternary data.

$$g_{123} = \frac{G^E}{RT} = g_{12} + g_{13} + g_{23} + (C_0 + C_1 x_1 + C_2 x_2) x_1 x_2 x_3 \quad (3)$$

On the other hand, the Wilson [17], NRTL [18] and UNIQUAC [19] models have been used for fitting both binary and ternary systems. The expressions for the excess Gibbs energy are given respectively by:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j A_{ij} \right) \quad \text{where } A_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[\frac{-\lambda_{ij}}{RT} \right] \quad (4)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j A_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad \text{where } A_{ij} = \frac{b_{ij}}{RT} \quad (5)$$

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\vartheta_i}{q_i} - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_i \vartheta_j A_{ji} \right) \quad (6)$$

where $A_{ij} = \exp \left[-\frac{(u_{ij} - u_{ji})}{RT} \right]$

where $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} A_{ji})$, $\vartheta = q_i x_i / \sum_j q_j x_j$, $\varphi_i = r_i x_i / \sum_j r_j x_j$; $z = 10$.

The dimensionless adjustable parameters are A_{ij} and A_{ji} and the dimensional adjustable parameters λ_{ij} , b_{ij} and $(u_{ij} - u_{ji})$ of Wilson, NRTL and UNIQUAC models for the new binary and the ternary system are given in Tables 6 and 7 respectively. The parameter α_{ji} of the NRTL model has also been adjusted. Table 6 also includes the azeotrope predicted x - P values.

Table 4 shows experimental values of the total pressure, the corresponding composition of the liquid phase, and the calculated excess molar Gibbs energy using the Six-Parameter Margules equation for the binary system {2-butanol (1) + 1-hexene (2)} at 313.15 K. The same information for the ternary system {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3)} is given in Table 5 at the same temperature.

Results of data correlation for the binary system reported here are summarized in Table 6, whereas the results of correlation of the remaining binaries containing {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2)} and {2,2,4-trimethylpentane (1) + 1-hexene

Table 4

Experimental total pressure (P) for the binary system {2-butanol (1) + 1-hexene (2)} at $T = 313.15$ K^a, various compositions of the liquid phase (x_1) and calculated excess molar Gibbs energy using the six-parameter Margules equation in the Barker's method data reduction.

x_1 ^c	P (kPa) ^b	G^E (J/mol)	x_1 ^c	P (kPa) ^b	G^E (J/mol)
2-butanol (1) + 1-hexene (2)					
0.0000	44.987	0	0.5011	39.352	1001
0.0482	45.335	269	0.5509	38.189	975
0.0984	45.066	480	0.5516	38.176	974
0.1499	44.639	644	0.6003	36.809	932
0.1996	44.131	764	0.6011	36.827	932
0.2510	43.521	859	0.6516	35.121	872
0.3009	42.866	927	0.7007	33.211	798
0.3505	42.117	973	0.7520	30.766	704
0.4009	41.302	1001	0.7989	28.058	603
0.4009	41.243	1001	0.8579	23.765	454
0.4507	40.381	1010	0.8949	20.335	349
0.4510	40.336	1010	0.9437	14.604	195
0.5009	39.331	1001	1.0000	6.035	0

^a $u(T) = \pm 0.01$ K.

^b $u(P) = \pm 5$ Pa.

^c $u(x_1) = \pm 0.0005$.

{2} have been published previously by the authors [3,5]. For the ternary system, the results of correlation are given in Table 7. These tables contain values of the adjustable parameters of the different models, the root-mean-square of the difference between the experimental and the calculated pressures (rms ΔP) and the maximum value of this difference (max $|\Delta P|$).

Fig. 1 shows a plot of $(P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}})$ against x_1 for the binary system {2-butanol (1) + 1-hexene (2)}, where the pressures were calculated by the Margules equation with six-parameters. We can see that, in the entire range of composition, there is a good agreement between experimental and calculated pressures.

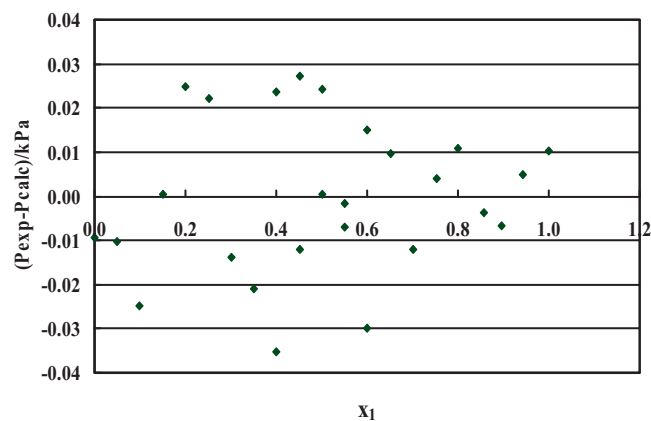


Fig. 1. Pressure residuals ($P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}$) defined as differences between experimental and calculated pressures as a function of the liquid composition (x_1) for the binary system {2-butanol (1) + 1-hexene (2)}.

Table 5

Experimental total pressure (P) for the ternary system {2-butanol (1)+2,2,4-trimethylpentane (2)+1-hexene (3)} at $T=313.15\text{ K}$ ^a, various compositions of the Liquid Phase (x_1, x_2), and excess molar Gibbs energy using the Wilson equation in the Barker's method data reduction.

x_1 ^c	x_2 ^c	P (kPa) ^b	G^E (J/mol)	x_1 ^c	x_2 ^c	P (kPa) ^b	G^E (J/mol)
2-butanol (1)+2,2,4-trimethylpentane (2)+1-hexene (3)							
1.0000	0.0000	6.053	0	1.0000	0.0000	6.049	0
0.6997	0.3003	13.800	946	0.6977	0.0000	33.435	772
0.6804	0.2921	15.632	966	0.6797	0.0257	32.456	818
0.6626	0.2845	17.232	983	0.6623	0.0505	31.571	859
0.6299	0.2705	19.953	1010	0.6272	0.1006	29.939	932
0.5925	0.2545	22.763	1036	0.5924	0.1503	28.487	991
0.5601	0.2406	24.980	1052	0.5573	0.2005	27.177	1039
0.5246	0.2254	27.193	1064	0.5224	0.2504	25.993	1073
0.4908	0.2109	29.119	1069	0.4875	0.3003	24.915	1096
0.4561	0.1960	30.929	1067	0.4526	0.3504	23.930	1106
0.4211	0.1810	32.624	1057	0.4177	0.4003	23.025	1104
0.3843	0.1652	34.272	1037	0.3828	0.4504	22.183	1089
0.3505	0.1507	35.667	1011	0.3479	0.5004	21.399	1063
0.0000	1.0000	12.941	0	0.0000	1.0000	12.949	0
0.3001	0.6999	15.325	1004	0.0000	0.6948	22.850	40
0.2903	0.6769	16.545	989	0.0214	0.6800	23.728	156
0.2832	0.6605	17.444	978	0.0471	0.6621	24.132	282
0.2688	0.6269	19.250	954	0.0993	0.6259	24.290	501
0.2537	0.5918	21.092	926	0.1499	0.5907	24.226	673
0.2394	0.5584	22.790	898	0.2112	0.5481	24.043	837
0.2242	0.5231	24.541	867	0.2495	0.5215	23.874	918
0.2096	0.4890	26.190	834	0.2999	0.4865	23.618	1002
0.1944	0.4536	27.849	797	0.3501	0.4516	23.325	1060
0.1797	0.4192	29.421	759	0.4001	0.4168	22.989	1097
0.1648	0.3844	30.965	717	0.4500	0.3822	22.610	1112
0.1499	0.3498	32.464	673	0.5001	0.3473	22.177	1107
0.0000	0.0000	44.971	0	0.0000	0.0000	44.975	0
0.3013	0.0000	42.891	927	0.0000	0.3006	35.416	40
0.2921	0.0303	41.662	924	0.0247	0.2932	36.018	175
0.2832	0.0598	40.631	919	0.0496	0.2857	36.142	296
0.2664	0.1156	38.732	906	0.0997	0.2707	35.999	502
0.2556	0.1511	37.572	895	0.1497	0.2556	35.694	667
0.2406	0.2007	35.983	877	0.2000	0.2405	35.310	797
0.2254	0.2510	34.426	853	0.2501	0.2254	34.868	897
0.2105	0.3006	32.932	826	0.3005	0.2103	34.365	971
0.1953	0.3508	31.456	795	0.3503	0.1953	33.811	1021
0.1802	0.4008	30.031	760	0.4002	0.1803	33.200	1049
0.1652	0.4508	28.642	720	0.4504	0.1652	32.515	1057
0.1501	0.5008	27.274	676	0.5004	0.1502	31.745	1046

^a $u(T)=\pm 0.01\text{ K}$.^b $u(P)=\pm 5\text{ Pa}$.^c $u(x_1)=\pm 0.0005$.

4. Discussions

Margules equation leads to the best correlation results for the binary system measured in this work (2-butanol (1)+1-hexene (2)). The root-mean-square deviation (rms) of the pressure is 0.019 kPa and the maximum deviation is 0.035 kPa. The other models give higher values of the root-mean-square and maximum pressure deviations.

The system {2-butanol (1)+1-hexene (2)} shows azeotropic behavior as can be seen in Fig. 2. Its corresponding composition and pressure have been calculated for all the models, and these values are summarized in Table 6, showing very little difference.

We have calculated the excess molar Gibbs energy (G^E) for the system {2-butanol (1)+1-hexene (2)}. Fig. 3 shows the values of G^E , calculated by the Margules equation, as a function of the liquid mole fraction. The binary system measured exhibits a positive deviation from ideality. This system gives the maximum value of 1010 J/mol for G^E at a composition around $x_1=0.45$, having two rather symmetrical branches.

The ternary system {2-butanol (1)+2,2,4-trimethylpentane (2)+1-hexene (3)} is correlated by all the models we are using. The root-mean-square pressure deviation varies from 0.060 kPa using

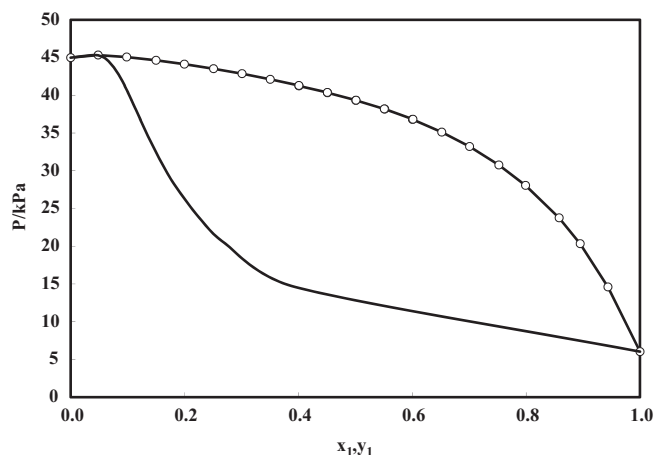


Fig. 2. Total pressure at $T=313.15\text{ K}$ of the binary system {2-butanol (1)+1-hexene (2)} as a function of the liquid (x_1) and vapor composition (y_1). Symbols represent the experimental points; lines are the calculations of Margules equation.

the NRTL model to a maximum value of 0.166 kPa for UNIQUAC model. The same trend is observed when we examine the absolute deviation in pressure varying from 0.222 kPa for the NRTL model, up to 0.669 kPa for UNIQUAC.

Two oblique views of the total vapor pressure and of the molar excess Gibbs energy surfaces are given in Figs. 4 and 5 respectively. Both were reduced using the Wilson model as it gives good deviations with less parameters.

As can be seen the total equilibrium pressure of the ternary increases monotonically from the value of the saturation pressure of the less volatile compound (2-butanol) to the saturation pressure of the more volatile compound (1-hexene). The ternary system exhibits also as do the binaries a positive deviation from ideality, and the molar excess Gibbs energy increases also monotonically up to a maximum value, which corresponds to the less ideal binary system (2-butanol+2,2,4-trimethylpentane) around 1112 J/mol at a mole fraction of 2-butanol of 0.45.

We have not found literature available data for both the binary and the ternary systems at 313.15 K for comparison.

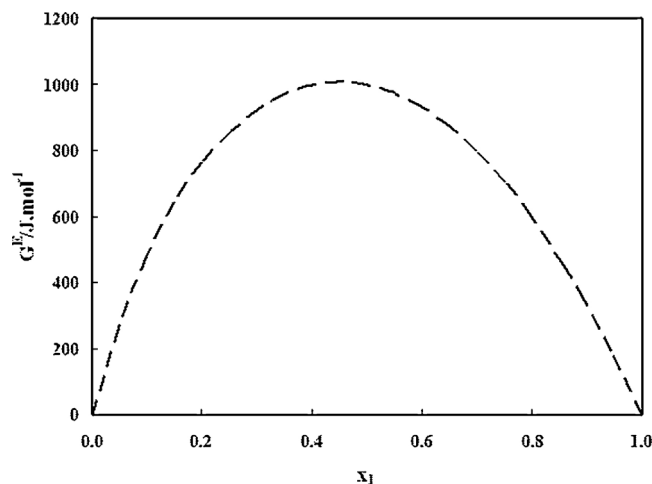


Fig. 3. Excess molar Gibbs energy calculated by the equation of Margules as function of the molar fraction of the liquid phase (x_1) for the binary system 2-butanol (1)+1-hexene (2) at $T=313.15\text{ K}$.

Table 6

Parameters of the models used for the binary system {2-butanol (1)+1-hexene (2)} at $T=313.15$ K, together with the root mean square deviation of pressure (rms ΔP (kPa)), the maximum value of the deviation (max) ΔP (kPa) and the $x-P$ predicted values of the azeotrope.

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Margules
2-butanol (1) + 1-hexene (2)				
	λ_{12} (J/mol) = 5500.964 λ_{21} (J/mol) = 546.557	b_{12} (J/mol) = 2315.318 b_{21} (J/mol) = 4660.577 $\alpha_{12} = 0.6176$	$(u_{12} - u_{22})$ (J/mol) = -472.943 $(u_{21} - u_{11})$ (J/mol) = 1861.481	$A_{12} = 2.4667$ $A_{21} = 1.3894$ $\lambda_{12} = 3.9411$ $\lambda_{21} = 0.5581$ $\eta_{12} = 5.1646$ $\eta_{21} = 0.3485$
rms ΔP /kPa	0.320	0.148	0.646	0.019
max ΔP /kPa	0.574	0.278	1.108	0.035
$x_{1,az}$	0.0482	0.0482	0.0482	0.0482
P_{az} /kPa	44.977	45.129	44.669	45.325

Table 7

Parameters of the models used for the {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3)} ternary system at $T=313.15$ K together with the root mean square deviation of pressure (rms ΔP (kPa)) and the maximum value of the deviation (max) ΔP (kPa).

	Wilson	NRTL	UNIQUAC	Wohl
2-Butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3)				
	λ_{12} (J/mol) = 5501.4661 λ_{21} (J/mol) = 1081.8107 λ_{13} (J/mol) = 5939.1782 λ_{31} (J/mol) = 322.0415 λ_{23} (J/mol) = -605.2900 λ_{32} (J/mol) = 796.4736	b_{12} (J/mol) = 3487.1669 b_{21} (J/mol) = 4129.7179 b_{13} (J/mol) = 2464.7610 b_{31} (J/mol) = 4566.5900 b_{23} (J/mol) = -212.7083 b_{32} (J/mol) = 379.5945 $\alpha_{12} = 0.5747$ $\alpha_{13} = 0.6176$ $\alpha_{23} = 0.3000$	$(u_{12} - u_{22})$ (J/mol) = -538.5440 $(u_{21} - u_{11})$ (J/mol) = 1969.0490 $(u_{13} - u_{33})$ (J/mol) = -813.7210 $(u_{31} - u_{11})$ (J/mol) = 2430.2301 $(u_{23} - u_{33})$ (J/mol) = 440.9489 $(u_{32} - u_{22})$ (J/mol) = -311.5070	$C_0 = 4.0793$ $C_1 = -2.4756$ $C_2 = 0.0614$
rms ΔP /kPa	0.079	0.060	0.166	0.149
max ΔP /kPa	0.321	0.222	0.669	0.337

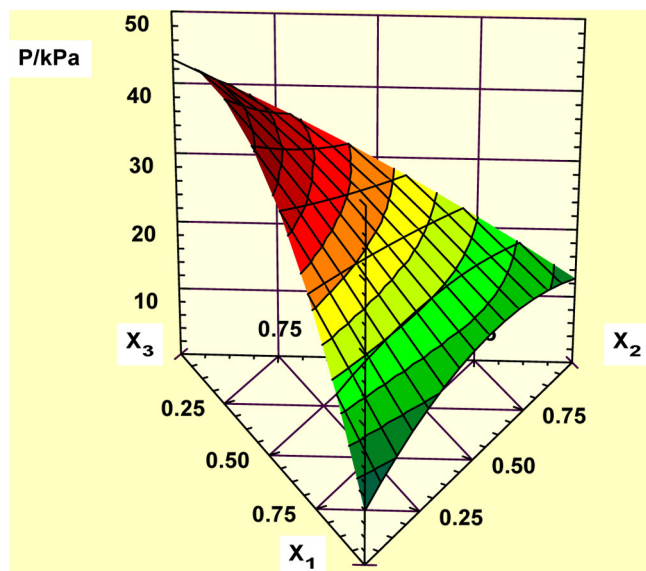


Fig. 4. Oblique view of the pressure surface reduced by Wilson model for the ternary system {2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3)} at $T=313.15$ K.

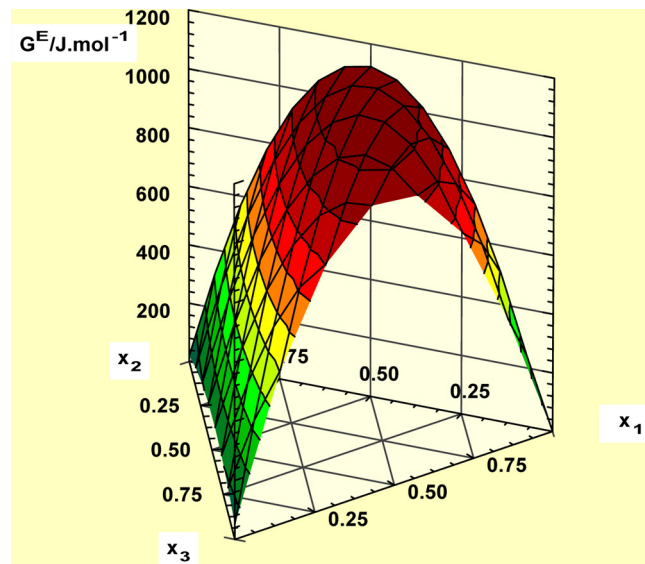


Fig. 5. Oblique view of the excess Gibbs surface reduced by the Wilson model for the ternary system 2-butanol (1) + 2,2,4-trimethylpentane (2) + 1-hexene (3) at $T=313.15$ K.

5. Conclusion

VLE data for the ternary (2-butanol+2,2,4-trimethylpentane+1-hexene) and binary (2-butanol+1-hexene) systems were measured at $T=313.15$ K using a static device. The correlation has been done by using Wilson, NRTL, UNIQUAC, and Wohl models. Good results were obtained in the prediction of the total pressure for these systems.

Acknowledgements

A. B and S. G gratefully acknowledge grants from the Algerian Ministry of High Education and Scientific Research (MESRS).

The present work has been done in the framework of the international project funded by the Spanish Agency for International Cooperation and Development (AECID/MAEC) – Code: C/033908/10, using the experimental equipment of TERMOCAL Research Group.

The authors also acknowledge the financial support from the Spanish Ministry of Science and Innovation (MICINN) Project ENE2009-14644-C02-01.

References

- [1] J.J. Segovia, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, *Fluid Phase Equilib.* 133 (1997) 163–172.
- [2] A. Belabbaci, R.M. Villamañán, L. Negadi, M.C. Martín, A. Ait Kaci, M.A. Villamañán, *J. Chem. Eng. Data* 57 (1) (2012) 114–119.
- [3] A. Belabbaci, R.M. Villamañán, L. Negadi, M.C. Martín, A. Ait Kaci, M.A. Villamañán, *J. Chem. Eng. Data* 57 (3) (2012) 982–987.
- [4] S. Ghellai, A. Belabbaci, R.M. Villamañán, M.C. Martín, M.A. Villamañán, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 63 (2013) 164–168.
- [5] C.R. Chamorro, M.C. Martín, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, *Fluid Phase Equilib.* 220 (2004) 105–112.
- [6] H.C. Van Ness, M.M. Abbott, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 17 (1978) 66–67.
- [7] R.E. Gibbs, H.C. Van Ness, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 11 (1972) 410–413.
- [8] D.P. DiElsi, R.B. Patel, M.M. Abbott, H.C. Van Ness, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 242–245.
- [9] Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, European Cooperation for Accreditation, EA4-02, 1999.
- [10] J.A. Barker, *Aust. J. Chem.* 6 (1953) 207–210.
- [11] M.M. Abbott, H.C. Van Ness, *AIChE J.* 21 (1975) 62–71.
- [12] M.M. Abbott, J.K. Floess, G.E. Walsh Jr., H.C. Van Ness, *AIChE J.* 21 (1975) 72–76.
- [13] J.G. Hayden, J.P. O'Connell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14 (1975) 209–216.
- [14] J.H. Dymond, E.B. Smith, *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures—A Critical Compilation*, Clarendon Press, Oxford, 1980.
- [15] M. Margules, *Akad. Wien Wiss. Math. Nat.* 104 (1895) 1243.
- [16] K. Wohl, *Chem. Eng. Prog.* 49 (1953) 218–219.
- [17] G.M. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [18] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [19] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- [20] R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia, *Fluid Phase Equilib.* 181 (2001) 203–214.
- [21] R. Garriga, S. Martínez, P. Pérez, M. Gracia, *J. Chem. Thermodyn.* 31 (1999) 117–127.
- [22] R.M. Villamañán, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 148–152.
- [23] D. Ambrose, N.B. Giassee, *J. Chem. Thermodyn.* 19 (1987) 505–519.
- [24] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 1987.
- [25] C.B. Willingham, W.J. Taylor, J.M. Pignocco, F.D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)* 35 (1945) 219–244.
- [26] M. Goral, N. Asmanova, *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 201–209.
- [27] TRC Thermodynamic Tables—Hydrocarbons. Vapour Pressures, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, TX, 1973.
- [28] J.J. Segovia, M.C. Martín, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 1021–1026.
- [29] R.M. Villamañán, D. Vega-Maza, C.R. Chamorro, M.A. Villamañán, J.J. Segovia, *J. Chem. Eng. Data* 53 (2008) 247–251.
- [30] Vapour Pressures and Densities. TRC-Thermodynamic Tables of Hydrocarbons and Non Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, the Texas A&M University System, College Station, TX, 1973.
- [31] J. Gmehling, P. Rasmussen, F. Fredenslund, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 118–127.