REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION MOLECULAIRE, LATA2M

MEMOIRE

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MASTER en Chimie

Option : Chimie Physique et Analytique

Par

Mademoiselle **Djihane BELBACHIR**

Sur le thème

Equilibres liquide–liquide des systèmes binaires et ternaires contenant le MEG ou le méthanol.Application à la prévention des hydrates de gaz

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

Année universitaire : 2016-2017

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEN

FACULTE DES SCIENCES - DEPARTEMENT DE CHIMIE

LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET MODELISATION MOLECULAIRE, LATA2M

MEMOIRE

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MASTER en Chimie

Option : Chimie Physique et Analytique

Par

Mademoiselle **Djihane BELBACHIR**

Sur le thème

Equilibres liquide–liquide des systèmes binaires et ternaires contenant le MEG ou le méthanol.Application à la prévention des hydrates de gaz

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

Année universitaire : 2016-2017

Avant-propos

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de la Faculté des sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen

J'exprime ma profonde et respectueuse gratitude au Professeure Latifa NEGADI, qui m'a accueillie dans son laboratoire. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements pour sa disponibilité, son encadrement précieux et son soutien quotidien qui ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie vivement Madame Baba Ahmed Nouria, Maitre de Conférences à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, pour sa disponibilité, et ses précieux conseils.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements au Professeure Amina NEGADI, de l'Université Abou-Bekr Belkaidde Tlemcen qui a bien voulu me faire l'honneur d'être le Président du jury.

Je remercie également Monsieur Boucif Belhachemi Maitre de Conférences à l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, que toutes les personnes, qui m'ont apporté aide au cours de la réalisation de ce travail, soient sincèrement remerciées ; En particulier mon amie Chifaa et Zakaria pour leur soutient et leurs encouragements.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE I : LES MODELES THERMODYNAMIQUES **5**

I.1. Modèle NRTL (Non-Random Two Liquid) **5**

I.2. Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) **7**

I.3. Modèle UNIFAC (UNIversal Functionnal Activity Coefficient) **8**

I.3.1. Modèle UNIFAC (originale) 9

I.3.2 Les différentes modifications de la méthode UNIFAC 11

1.3.2.1 UNIFAC modifiée (Dortmund) 11

1.3.2.2. UNIFAC Modifiée (Lyngby) 12

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **14**

CHAPITRE 2. MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES **16**

MELANGES MEG/METHANOL-EAU-ALCANE **16**

II.1. Systèmes étudiés **16**

II.2. Modélisation des équilibres liquide-liquide à l'aide des modèles de coefficients d'activité **18**

II.2.1. Présentation du programme Simulis (PROSIM). Procédure de calcul 18

II.3. Résultats et discussion **21**

CONCLUSION GENERALE **63**

Introduction Générale

Introduction Générale

La présence d'eau dans les fluides des réservoirs (pétrole ou gaz naturel) peut conduire à la formation d'hydrates de gaz à basse température et à haute pression. Les hydrates de gaz ou les clathrates sont des substances glaciaires qui peuvent se former dans les sédiments de haute mer. Ce sont des solides insolubles dans le fluide lui-même. La cage du clathrate, constituée de molécules d'eau, piège souvent de petites molécules (hydrocarbures légers, jusqu'à C4) comme le méthane.

Les hydrates de gaz provoquent de graves problèmes dans les régions froides lorsqu'ils apparaissent dans une canalisation transportant du gaz et du pétrole en présence d'eau. Ils peuvent conduire à un blocage complet de la canalisation et, par conséquent, à l'interruption de la production et à la création de surpressions possibles pouvant dégénérer en des problèmes de sécurité dramatiques.

Afin de prévenir la formation d'hydrates, plusieurs options peuvent être prises en compte par mis lesquelles l'ajout d'inhibiteurs thermodynamiques tels que le monoéthylène glycol (MEG) ou le méthanol.

Ces deux solvants déplacent l'état d'équilibre des hydrates vers des pressions plus élevées et des températures plus basses en réduisant l'activité de l'eau.

La connaissance des diagrammes de phases du système MEG (ou méthanol), eau et fluide pétrolier (hydrocarbure) est donc nécessaire pour résoudre ces problèmes en utilisant des logiciels de conception commerciale.

Mais à l'heure actuelle, les modèles thermodynamiques sont insuffisants et donnent des prédictions approximatives du taux d'injection nécessaire de l'inhibiteur thermodynamique en raison du manque de données précises dans la littérature de solution aqueuse de méthanol (ou MEG) et d'hydrocarbures.

Par conséquent, afin d'éviter tout risque d'obstruction des pipelines, des marges de sécurité élevées sont appliquées pour tenir compte des incertitudes décrites ci-dessus. Les inhibiteurs sont alors utilisés dans des concentrations très élevées (surdosage) ; Ce qui a

pour effet un impact néfaste sur l'environnement et Des coûts inutiles, autour de 500 millions de dollars par année.

En général, une concentration de MEG de 50 ou 60% en masse est injectée dans la phase aqueuse. Afin d'évaluer plus précisément les concentrations à injecter pour une inhibition adéquate de l'hydrate, des travaux de recherche rapportent des données expérimentales d'équilibres liquide-liquide (ELL) entre les hydrocarbures, le MEG (ou méthanol) et l'eau utilisant différentes méthodes analytiques. Dans la littérature, ces données sont très limitées en raison de la difficulté de mesurer des concentrations très faibles (jusqu'à 10^{-12} en fraction molaire).

Dans le présent travail, les données d'équilibre liquide-liquide de plusieurs systèmes ternaires et binaires contenant le méthanol (ou MEG), en présence d'eau et d'hydrocarbures ont été corrélés avec les modèles NRTL et UNIQUAC en utilisant des paramètres dépendant de la température, conduisant à un modèle satisfaisant.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres :

a. *Dans le premier chapitre, nous avons présenté les principales équations des différents modèles utilisés. Il s'agit des modèles NRTL (**N**on **R**andom **T**wo-**L**iquid) et UNIQUAC (**UNI**versal **QUA**si**C**hemical) qui utilisent le concept de la composition locale, et du modèle UNIFAC (**UNI**versal **F**unctional **A**ctivity **C**oefficient) ainsi que ses deux modifications (versions Dortmund et Lyngby). Ces méthodes font appel à la notion de contributions de groupes où la molécule est supposée être formée de groupements fonctionnels.*
b. *Le second chapitre est consacré à la modélisation des diagrammes d´équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires suivants :*
    - *MEG + Eau + Alcane (C6, C7, C8, C9, C11, et C12)*
    - *Méthanol + Eau + Alcane (C6, C8, et C12)*

    Ainsi que tous les systèmes binaires :

    - *MEG + Eau*
    - *MEG + Alcane*
    - *Eau + Alcane*

Les calculs ont été effectués sous pression atmosphérique et à trois températures (283.15, 303.15 et 333,15 K). Cette plage de température ayant été sélectionnée par les auteurs des mesures expérimentales afin d'éviter une phase paraffinée solide durant l'expérience.

Par ailleurs, trois concentrations du MEG (ou méthanol) dans la phase aqueuse, en fonction de celles utilisées pour la prévention des hydrates, ont été considérés. Le pourcentage massique étudié du MEG (ou méthanol) dans l'eau est de 30, 50 et 70.

Les résultats obtenus à l'aide des différents modèles ont été comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature afin de mettre en évidence la capacité des modèles à prédire ces propriétés thermodynamiques d'intérêt environnementaux.

Enfin, nous terminerons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Les modèles thermodynamiques

Chapitre I : les modèles thermodynamiques

Il est bien connu que les écarts par rapport à l'idéalité pour les équilibres entre phases, dans les mélanges réels à deux ou plusieurs constituants, est dû aux différences de taille et à la configuration des molécules, ainsi qu'aux interactions qui peuvent intervenir entre les molécules présentes dans ces mélanges.

Ces déviations sont souvent non négligeables et nous les exprimons par des modèles de grandeurs d'excès (volume d'excès, entropie d'excès, enthalpie libre d'excès) ou par des modèles de coefficients d'activité.

Les coefficients d'activité des espèces i dans les solutions aqueuses ne peuvent donc être estimés qu'à partir des modèles où différents modèles prédictifs, ou semi-prédictifs, développés pour permettre la détermination des variables d'état des différentes phases en équilibre et ceci en utilisant les données expérimentales, ou celles disponibles dans la littérature (Baba Ahmed, 2014).

Dans ce chapitre on décrit brièvement les différents modèles qui seront appliquées dans la modélisation des diagrammes de phases d'équilibres liquide-liquide binaires et ternaires. Il s'agit des modèles NRTL, UNIQUAC, et UNIFAC.

I.1. Modèle NRTL (Non-Random Two Liquid)

Le modèle NRTL proposé par Renon et Prausnitz (Renon et *al*, 1968) est basé sur le concept de la composition locale (Renon et *al.*, 1969). L'idée fondamentale sur laquelle est basée cette équation, est l'assimilation d'un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des deux constituants (Vidal, 1973).Ce modèle de coefficients d'activité est applicable à des systèmes totalement ou partiellement miscibles.

L'expression générale de ce modèle est donnée comme suit :

$$ln\,\gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^n G_{ki} x_k} - \sum_j^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \left(\frac{\sum_j^n x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k^n G_{kj} x_k} \right) \qquad \text{(I.1)}$$

τ_{ij} est un paramètre d'interaction du mélange binaire i-j. Il est défini par la relation suivante :

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} \quad \text{(I.2)}$$

Où g_{ij} représente un paramètre d'enthalpie libre lié à l'interaction entre les molécules *i* et *j*.

L'expression deG_{ij}, s'écrit comme suit :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad \text{(I.3)}$$

Avec :

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0 \quad \text{(I.4)}$$

$$\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0 \quad \text{(I.5)}$$

$$G_{ii} = G_{jj} = 1 \quad \text{(I.6)}$$

$$g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^{0} + C_{ij}^{T}(T - 273.15) \quad \text{(I.7)}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{0} + \alpha_{ij}^{T}(T - 273.15) \quad \text{(I.8)}$$

Les paramètres α_{ij} sont des constantes caractérisant la tendance des composés à se mélanger de façon aléatoire et leurs valeurs standard sont comprises entre 0.2 pour les systèmes peu polaires et 0.3 pour les systèmes polaires. Ces valeurs augmentent jusqu'à 0.5 avec la complexité des interactions *i*-j.

Les données nécessaires pour effectuer les calculs sont :

Pour chaque binaire i, j	
$C°_{ij}$.	Coefficients d'interaction binaire
$C°_{ji}$.	
$\alpha°_{ij}$.	
C_{ij}^{T}	
C_{ji}^{T}	
α_{ij}^{T}	

I.2. Modèle UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical)

Le modèle UNIQUAC, développé par Abrams et Prausnitz (1975) et amélioré par Anderson (1978),(Renon et *al 1973)*, est également fondé sur le concept de la composition locale de Flory-Huggins (1942). Ce modèle considère que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre r_i) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface q_i). (Coquelet et *al.*, 2007)

Ce modèle établit une équation en deux parties : « combinatoire » et l'autre « résiduelle »

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_{comb} + \ln\gamma_{rés} \tag{I.9}$$

La partie dite «combinatoire» prend en compte les paramètres de tailles et de forme (volume, *ri* et surface, *qi*) de chaque constituant. Son expression est la suivante :

$$ln\gamma_i^{Comb} = ln\frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i ln\frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i}\sum_j^n x_j l_j \tag{I.10}$$

Avec :

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{n} r_j x_j} \tag{I.11}$$

la fraction de surface, et

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{n} q_j x_j} \tag{I.12}$$

La fraction volumique, et

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{I.13}$$

Avec *Z* est le nombre de coordination, égal à 10 en général.

La partie «résiduelle» est due principalement aux interactions moléculaires. Son expression est donnée comme suit :

$$ln\,\gamma_i^{Rés} = q_i^{'} - q_i^{'}\,ln\left(\sum_{j=1}^{n}\theta_j\tau_{ji}\right) - q_i^{'}\sum_{j=1}^{n}\frac{\theta_j^{'}\tau_{ij}}{\sum_{k=1}^{n}\theta_k^{'}\tau_{kj}} \qquad (I.14)$$

Les paramètres d'interaction binaires τ_{ij} et τ_{ij}, sont exprimés en fonction des énergies d'interaction u_{ij} entre une molécule i et une autre molécule j, u_{ii} entre des molécules du type i, et u_{jj} entre molécules du type j(Ben Gaida,2012). Son expression est :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{U_{ij} - U_{jj}}{RT}\right) \qquad (I.15)$$

Avec :

$$\Delta u_{ij} = \left(u_{ij} - u_{ii}\right)^0 + \left(u_{ij} - u_{ii}\right)^T .T \qquad (I.16)$$

Les données nécessaires pour effectuer les calculs sont :

Pour chaque constituant *i*	
Ri	Volume de van der Waals
Qi	Aire de van der Waals
Données nécessaire pour chaque binaire *i,j*	
$\left(u_{ij} - u_{ii}\right)^0$	Coefficients d'interaction binaire
$(uji - uii)^\circ$	
$\left(u_{ij} - u_{ii}\right)^T$	
$\left(uji - u_{ii}\right)^T$	

Ces paramètres sont ajustables par régression de données expérimentales.

I.3. Modèle UNIFAC (UNIversal Functionnal Activity Coefficient)

Les modèles de contribution de groupes sont également appliqués au calcul des coefficients d'activité des constituants d'un mélange liquide. Ces modèles ne nécessitent pas de disposer de données expérimentales dès lors que les valeurs de leurs paramètres ont été ajustées; Par conséquent ces modèle sont considérés comme des modèle prédictifs (Ben Gaida,2012)

Le plus utilisé des modèles de coefficients d'activité en contribution de groupes est le modèle UNIFAC, qui a subi plusieurs modifications.

I.3.1. Modèle UNIFAC (originale)

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund et ses collaborateurs (Fredenslund et *al*., 1975). Il représente l'extension du modèle UNIQUAC et utilise le concept de contribution de groupes car il décrit la molécule, dans la solution comme un ensemble de groupes fonctionnels obtenus par sa décomposition structurale (Ried et *al.,*1987).

Le modèle UNIFAC exprime le coefficient d'activité pour chaque espèce du système en deux termes : combinatoire et composant résiduel selon l'équation suivante :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{comb} + \ln \gamma_{rés} \tag{I.17}$$

Les auteurs ont considéré, dans ce cas, des interactions entre des groupes au lieu de considérer les interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupements. *(*Coquelet et *al.* ,2007)

L'expression pour la partie combinatoire est identique à celle calculée par UNIQUAC

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j^n x_j l_j \tag{I.18}$$

Avec :

$$l_i = \frac{Z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \tag{I.19}$$

Z= 10

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j x_j} \tag{I.20}$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} q_j x_j} \tag{I.21}$$

Où ϕ_i et θ_i représentent, respectivement, les fractions de volume et de surface des constituants *i*.

Pour calculer les fractions ϕ_i et θ_i, il faut connaitre les paramètres moléculaires correspondants r_i et q_i ; ceux derniers peuvent être calculés à partir des paramètres de volume et de surface de chaque groupe, R_k et Q_k

$$r_i = \sum_{k=1}^{NOG} \nu_k^i R_k \tag{I.22}$$

et

$$q_i = \sum_{k=1}^{NOG} \nu_k^i Q_k \tag{I.23}$$

NOC : nombre de constituants

NOG : nombre de groupes

ν_k^i : est le nombre de groupements du type k dans la molécule i

Concernant le terme résiduel, le coefficient d'activité d'un composé *i*, s'exprime de cette manière :

$$\ln \gamma_i^{Rés} = \sum_{k}^{NOC} \nu_k^i \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i\right) \tag{I.24}$$

Γ_k Étant le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans le mélange, et Γ_k^i est le coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence contenant uniquement les molécules du type i :

$$\ln \Gamma_k = q_k \left[1 - \ln\left(\sum_{m=1}^{NOG} \theta_m \tau_{m,k}\right)\right] - \sum_{m=1}^{NOG} \frac{\theta_m \tau_{k,m}}{\sum_{n=1}^{NOG} \theta_n \tau_{n,m}} \tag{I.25}$$

Le terme θ_m représente la fraction de surface du groupe k dans la solution, qui dépend de sa fraction molaire X_k. Ils sont définis par les expressions suivantes :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NOG} Q_n X_n} \tag{I.26}$$

Et

$$X_m = \frac{\sum_{n=1}^{NOC} V_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{NOG} x_j \left(\sum_{n=1}^{NOG} V_n \right)} \tag{I.27}$$

Les expressions des paramètres d'interaction $\tau_{n,m}$ et $\tau_{m,n}$ sont les suivantes :

$$\tau_{n,m} = \exp - \left[\frac{u_{n,m} - u_{m,m}}{T} \right] = \exp - \left[\frac{a_{n,m}}{T} \right] \tag{I.28}$$

$$\tau_{m,n} = \exp - \left[\frac{u_{m,n} - u_{n,n}}{T} \right] = \exp - \left[\frac{a_{m,n}}{T} \right] \tag{I.29}$$

$u_{n,m}$ et $u_{m,n}$ représentent, respectivement ; les énergies d'interaction entre les groupes (n,m) et (m,n).

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

I.3.2 Les différentes modifications de la méthode UNIFAC

1.3.2.1 UNIFAC modifiée (Dortmund)

Ce modèle est une modification du modèle UNIFAC proposé par Fredenslund *et al.* Deux principales modifications ont été apportées :

• *Modification 1* : Dépendance des coefficients d'interaction binaire avec la température

$$\tau_{n,m} = exp\left[\frac{-A_{n,m}}{T} \right] \tag{I.30}$$

Avec

$$A_{n,m} = a_{n,m} + b_{n,m} T + c_{m,n} T^2 \tag{I.31}$$

Et $a_{n,m}, b_{n,m}, c_{m,n}$ sont les coefficients d'interaction binaire entre les groupements.

• *Modification 2*: Evaluation différente du terme combinatoire

$$\ln \gamma_i^{Comb} = \ln \frac{\phi_i^{'}}{x_i} + 1 - \ln \frac{\theta_i^{'}}{x_i} - \frac{Z}{2} q_i \left[1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \tag{I.32}$$

Ou $\phi_i^{'}$ est la fraction de volume modifiée :

$$\phi_i^{'} = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{3/4} x_j} \tag{I.33}$$

1.3.2.2. UNIFAC Modifiée (Lyngby)

Dans ce modèle les deux modifications de la méthode UNIFAC (original) développées, par Larsen et *al*. (1987), repose sur l'additivité des propriétés d'une molécule à partir de celles des groupes fonctionnels. (LARSEN et *al* ; 1987)

• *Modification 1* : Elle concerne le terme combinatoire. Son expression devient alors :

$$ln\ \gamma_i^{Comb} = ln\ \frac{w_i}{x_i} + 1 - \frac{w_i}{x_i} \tag{I.34}$$

Avec

$$w_i = \frac{r_i^{2/3} x_i}{\sum_{j=1}^{NOC} r_j^{2/3} x_i} \tag{I.35}$$

L'introduction de l'exposant 2/3 permet de mieux décrire les équilibres liquide-vapeur des mélanges d'alcanes, spécialement lorsque la différence de taille entre les composés est importante (Guilherme et *al*,2010).

- *Modification 2* : Elle suppose la dépendance du coefficient d'interaction binaire avec la température

$$\tau_{n,m} = \exp\left[\frac{-A_{n,m}}{T} \right] \tag{I.36}$$

Avec

$$A_{m,n} = a_{m,n} + b_{m,n}(T - T_0) + c_{m,n}\left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0\right) \quad \text{(I.37)}$$

Où T_0 est la température de référence T_0 =298.15K

Et $a_{m,n}$, $b_{m,n}$,et $c_{m,n}$ sont les paramètre d'interaction. Ces paramètres étant disponibles dans les banques de données mises à jour par les auteurs des modèles.

Références bibliographiques

- Abram,D. S.; Prausnitz, J. M.Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AlCHE Journal* 21(1), **1975**, 21(1), 116.
- Baba Ahmed,N. Etude thermodynamique des amines et de leurs mélanges : Mesure et modélisation**.** Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (Algérie), **2014**.
- BenGaida,L. Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces. Thèse de Doctorat,**2012**.
- Coquelet, C.Propriétés thermodynamiques-Détermination pour les mélanges, Techniques de l'Ingénieur, **2007**.
- Fredenslund, A.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M. Group Contribution Coefficients activity coefficients in non ideal liquid mixtures. *AICHE Journal*, **1975**, 21(5), 1086-1099.
- 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**, 178-193.
- Larsen,B.;Rasmussen, L. P.; Fredenslund, A. A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**,26, 2274-2286.
- Renon, H.; Prausnitz, J. M.Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AlChE Journal*, 1968, 14(1), 135-44l.
- Renon, H. ; Asselineau,L. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide -vapeur et liquide **-** liquide. Technip. Paris,**1971**.
- Reid, R. C.; Prausnitz,. J. M.; Poling, B. E. The Properties of Gases and Liquids. Mc Graw-Hill., **1987**.

Chapitre II

Modélisation des équilibres liquide-liquide des mélanges MEG/Méthanol-Eau-Alcane

Chapitre 2. Modélisation des équilibres liquide-liquide des mélanges MEG/Méthanol-Eau-Alcane

Dans ce chapitre, nous présenterons et discuterons tous les résultats obtenus dans le présent travail qui a été consacré à la modélisation des équilibres liquide-liquide des mélanges binaires et ternaires contenant le monoéthylène glycol (ou méthanol), l'eau et des alcanes (hydrocarbures).

II.1. Systèmes étudiés

Les composés considérés dans ce travail sont rapportés ci-dessous (Tableau II.1).

Tableau II.1. Composés considérés dans la présente étude avec leurs formules chimiques et numéros de CAS.

Nom du composé	Formule Chimique	CAS#
Méthanol	CH_4O	67-56-1
MEG	$C_2H_6O_2$	107-21-1
Eau	H_2O	7732-18-5
Hexane	C_6H_{14}	110-54-3
Heptane	C_7H_{16}	142-82-5
Octane	C_8H_{18}	111-65-9
Nonane	C_9H_{20}	111-84-2
Undecane	$C_{11}H_{24}$	1120-21-4
Dodecane	$C_{12}H_{26}$	112-40-3

Ces composés forment les différents mélanges binaires et ternaires qui ont été modélisés (*Cf.* les Tableaux II.2. et II.3.). Les résultats obtenus ayant été comparées aux données expérimentales dans la littérature.

Il est à signaler que parmi les *rares* données expérimentales disponibles dans la littérature, nous n'avons considéré que les valeurs les ***plus fiables*** afin de rendre compte de la capacité des modèles utilisés. Rappelons que la rareté des données expérimentales est expliquée par la difficulté de mesure et d'analyse des solubilités très faibles pour les m »langes considérés.

Tableau II.2. Détails concernant les mélanges (MEG + Eau + Alcane)

Systèmes	**Température/K**	**Référence pour les données expérimentales**
MEG + Eau + Hexane	283.15, 303.15, 333.15	Mokbel et *al*., Fuel **2016**, 163, 17–24
MEG + Eau + Heptane		
MEG + Eau + Octane		
MEG + Eau + Nonane		
MEG + Eau + Undécane		
MEG + Eau + Dodécane		

Tableau II.3. Détails concernant les mélanges (MeOH + Eau + Alcane)

Systèmes	**Température/K**	**Référence pour les données expérimentales**
MeOH + Eau + Hexane	283.15,303.15, 333.15	Lindemann et *al.*, J. Chem. Eng. Data **2016**, *61* (7), pp 2412–2418
MeOH + Eau + Octane		
MeOH + Eau + Dodécane		

II.2. Modélisation des équilibres liquide-liquide à l'aide des modèles de coefficients d'activité

Les données des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et binaires cités précédemment ont été corrélées à l'aide de deux modèles de coefficients d'activité utilisant le concept de composition locale. Il s'agit de NRTL et UNIQUAC décrits en détail dans le chapitre I.

Les résultats expérimentaux ont été analysés et utilisés pour la détermination des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques utilisés.

Les calculs on été effectués en utilisant un programme disponible au Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire (LATA2M). Il s'agit de Simulis (PROSIM).

II.2.1. Présentation du programme Simulis (PROSIM). Procédure de calcul

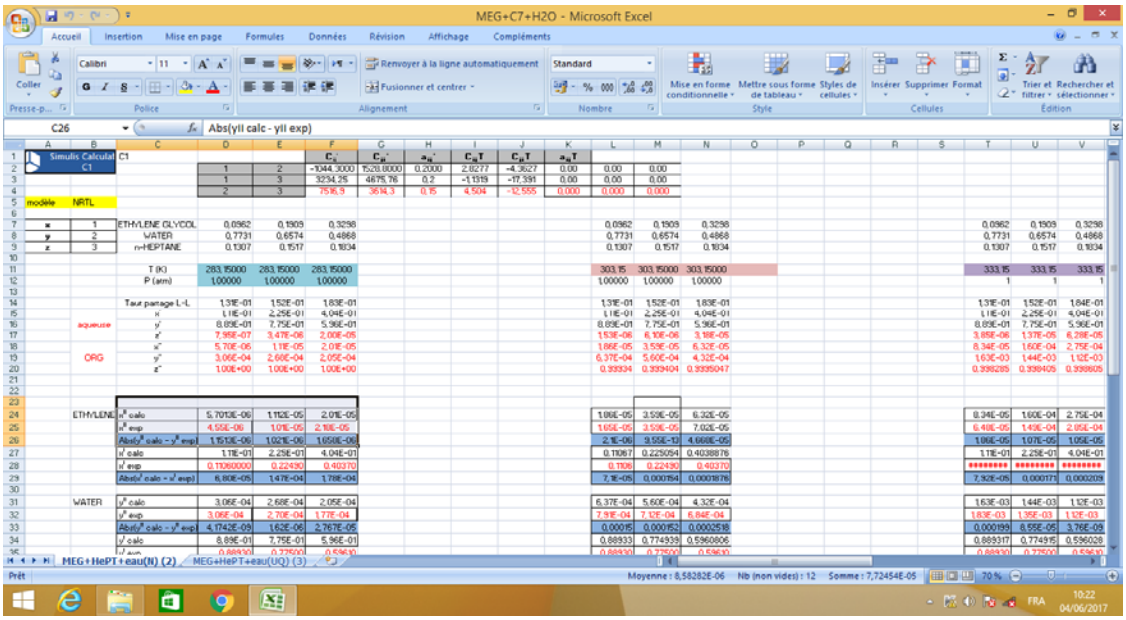
Ce logiciel permet de calculer les propriétés physico-chimiques, thermodynamiques, de transfert et d'équilibre entre phases pour les corps purs et les systèmes multi-constituants.

En pratique, depuis toute feuille de calcul Microsoft Excel on peut :

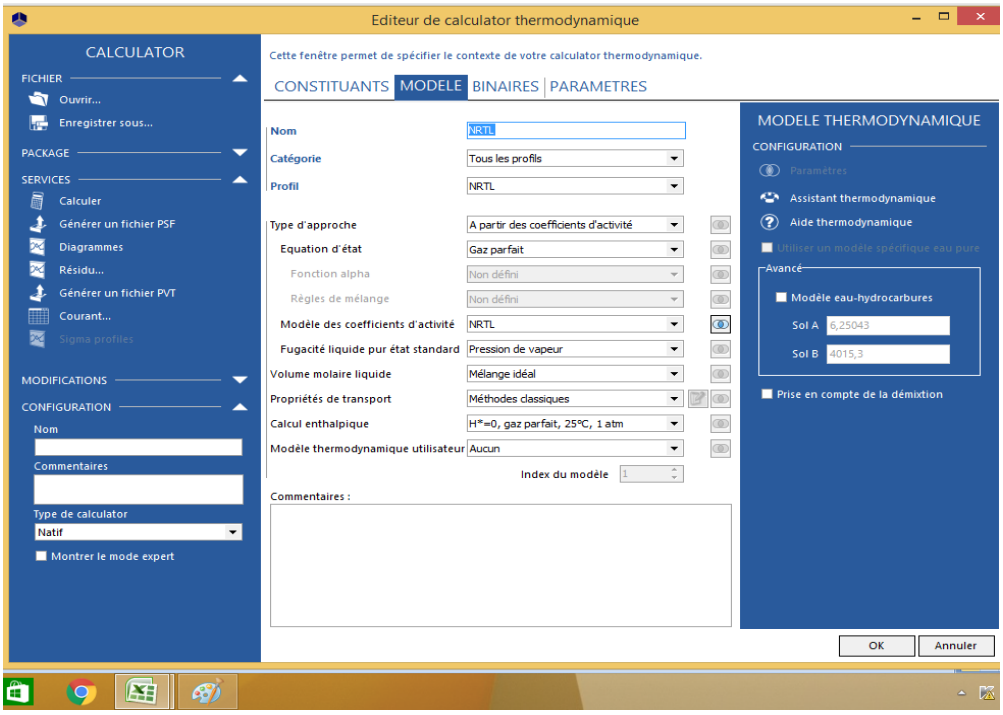
- Définir les constituants du mélange (ou le corps pur) sur lequel nous souhaitons effectuer des calculs thermodynamiques,
- Définir le ou les modèles thermodynamiques (et les éventuels paramètres d'interaction binaire associés) permettant de représenter le comportement thermodynamique du système à étudier,
- Définir les unités dans lesquelles on souhaite introduire ses données et obtenir ses résultats,
- Placer dans n'importe quelle cellule de la feuille de calcul, une fonction dont les paramètres peuvent être soit des valeurs fixes, soit les références d'autres cellules. Le contenu de cette cellule peut être ensuite manipulé aisément comme toute cellule Microsoft Excel.

Dans le cadre de ce travail, pour effectuer les calculs des équilibres liquide-liquide, les différentes étapes ont été suivies :

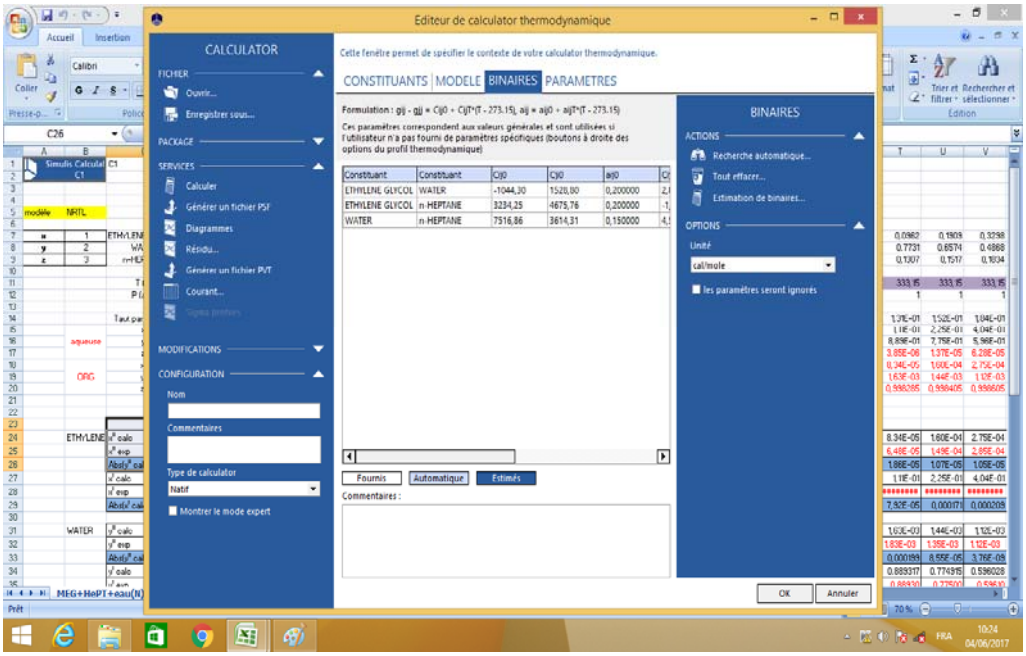
1. Création d'une base de données qui contient les composés chimiques considérés dans cette étude. Pour chacun de ces composés, plusieurs propriétés intrinsèques constantes (masse molaire, température critique, pression critique, ...) et des coefficients de corrélation qui permettent d'atteindre 15 propriétés dépendantes de la température (chaleur spécifique, tension de vapeur, viscosité liquide...) ont été introduits,
2. Création d'une page de calcul Excel dans laquelle :
   i. Un calculateur Simulis est inséré et qui permet l'accès à la base de données. Un exemple est donné ci-dessous.
   ii.



   iii. Spécifier le nom du calculateur. Cette opération est importante afin les formules adéquates puissent être appliquées,
   iv. Vérifier le système d'unités d'entrée qui sera utilisé pour les valeurs fournies aux fonctions du composant « Simulis » et le système d'unités de sortie qui sera utilisé pour exprimer les valeurs calculées
   v. Introduire les données expérimentales de solubilités pour chaque pression et température. *Dans le cas de ce travail, la fonction « Flash Liquide-Liquide à Température et Pression fixées (avec les coefficients d'interactions binaires fournis) » a été utilisée pour la résolution numérique des calculs,*
   vi. Avant d'effectuer les calculs, le modèle utilisé doit être spécifié, comme le montre l'image ci-dessous :



vii. Dans le cas des modèles nécessitant la détermination des paramètres d'interaction, il est possible de les calculer et, éventuellement, les optimiser. Un exemple est donné ci-dessous :



Une fois les feuilles préparées, les calculs ont été effectués.

II.3. Résultats et discussion

Dans cette partie, les résultats obtenus après modélisation, à l'aide des méthodes NRTL et UNIQUAC, des équilibres liquide-liquide pour les systèmes ternaires suivants sont présentés.

1. *MEG + Eau + Alcane avec Alcane = Hexane, Heptane, Octane, Nonane, Undecane, Dodecane,*
2. *MeOH + Eau + Alcane avec Alcane = Hexane, Octane, Dodecane*

Les calculs ont été effectués sous pression atmosphérique et à trois températures (283.15, 303.15 et 333,15 K). Cette plage de température ayant été sélectionnée par les auteurs des mesures expérimentales afin d'éviter une phase paraffinée solide durant l'expérience.

Par ailleurs, trois concentrations du MEG (ou méthanol) dans la phase aqueuse, en fonction de celles utilisées pour la prévention des hydrates, ont été considérées. Le pourcentage massique étudié du MEG (ou méthanol) dans l'eau est de 30, 50 et 70.

Les calculs ont permis non seulement d'obtenir les solubilités mutuelles dans chacune des phases pour le MEG ou le MeOH mais également les paramètres d'interaction binaire, après optimisation, Ces derniers sont rapportés dans les Tableaux II.4. et II.5. pour le modèle NRTL et II.6 et II.7 pour UNIQUAC.

Les écarts moyens des solubilités du MEG ou méthanol dans la phase organique, de l'eau dans la phase organique, et de l'alcane dans la phase aqueuse ont été estimés et rapportés dans les Tableau II.8 (pour NRTL) et II.9 (pour UNIQUAC).

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

Tous les résultats obtenus après modélisation ont été représentés graphiquement en compagnie des données expérimentales.

Avant de rapporter les courbes et discuter les résultats, on rappellera que nous avons tracé les graphes suivants :

1. La solubilité mutuelle du système MEG (1) + alcane (2) pour les systèmes binaires en fonction de la température. Les Figures II.1. à II.6 concernent la comparaison entre les données expérimentales et celles corrélées par le modèle NRTL tandis que les Figures II.7 A II.12 rapportent les comparaisons avec le modèle UNIQUAC.
2. La fraction molaire des n-alcanes dans la phase polaire (MEG/eau) ou (MeOH/eau) par rapport au nombre de carbones à 303.15 K pour chacun des pourcentages massiques (% en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC. *Cf. Figures II.13, II.16, II.19 et II.22.*
3. La fraction molaire du MEG (ou MeOH) dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K pour chacun des pourcentages massiques (% en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC. *Cf. Figures II.14, II.17, II.20 et II.23.*
4. La fraction molaire de l'eau dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K pour chacun des pourcentages massiques (% en utilisant les modèles NRTL et UNIQUAC. *Cf. Figures II.15, II.18, II.21 et II.24.*
5. Les solubilités du mélange ternaire MEG (1) + Eau (2) + **Alcane** (3) tel que Alcane = C6, C7, C8, C9, C11, et C12 pour chacune des trois compositions massiques (30, 50 et 70)% en poids d'eau dans la phase polaire en fonction de la température. Comparaison avec le modèle **NRTL** (*Cf. Figures II.25 à II.40).* On remarquera pour pour le undecane, uniquement une composition a été modélisée.
6. Les solubilités du mélange ternaire MeOH (1) + Eau (2) + **Alcane** (3) tel que Alcane = C6, C8, et C12 pour chacune des trois compositions massiques (30, 50 et 70)% en poids d'eau dans la phase polaire en fonction de la température. Comparaison avec le modèle **NRTL** (*Cf. Figures II.41 à II.49).*
7. Les solubilités du mélange ternaire MeOH (1) + Eau (2) + **Alcane** (3) tel que Alcane = C6, C8, et C12 pour chacune des trois compositions massiques (30, 50 et 70)% en poids d'eau dans la phase polaire en fonction de la température. Comparaison avec le modèle **UNIQUAC** (*Cf. Figures II.50 à II.58).*
8. Les solubilités du mélange ternaire MEG (1) + Eau (2) + **Alcane** (3) tel que **Alcane = C12** pour chacune des trois compositions massiques (30, 50 et 70)% en poids d'eau dans la phase polaire en fonction de la température. Comparaison avec le modèle **UNIQUAC** (*Cf. Figures II.59 à II.60). Les autres alcanes n'ont été présentés pour ne pas alourdir le manuscrit.*

Les principales observations concernant les résultats de la modélisation sont les suivantes :

- Pour tous les mélanges binaires et ternaires traités, les modèles NRTL et UNIQUAC ont été capables de reproduire les solubilités des constituants dans les phases organiques et aqueuses à l'exception du système MEG + Eau + Dodecane pour lequel la corrélation a été très faible avec le modèle NRTL (*Cf.* Tableaux II.8 et II.9)
- L'influence de la température sur les solubilités dans chacune des phases a été correctement corrélée par les deux modèles pour tous les systèmes étudiés.
- Il en est de même pour la représentation de la fraction molaire du MEG (ou MeOH) dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane. *De plus, la linéarité prévue pour les séries homologues a même été observée.*
- Pour les deux modèles, Le paramètres binaires d'interaction ont été calculés et se sont révélés dépendants de la température.
- Les résultats obtenus montrent de manière indéniable la capacité des deux modèles à prédire les équilibres liquide-liquide pour des mélanges binaires ou ternaires aussi complexes que ceux contenant les MEG (ou MeOH), l'eau et les alcanes (hydrocarbures).

Tableau II.4. Paramètres d'interaction binaire optimisés du modèle NRTL pour le système MEG + Eau + Alcane

Interaction		$C_{ij}°$	$C_{ji}°$	$\alpha_{ij}°$	$C_{ij}T$	$C_{ji}T$	$a_{ij}T$
MEG(1) + Eau(2) + Hexane(3)							
1	2	-1044.3	1528.8	0.2	2.8277	-4.3627	0.00
1	3	2987.7	4661.8	0.2	-6.2049	-14.303	0.00
2	3	6058.8	3471.1	0.15	12.240	-12.514	0.00
MEG(1) + Eau(2) + Heptane(3)							
1	2	-1044.30	1528.80	0.20	2.83	-4.36	0.00
1	3	3234.25	4675.76	0.20	-1.13	-17.39	0.00
2	3	7516.86	3614.31	0.15	4.50	-12.56	0.00
MEG(1) + Eau(2) + Octane(3)							
1	2	-1044.30	1528.80	0.20	2.83	-4.36	0.00
1	3	3696.29	4640.14	0.20	-4.52	-14.65	0.00
2	3	7447.14	3629.79	0.15	19.93	-8.83	0.00
MEG(1) + Eau(2) + Nonane(3)							
1	2	-1044.30	1528.80	0.20	2.83	-4.36	0.00
1	3	4310.36	4708.76	0.20	-4.16	-18.19	0.00
2	3	8773.73	3615.44	0.15	15.55	-7.89	0.00
MEG(1) + Eau(2) + Undécane(3)							
1	2	-1044.30	1528.80	0.20	2.83	-4.36	0.00
1	3	5197.20	4255.14	0.20	0.02	0.01	0.00
2	3	11273.10	3518.20	0.15	0.02	0.02	0.00
MEG(1) + Eau(2) + Dodécane(3)							
1	2	-1044.30	1528.80	0.20	2.83	-4.36	0
1	3	5163.84	4365.38	0.20	0.97	-13.51	0.00
2	3	10.75	40461.10	0.15	25.40	-5.53	0.000

Tableau II.5. Paramètres d'interaction binaire optimisés du modèle NRTL pour le système MeOH + Eau + Alcane

Interaction		$C_{ij}°$	$C_{ji}°$	$\alpha_{ij}°$	$C_{ij}T$	$C_{ji}T$	$a_{ij}T$
MeOH(1) + Eau(2) + Hexane(3)							
1	2	-316.72	857.30	0.30	6.96	-7.57	0.00
1	3	1767.45	2130.01	0.30	-9.13	-8.23	0.00
2	3	5956.36	3473.91	0.15	46.05	-12.44	0.00
MeOH(1) + Eau(2) + Octane(3)							
1	2	-316.72	857.30	0.30	6.96	-7.57	0.00
1	3	2335.28	2248.02	0.30	-4.50	-13.01	0.00
2	3	7518.92	3469.70	0.15	43.47	-2.85	0.00
MeOH(1) + Eau(2) + Dodécan(3)							
1	2	-339.50	844.93	0.30	11.74	-24.97	0.00
1	3	3426.07	2204.88	0.30	2.93	-14.92	0.00
2	3	10764.72	4018.13	0.15	46.18	-6.32	0.00

Tableau II.6. Paramètres d'interaction binaire optimisés du modèle UNIQUAC pour le système MEG + Eau + Alcane

Interaction		A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
MEG(1) + Eau(2) + Hexane(3)					
1	2	-1044.3	1528.8	2.8277	-4.3627
1	3	1891.79	2895.16	-4.13	-2.65
2	3	811.01	4529.81	1.80	-6.51
MEG(1) + Eau(2) + Heptane(3)					
1	2	-1044.3000	1528.8000	2.8277	-4.3627
1	3	1139.97	2293.30	-1.87	-0.43
2	3	438	3975.1	3.049	-4.647
MEG(1) + Eau(2) + Octane(3)					
1	2	-1044.30	1528.80	2.83	-4.36
1	3	1672.50	3186.24	-3.45	-3.4k5
2	3	505	4037.2	2.067	-4.461
MEG(1) + Eau(2) + Nonane(3)					
1	2	-1044.30	1528.80	2.83	-4.36
1	3	1672.83	3186.33	-3.06	-3.65
2	3	507	4036.8	2.099	-4.680
MEG(1) + Eau(2) + Undécane(3)					
1	2	-1044.30	1528.80	2.83	-4.36
1	3	1672.82	3186.33	-3.73	-3.41
2	3	507	4036.7	2.325	-4.802
MEG(1) + Eau(2) + Dodécane(3)					
1	2	-1044.3	1528.8	2.8277	-4.3627
1	3	1639.13	3171.48	-3.06	0.25
2	3	434	4050.1	2.086	-4.470

Tableau II.7. Paramètres d'interaction binaire optimisés du modèle UNIQUAC pour le système MeOH + Eau + Alcane

Interaction		A_{ij}^0	A_{ji}^0	A_{ij}^T	A_{ji}^T
MeOH(1) + Eau(2) + Hexane(3)					
1	2	-591.56	387.78	0.95	0.07
1	3	1210.09	2318.64	-3.58	-1.56
2	3	394.92	3097.33	3.89	-1.94
MeOH(1) + Eau(2) + Octane(3)					
1	2	-591.56	387.78	0.95	0.07
1	3	971.56	2517.35	-2.81	-2.06
2	3	490.63	3187.16	2.82	-1.69
MeOH(1) + Eau(2) + Dodécane(3)					
1	2	-587.22	393.69	7.48	-5.62
1	3	526.49	3013.83	-1.16	-5.38
2	3	785	3607.3	0.783	-2.822

Tableau II.8. Ecart relatif moyen entre les fractions molaires expérimentales et calculées, dans les phases aqueuses (I), et organiques (II), en utilisant le modèle NRTL

Systèmes	T_{mix}	T_{max}	$\Delta x_1^{II}(\%)$	$\Delta x_2^{II}(\%)$	$\Delta x_3^{I}(\%)$
MEG(1)+eau(2)+hexane(3)	283.15	323.15	11.10	17.92	17
MEG(1)+eau(2)+heptane(3)	283.15	333.15	12.00	12.00	7.00
MEG(1)+eau(2)+ octane(3)	283.15	333.15	13.54	12.86	10.15
MEG(1)+eau(2)+nonane(3)	283.15	333.15	9.00	7.00	22
MEG(1)+eau(2)+undécane(3)	283.15	333.15	6.4	4.8	6.6
MEG(1)+eau(2)+dodécane(3)	283.15	333.15	241633.67	59626.40	6976918.92
MeOH(1)+eau(2)+hexane(3)	283.15	323.15	19.3	21.6	13.6
MeOH(1)+eau(2)+octane(3)	283.15	333.15	15.17	13.38	13.31
MeOH(1)+eau(2)+dodécane(3)	283.15	323.15	24.65	17.04	34.45

$$\Delta x_i=((x_i exp-x_i calc)/x_i exp)*100$$

Tableau II.9. Ecart relatif moyen entre les fractions molaires expérimentales et calculées, dans les phases aqueuses (I), et organiques (II), en utilisant le modèle UNIQUAC

systèmes	T_{mix}	T_{max}	$\Delta x_1^{II}(\%)$	$\Delta x_2^{II}(\%)$	$\Delta x_3^{I}(\%)$
MEG(1)+eau(2)+hexane(3)	283.15	323.15	24.39	14.31	26.77
MEG(1)+eau(2)+heptane(3)	283.15	333.15	38	16	9
MEG(1)+eau(2)+octane(3)	283.15	333.15	28.46	13.95	19.59
MEG(1)+eau(2)+nonane(3)	283.15	333.15	17	9	29
MEG(1)+eau(2)+undécane(3)	283.15	333.15	18.1	7.6	11.6
MEG(1)+eau(2)+dodécane(3)	283.15	333.15	87.74	27.33	22.80
MeOH(1)+eau(2)+hexane(3)	283.15	323.15	15.4	11.2	10.4
MeOH(1)+eau(2)+octane(3)	283.15	333.15	13.28	13.41	6.40
MeOH(1)+eau(2)+dodécane(3)	283.15	323.15	12.00	20.79	22.73

$$\Delta x_i=((x_i exp-x_i\, calc)/x_i exp)*100$$

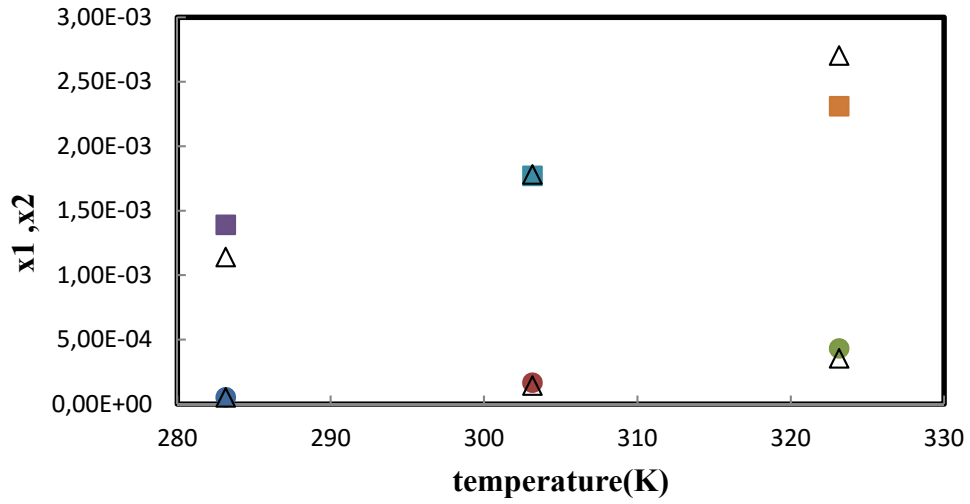


Figure II.1. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-hexane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-hexane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; Δ, NRTL.

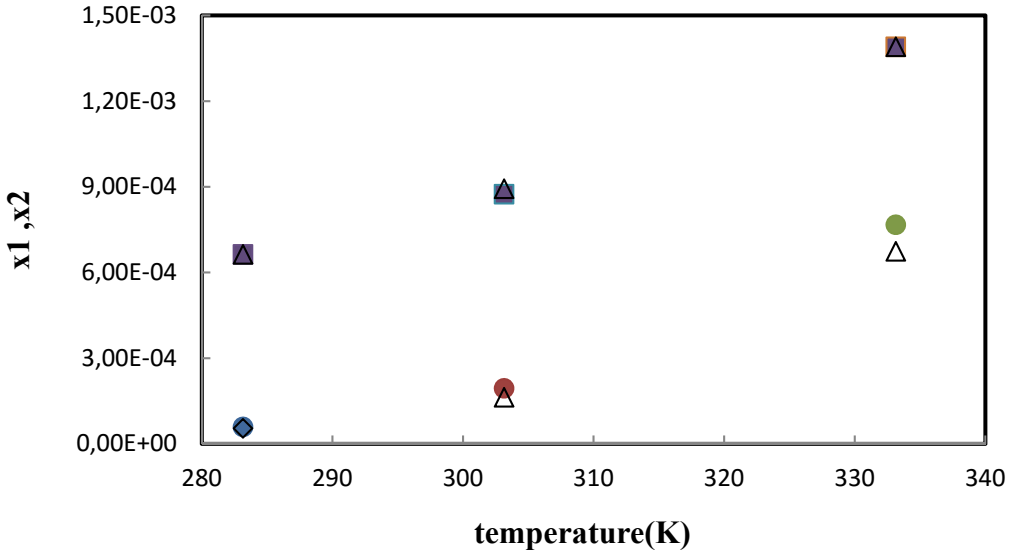


Figure II.2. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-heptane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-heptane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; Δ, NRTL.

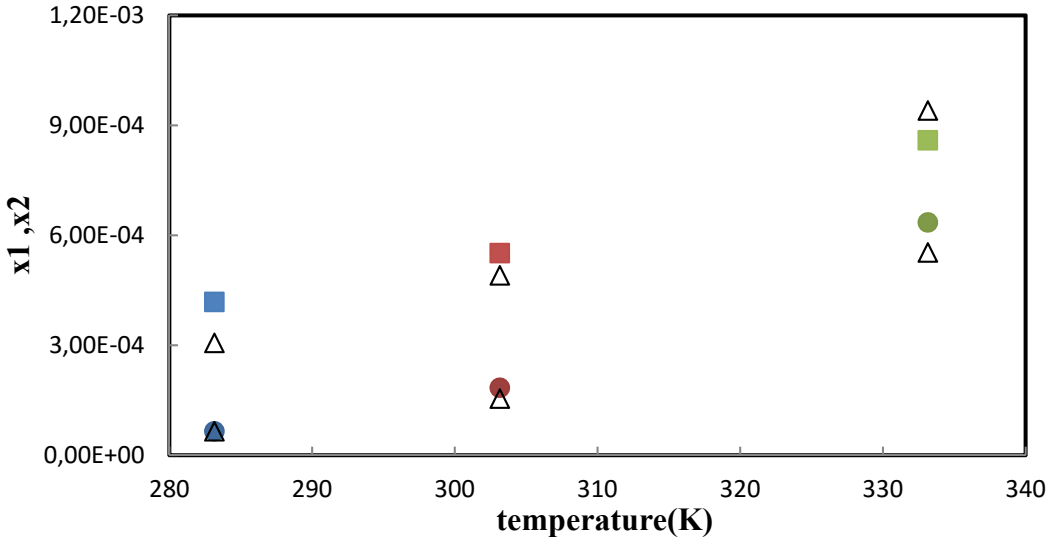


Figure II.3. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-octane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-ocatne dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; Δ, NRTL.

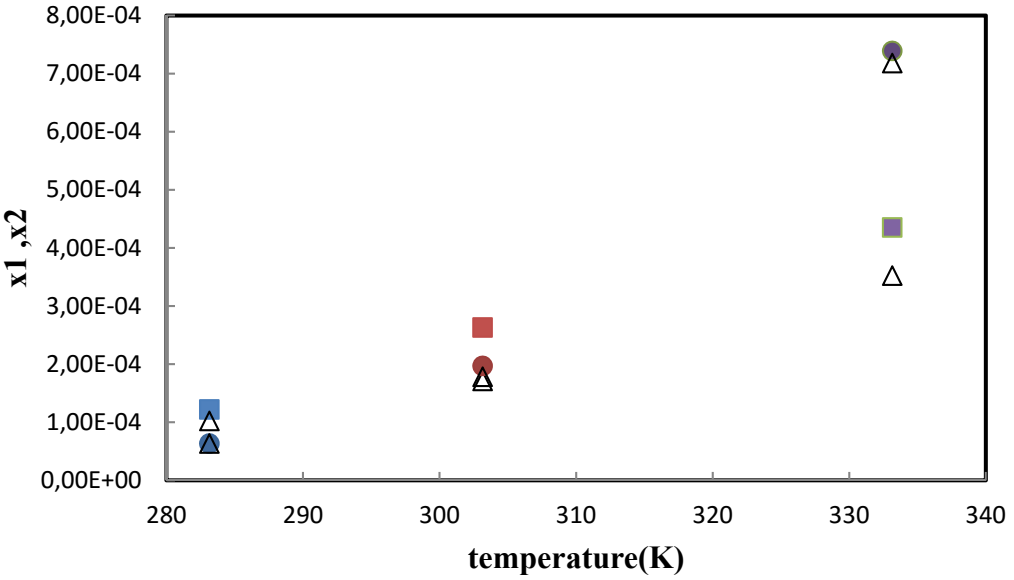


Figure II.4. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-nonane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-nonane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; Δ, NRTL.

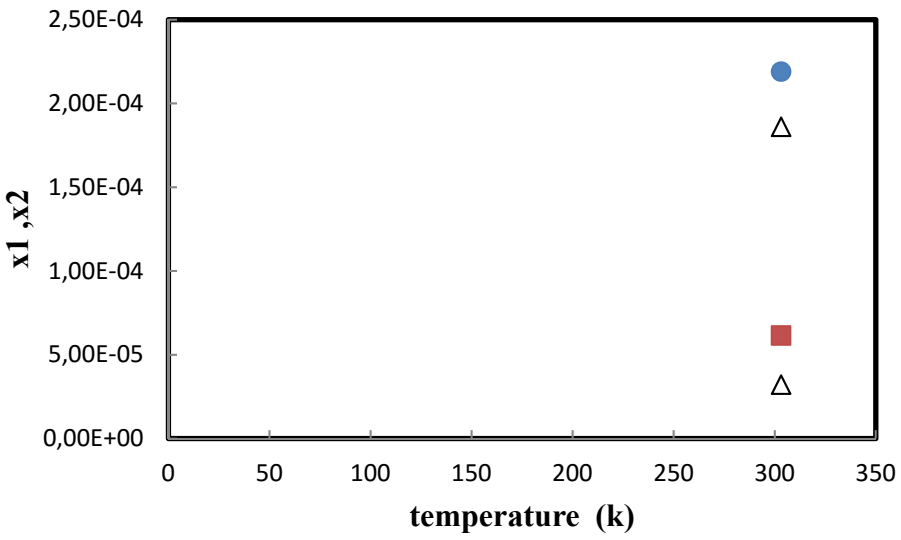


Figure II.5. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + undecane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du undecane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; Δ, NRTL.

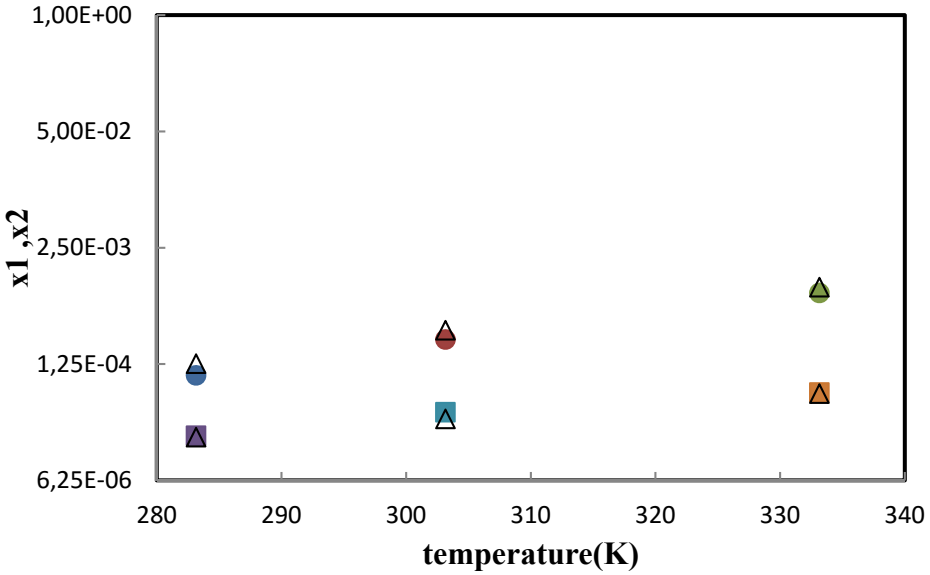


Figure II.6. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + dodecane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du dodecane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; Δ, NRTL.

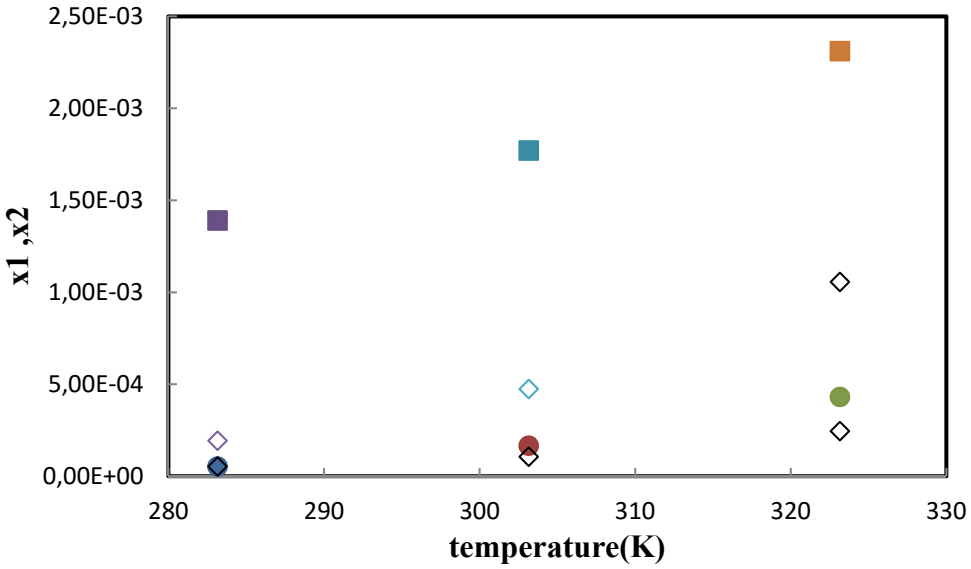


Figure II.7. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-hexane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-hexane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; ◊, UNIQUAC.

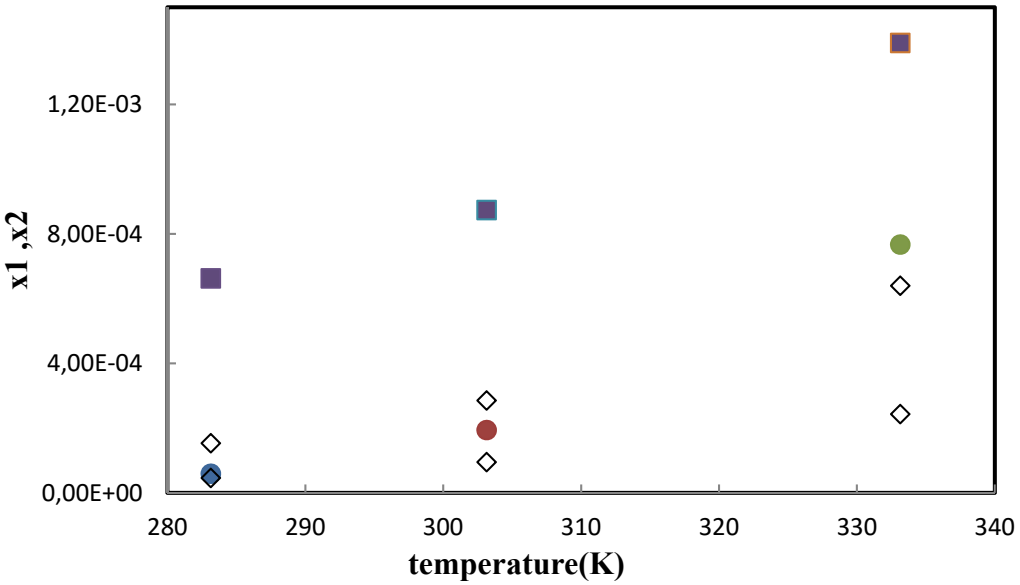


Figure II.8. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-heptane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-heptane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; ◊, UNIQUAC.

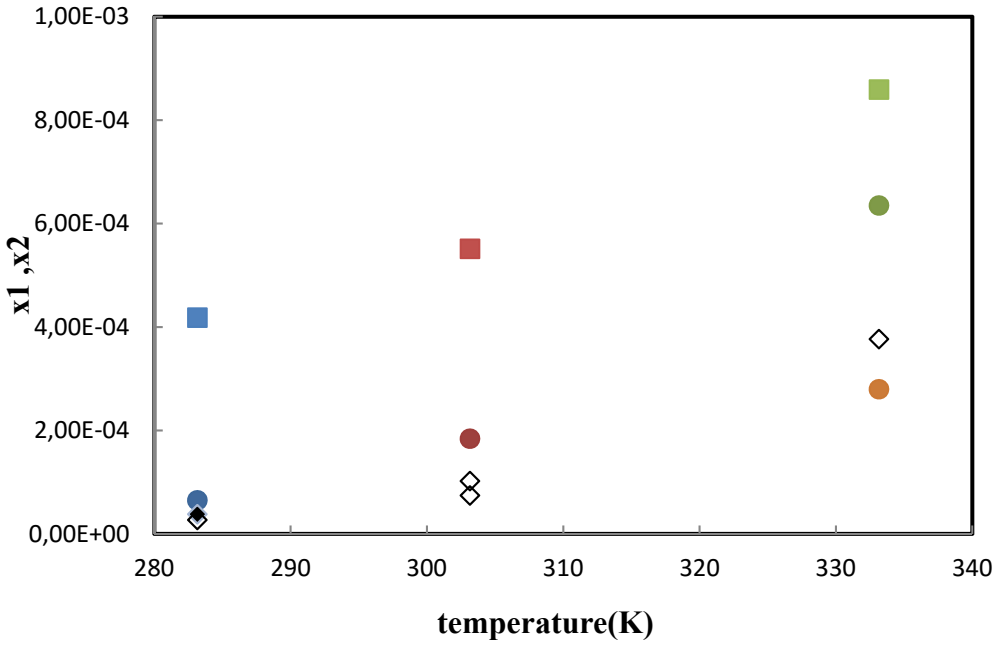


Figure II.9. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-octane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-octane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; ◊, UNIQUAC.

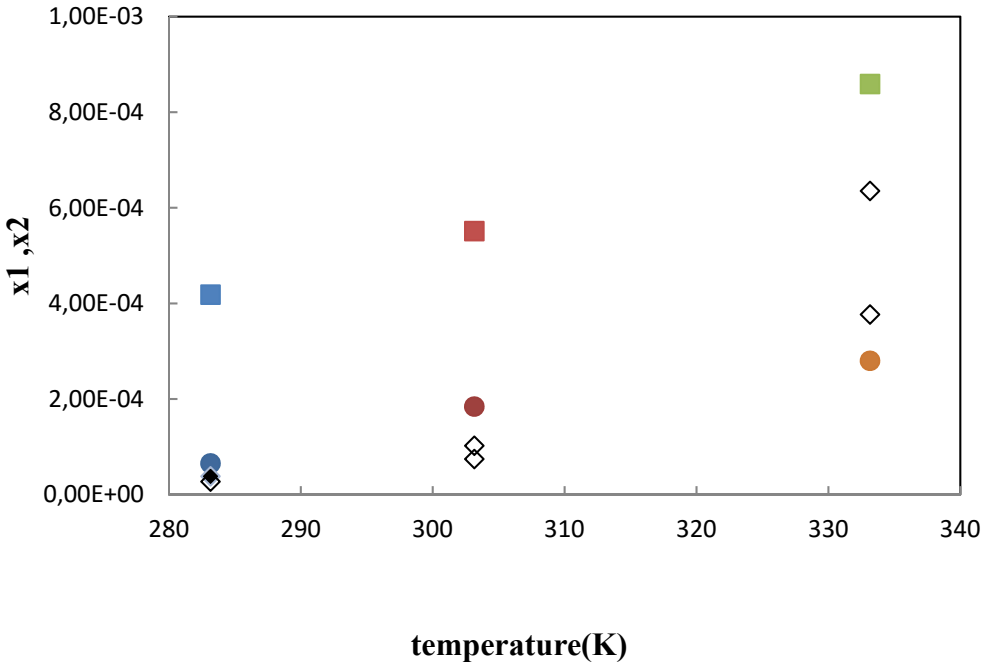


Figure II.10. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + n-nonane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du n-nonane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; ◊, UNIQUAC.

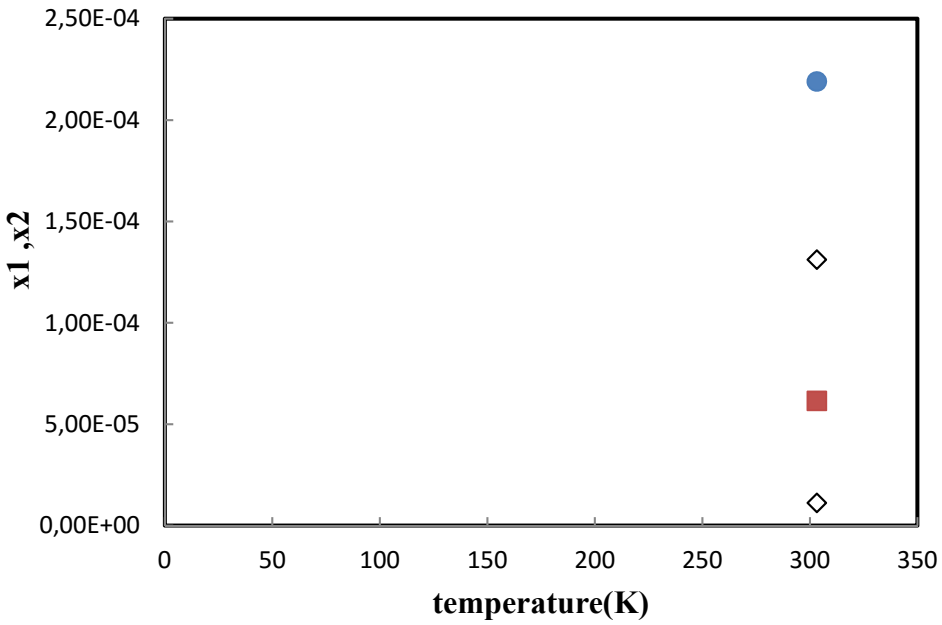


Figure II.11. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + undécane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du undecane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; ◊, UNIQUAC.

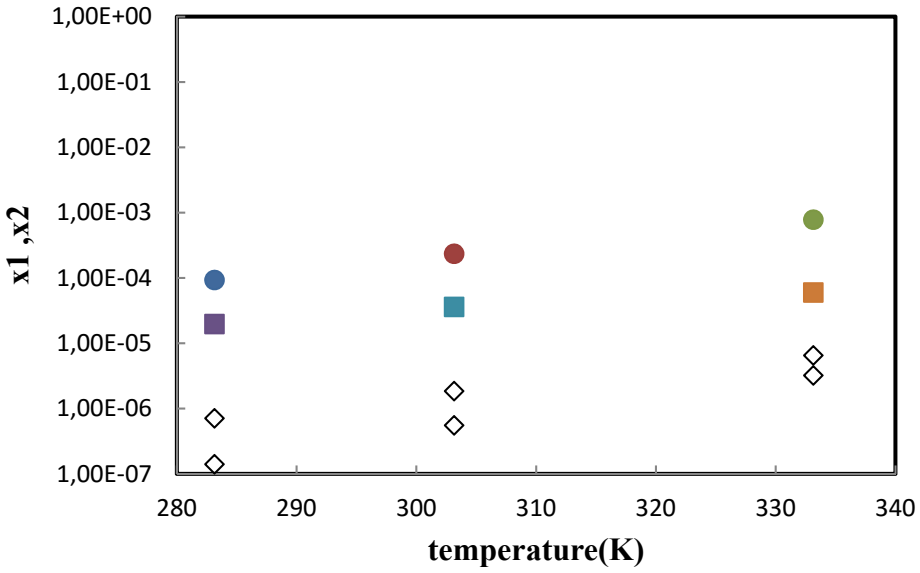


Figure II.12. Solubilité mutuelle du système MEG (1) + dodecane (2). x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbure ; x_2 est le fraction molaire du dodecane dans la phase polaire :•x_1 ;■, x_2; ◊ , UNIQUAC.

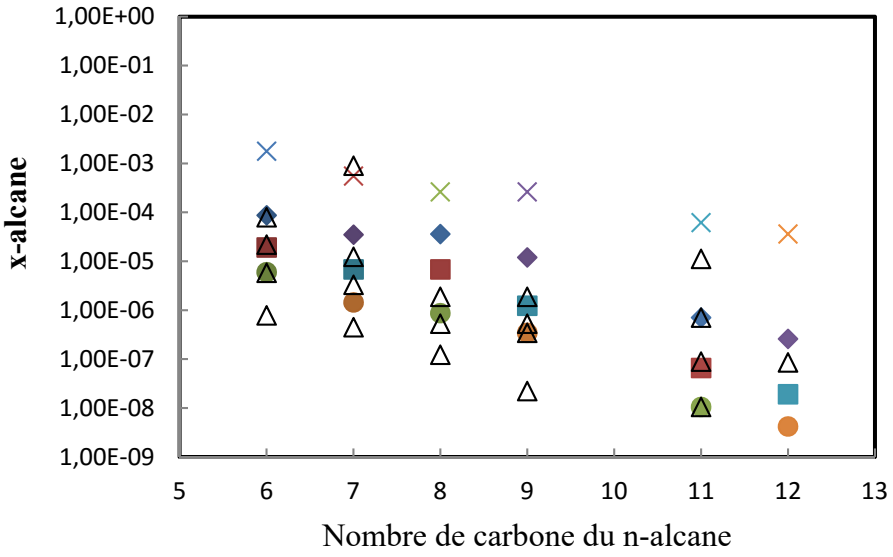


Figure II.13. Fraction molaire des n-alcanes dans la phase polaire (MEG/eau) par rapport au nombre de carbones à 303.15 K. (% d'eau) ×, 0; ♦, 30; ■, 50; •, 70 ; Δ , NRTL

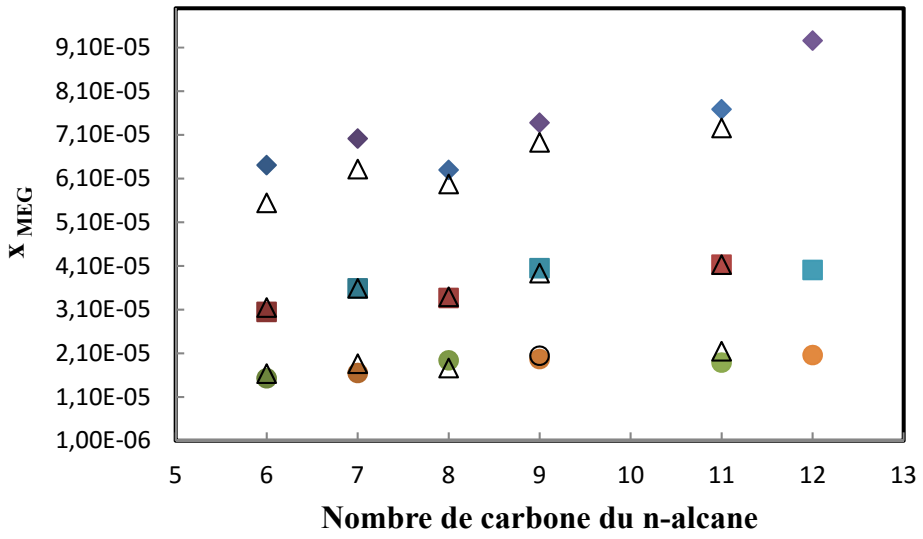


Figure. II.14. Fraction molaire du MEG dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau): ♦, 30; ■, 50; •, 70 ; Δ , NRTL

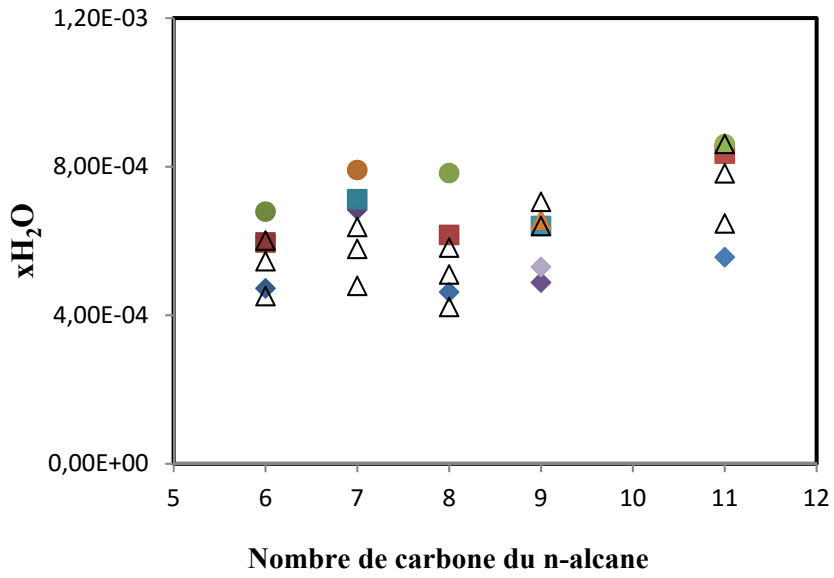


Figure II.15. Fraction molaire de l'eau dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau): ♦, 30; ■, 50; ●, 70 ; Δ, NRTL

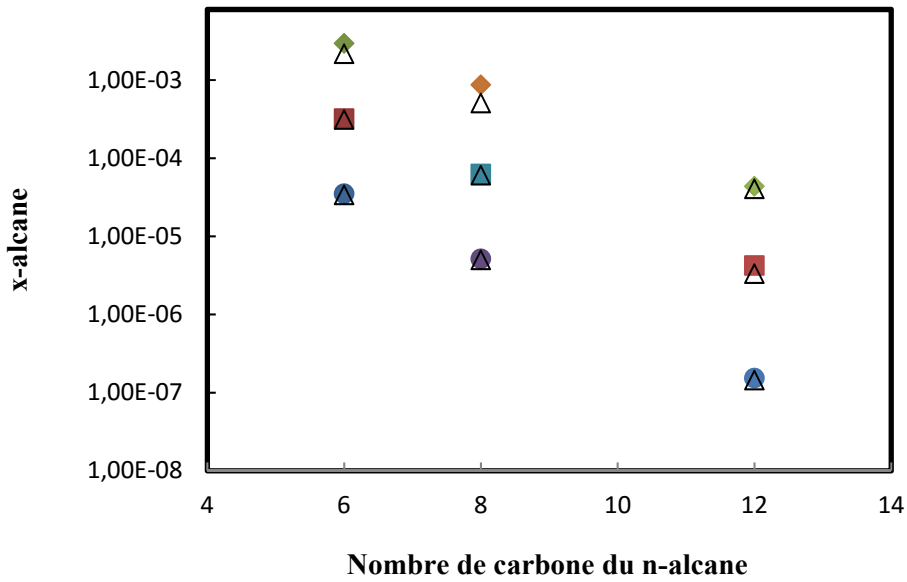


Figure II.16. Fraction molaire des n-alcanes dans la phase polaire (MeOH/eau) par rapport au nombre de carbones à 303.15 K. (% d'eau) ×, 0; ♦, 30; ■, 50; ●, 70 ; Δ , NRTL

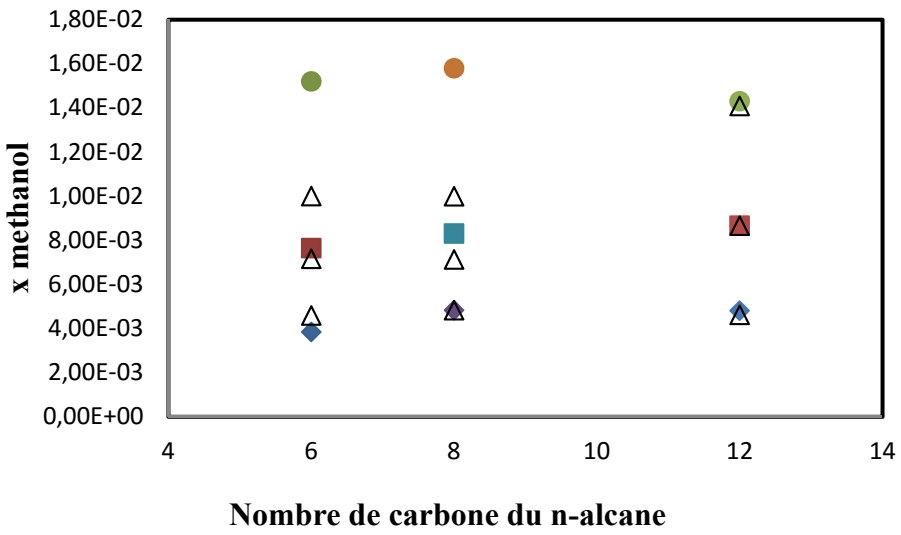


Figure. II.17. Fraction molaire du MeOH dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau): ♦, 30; ■, 50; •, 70 ; Δ , NRTL

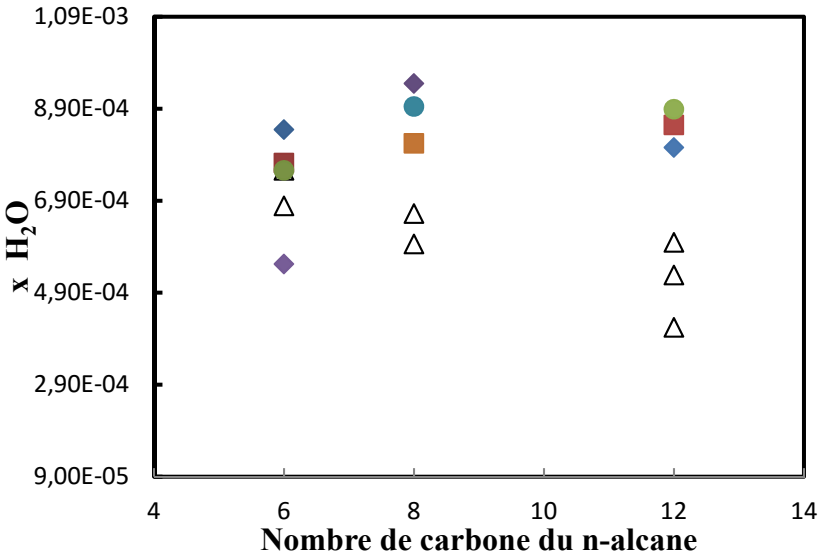


Figure II.18. Fraction molaire de l'eau dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau):♦, 30; ■, 50; •, 70 ; Δ, NRTL

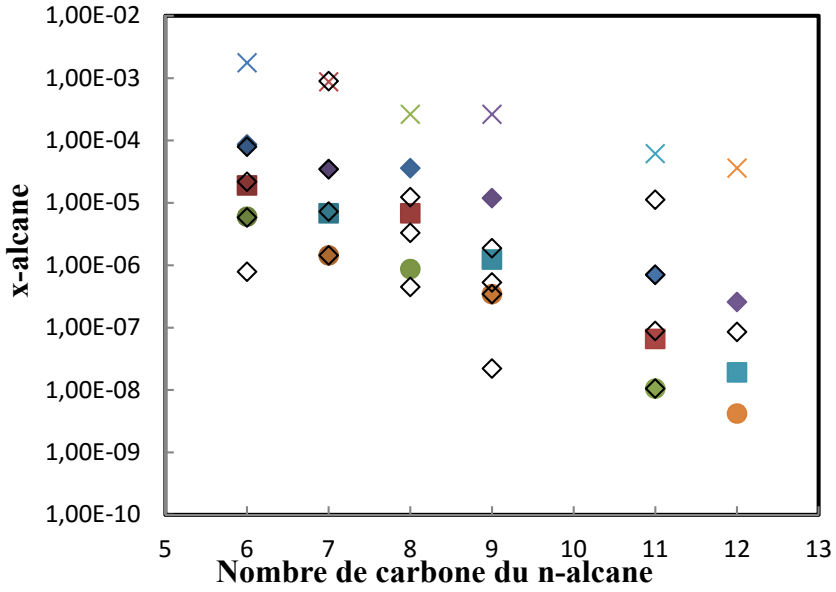


Figure II.19. Fraction molaire des n-alcanes dans la phase polaire (MEG/eau) par rapport au nombre de carbones à 303.15 K. (% d'eau) ×, 0; ♦, 30; ■, 50; ●, 70 ; ◊ , UNIQUAC.

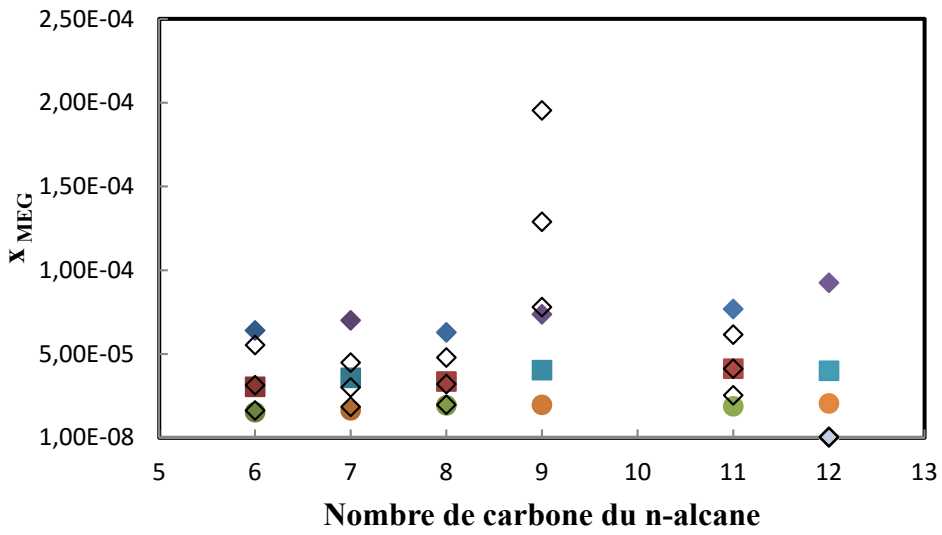


Figure. II.20. Fraction molaire du MEG dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau): ♦, 30; ■, 50; ●, 70 ; ◊, UNIQUAC

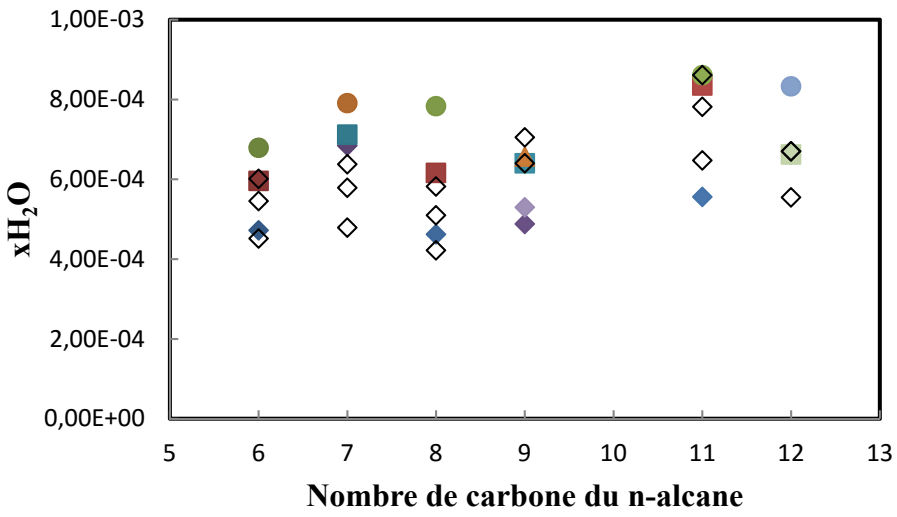


Figure II.21. Fraction molaire de l'eau dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau): ♦, 30; ■, 50; •, 70 ; ◊, UNIQUAC

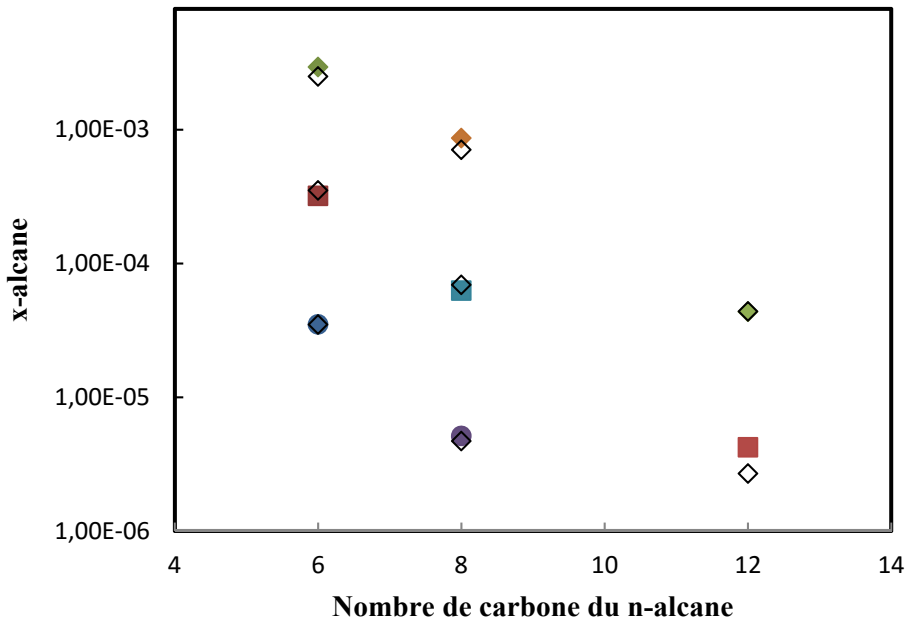


Figure II.22. Fraction molaire des n-alcanes dans la phase polaire (MeOH/eau) par rapport au nombre de carbones à 303.15 K. (% d'eau) ×, 0; ♦, 30; ■, 50; •, 70 ; ◊ , UNIQUAC

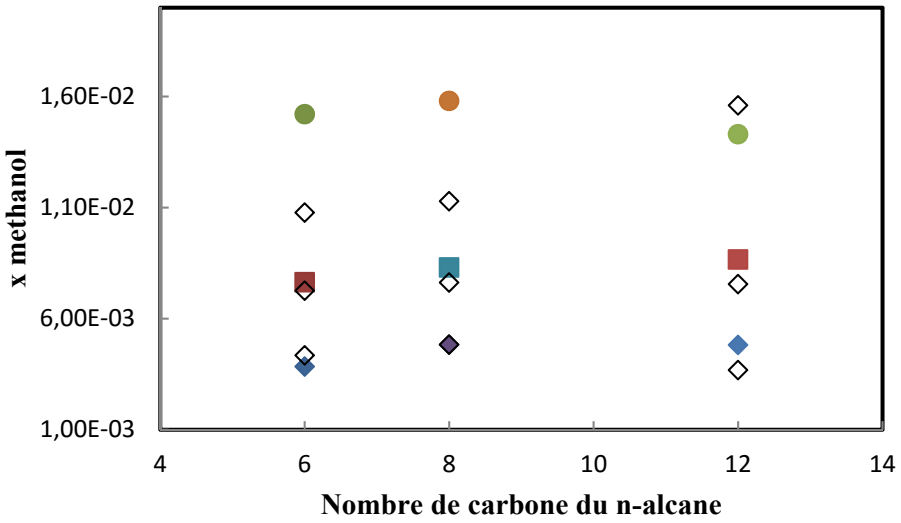


Figure II.23. Fraction molaire du MeOH dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau): ♦, 30; ■, 50; ●, 70 ; ◊ , UNIQUAC

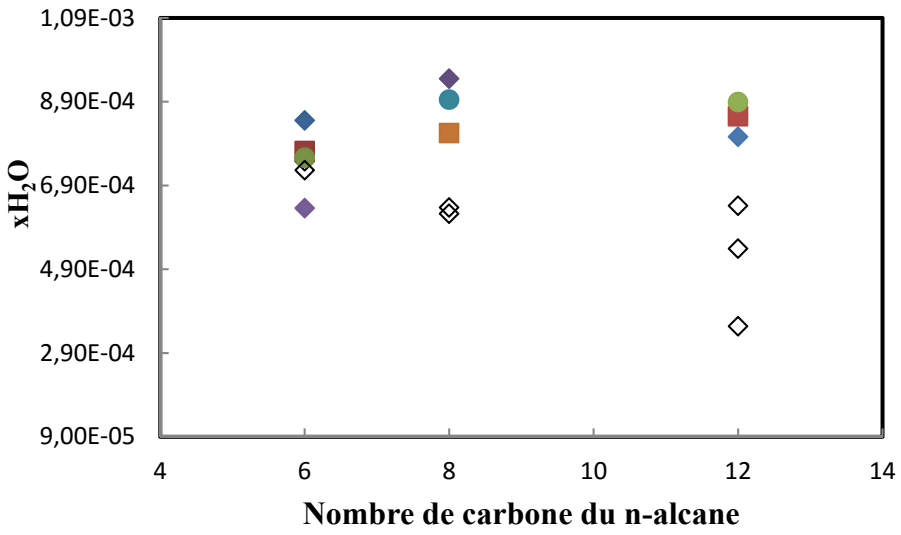


Figure II.24. Fraction molaire de l'eau dans la phase organique par rapport au nombre de carbones de l'alcane à 303.15 K. (% d'eau):♦, 30; ■, 50; ●, 70 ; ◊, UNIQUAC.

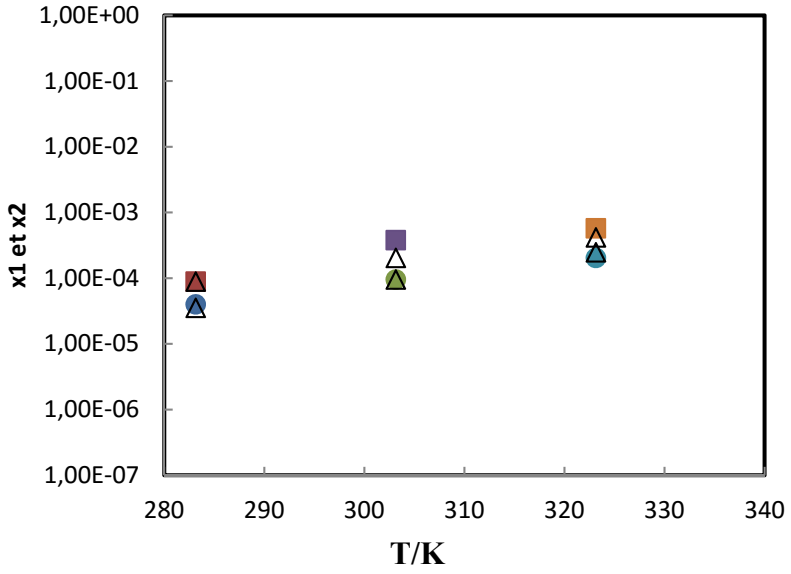


Figure II.25. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

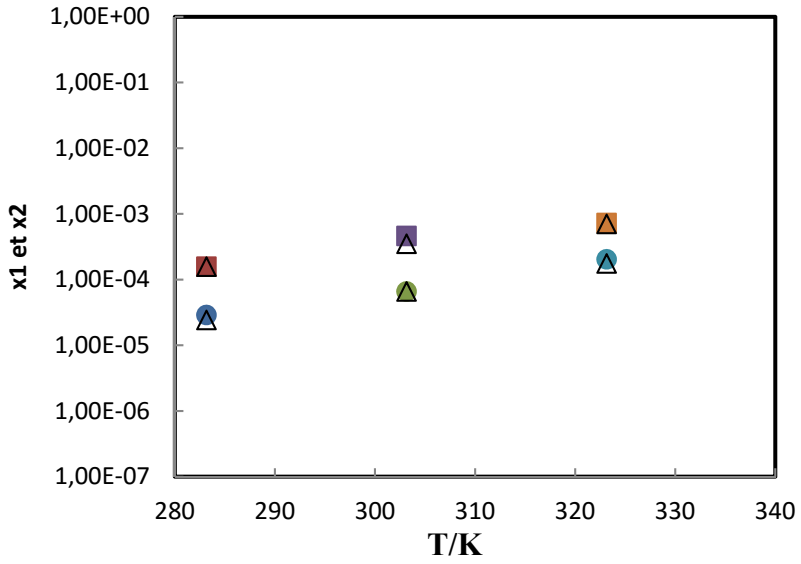


Figure II.26. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

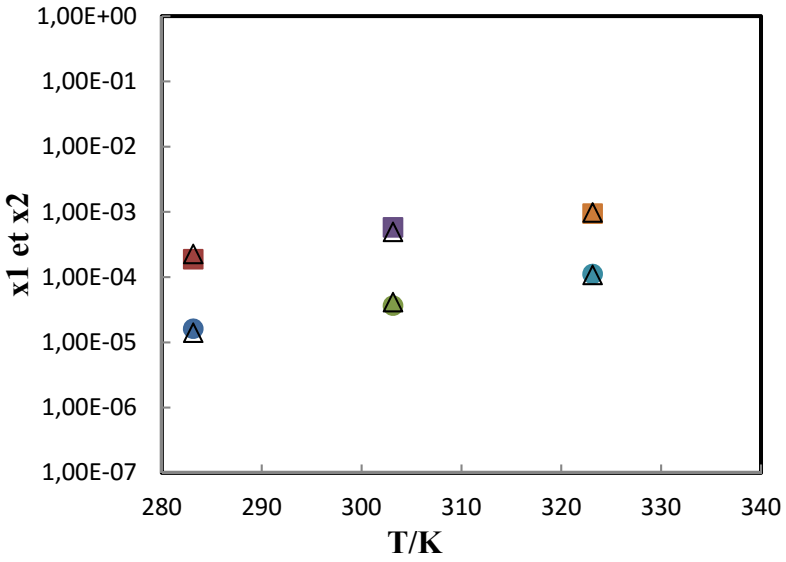


Figure II.27. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

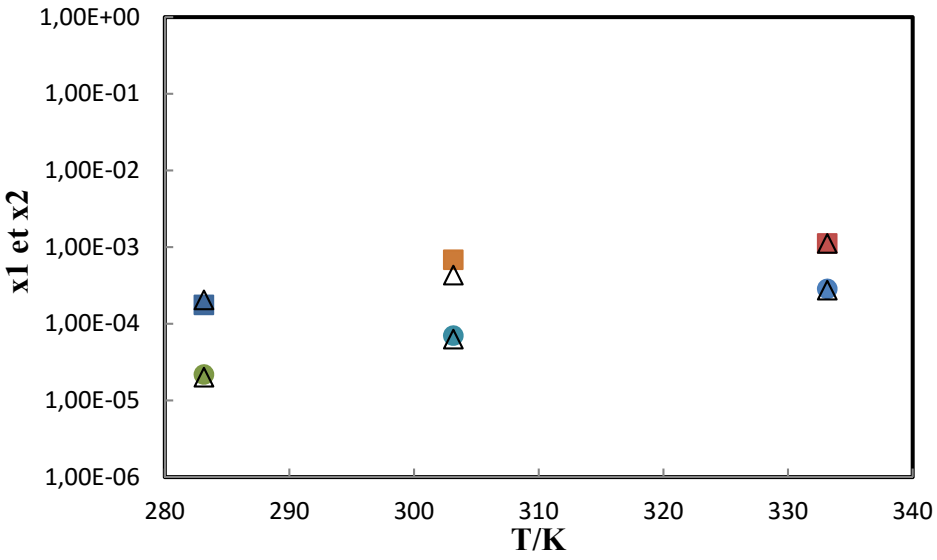


Figure II.28. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-heptane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

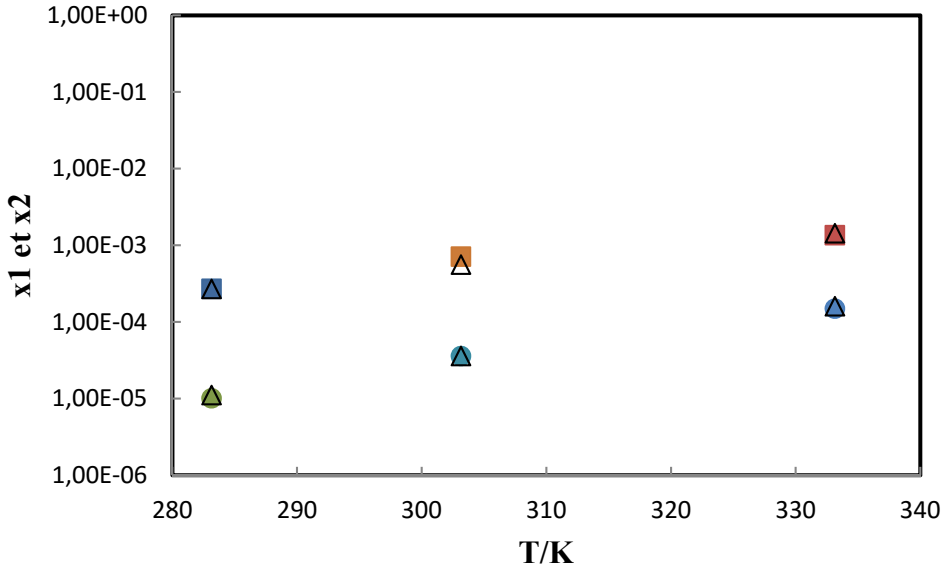


Figure II.29. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-heptane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

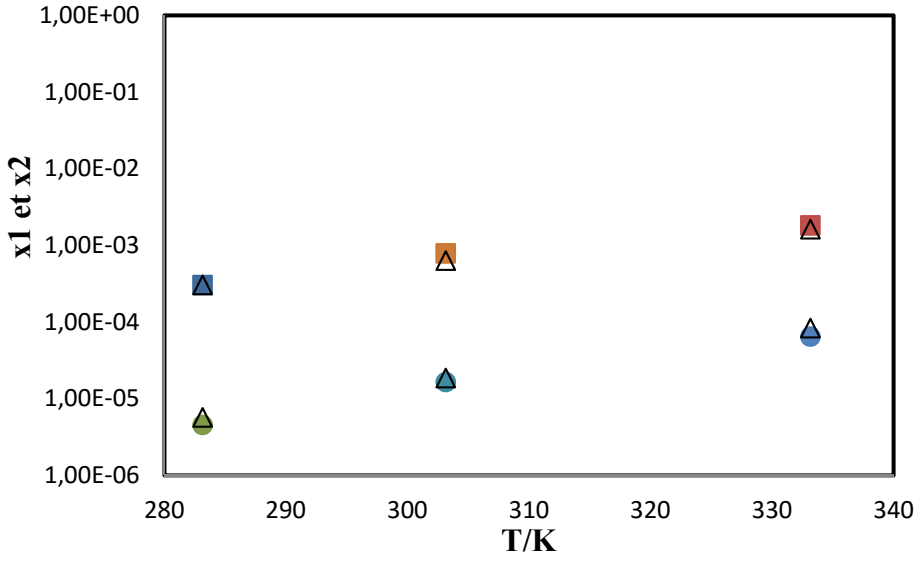


Figure II.30. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-heptane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

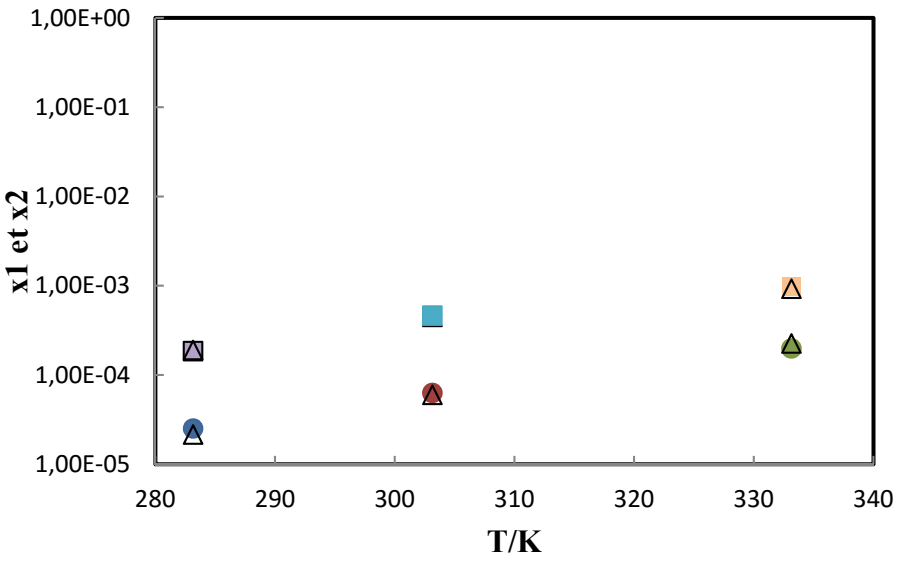


Figure II.31. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

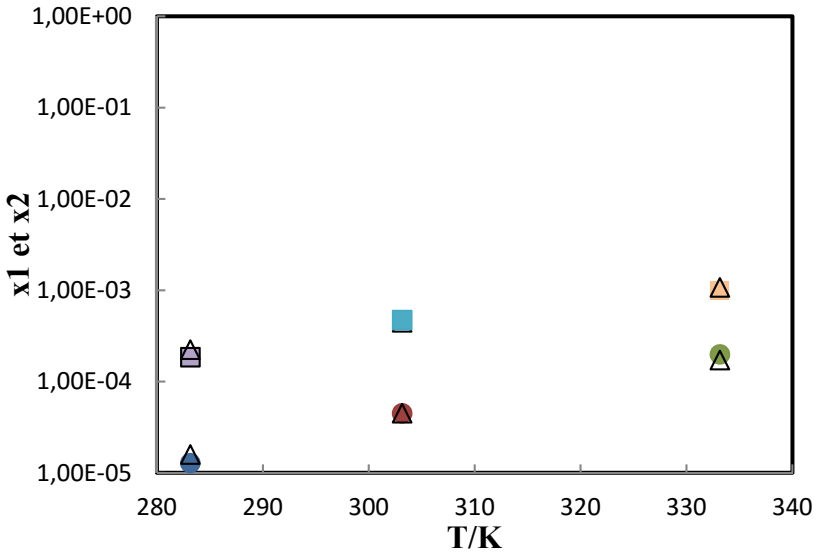


Figure II.32. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

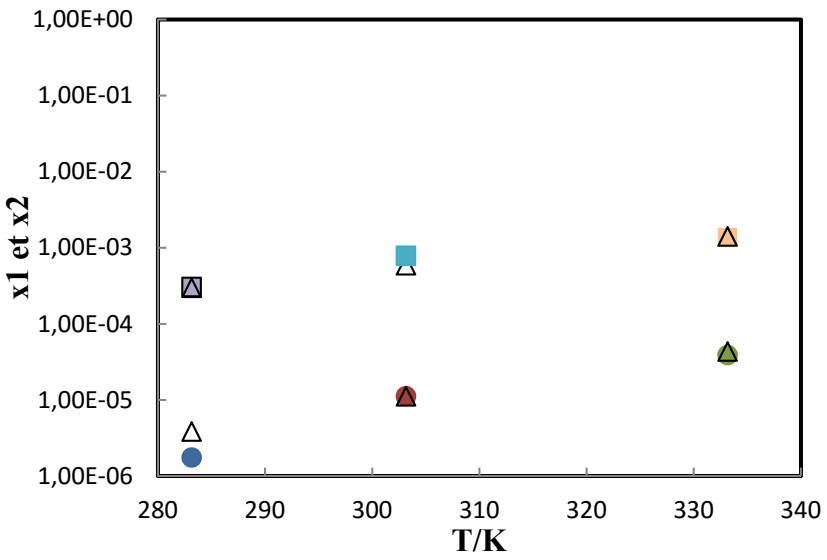


Figure II.33. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

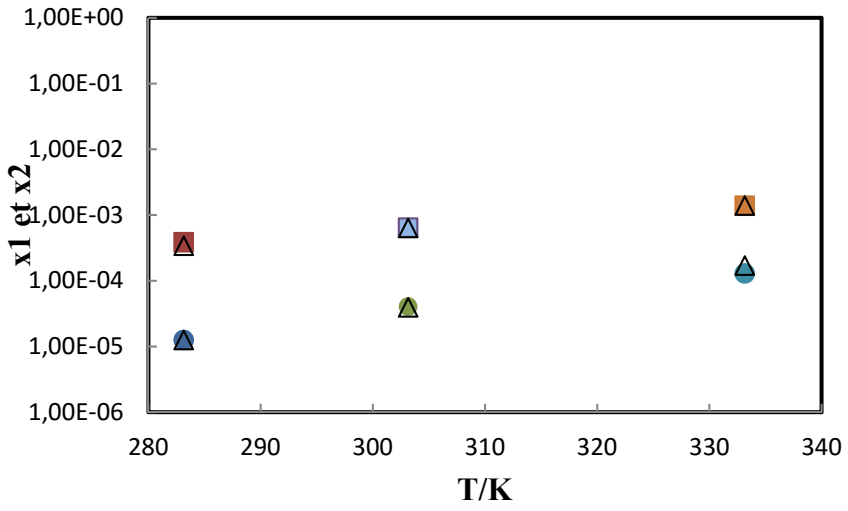


Figure II.34. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-nonane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

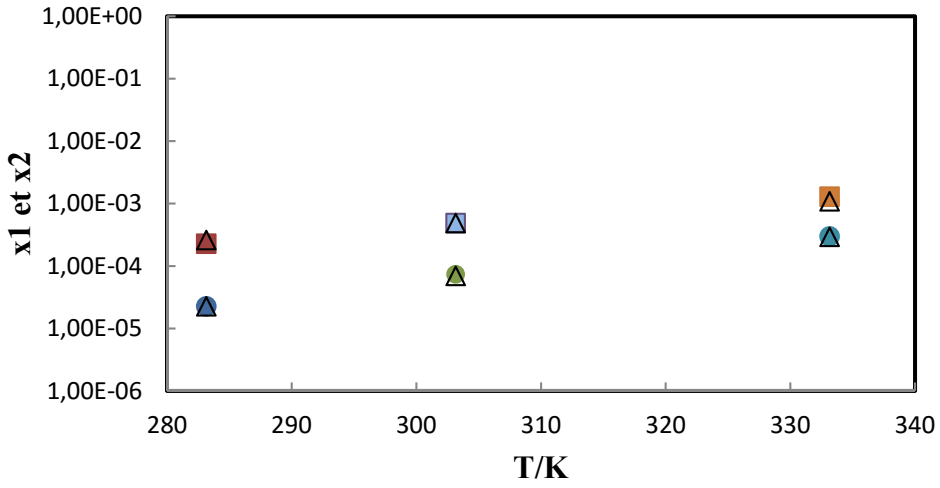


Figure II.35. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-nonane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

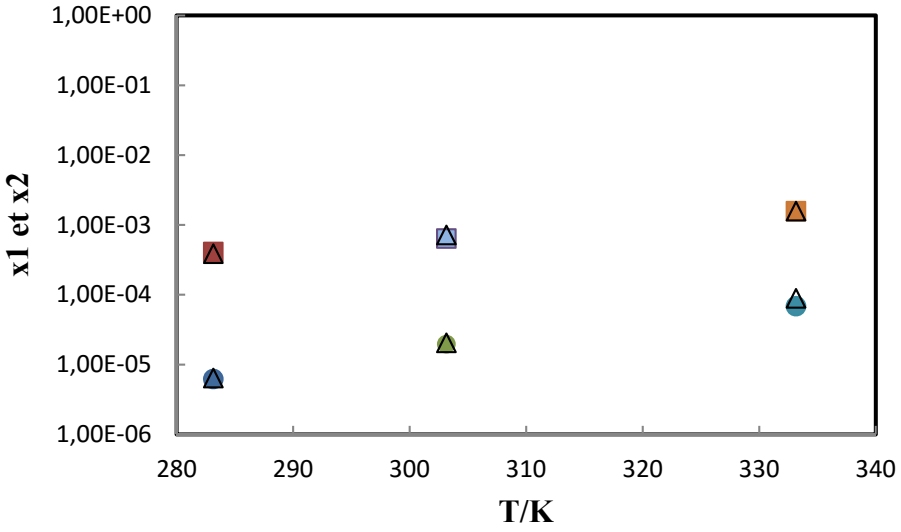


Figure II.36. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + n-nonane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

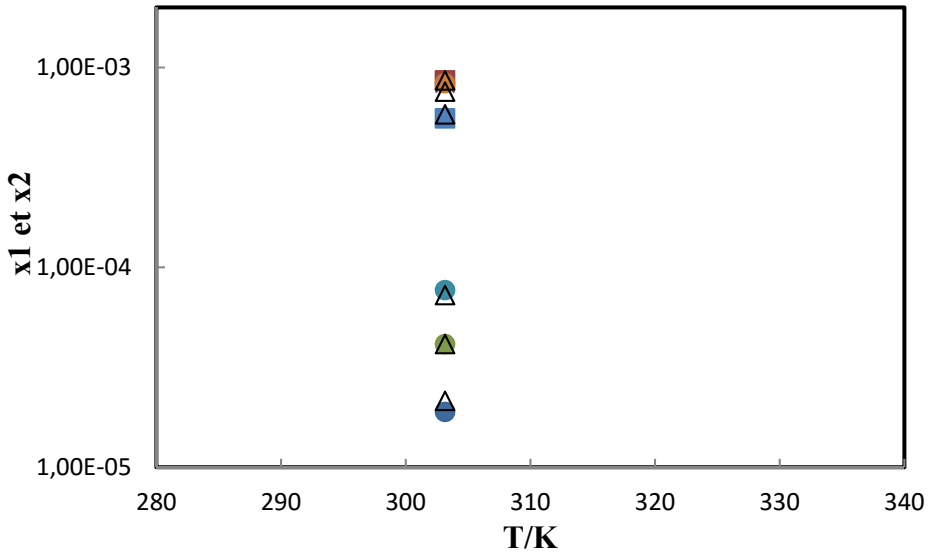


Figure II.37. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + undecane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

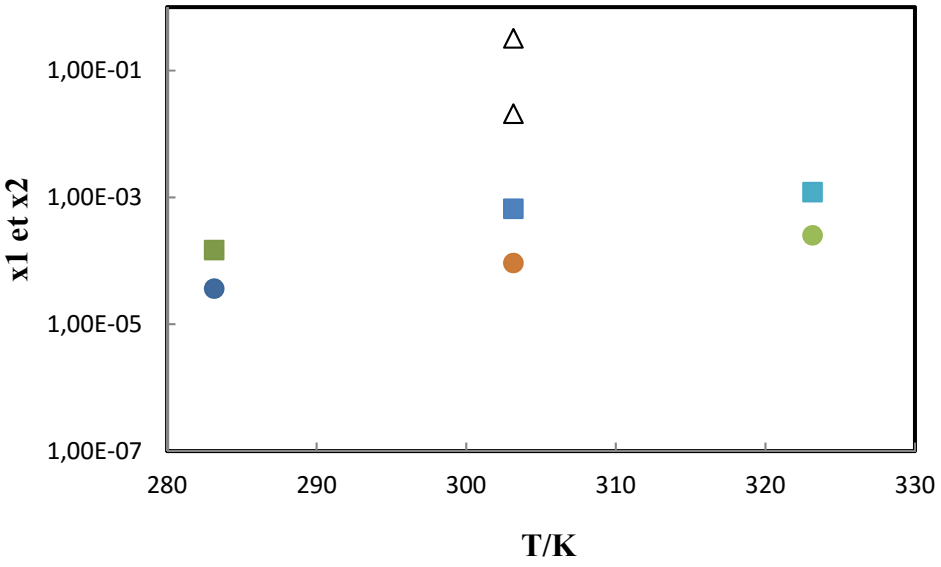


Figure II.38. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

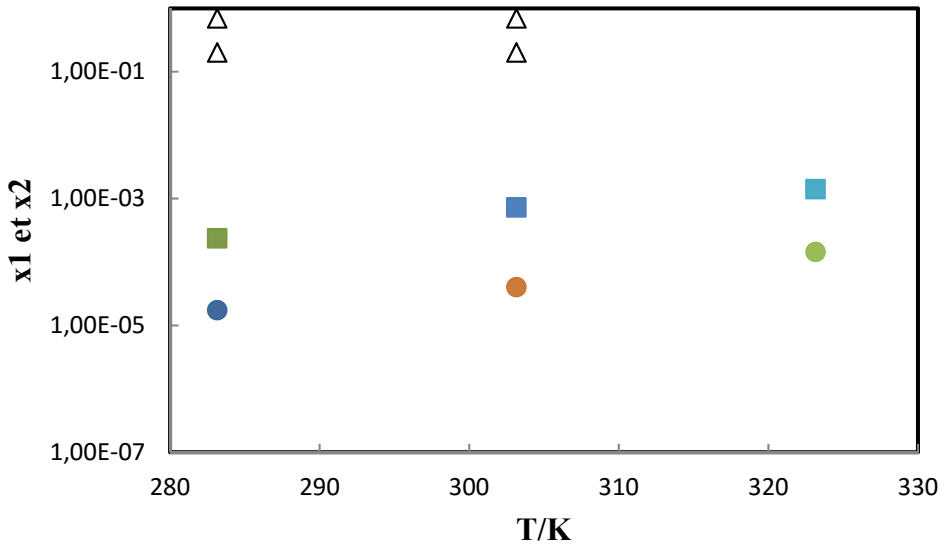


Figure II.39. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

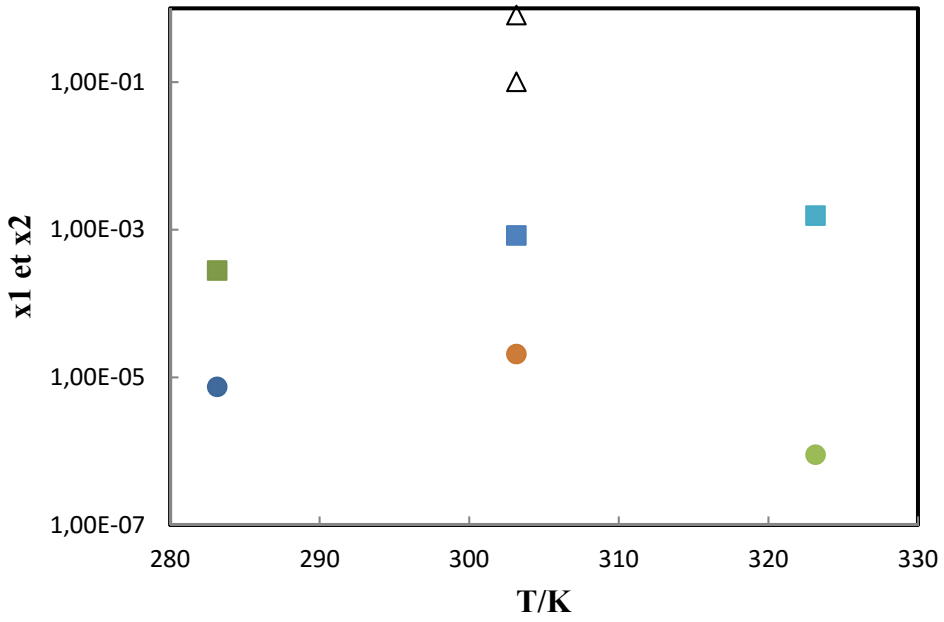


Figure II.40. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + undecane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

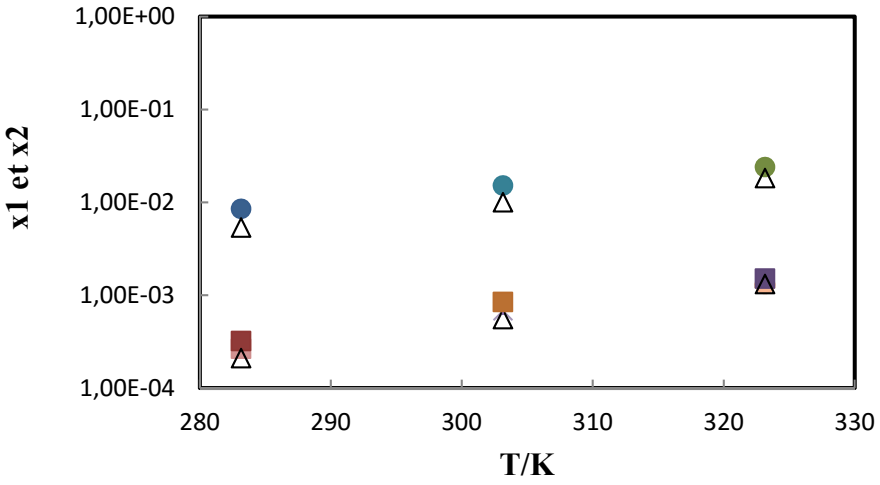


Figure II.41. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

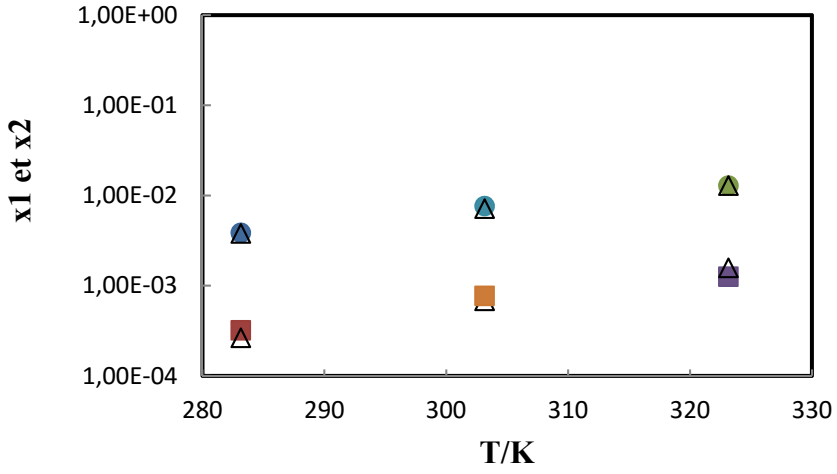


Figure II.42. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

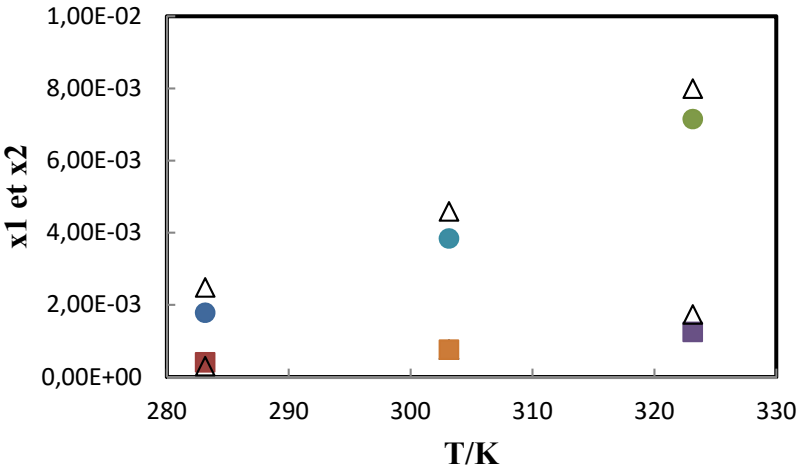


Figure II.43. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

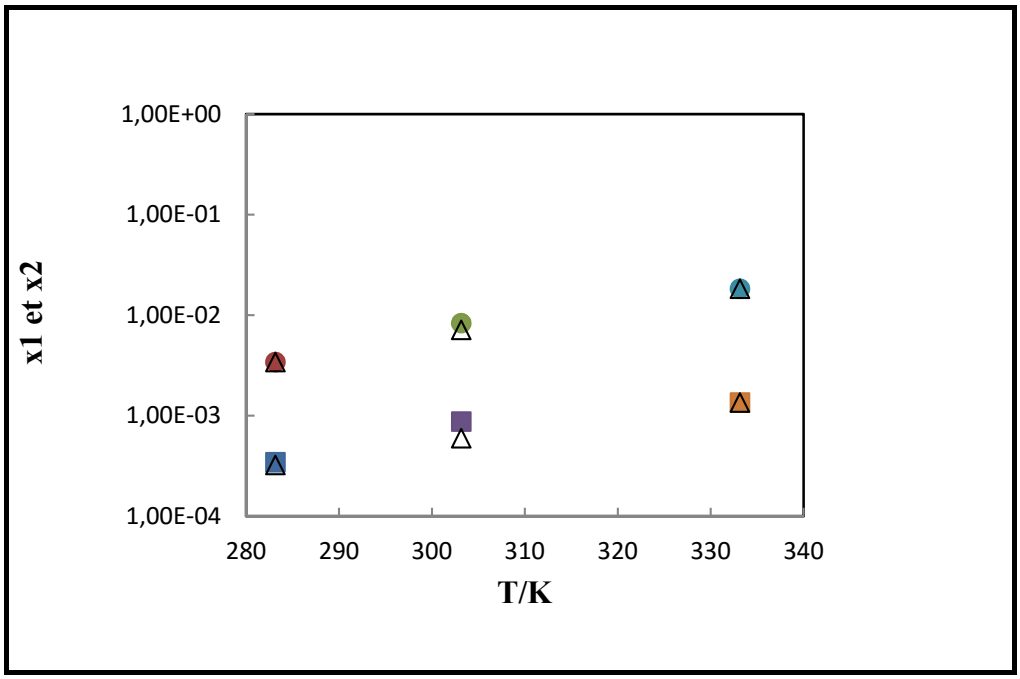


Figure II.44. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

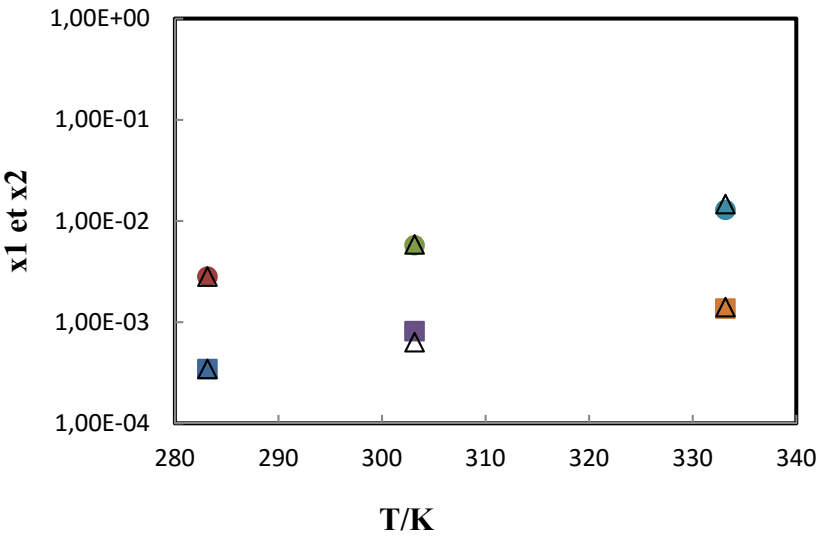


Figure II.45. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

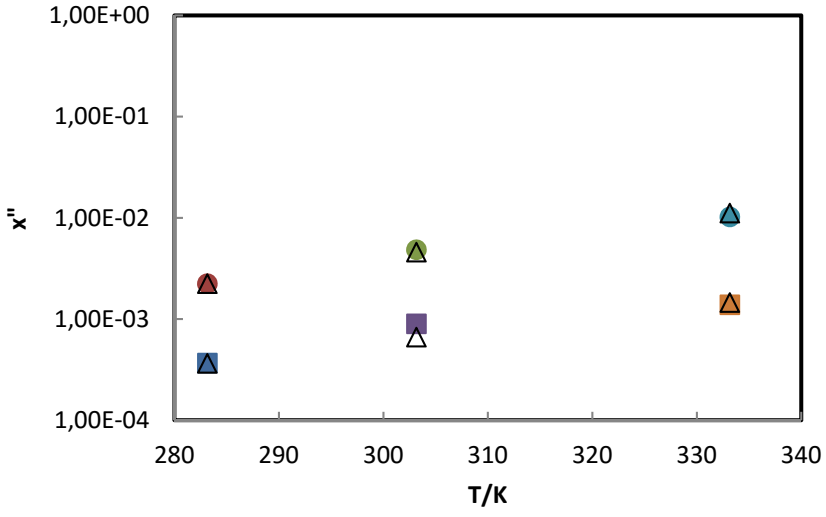


Figure II.46. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

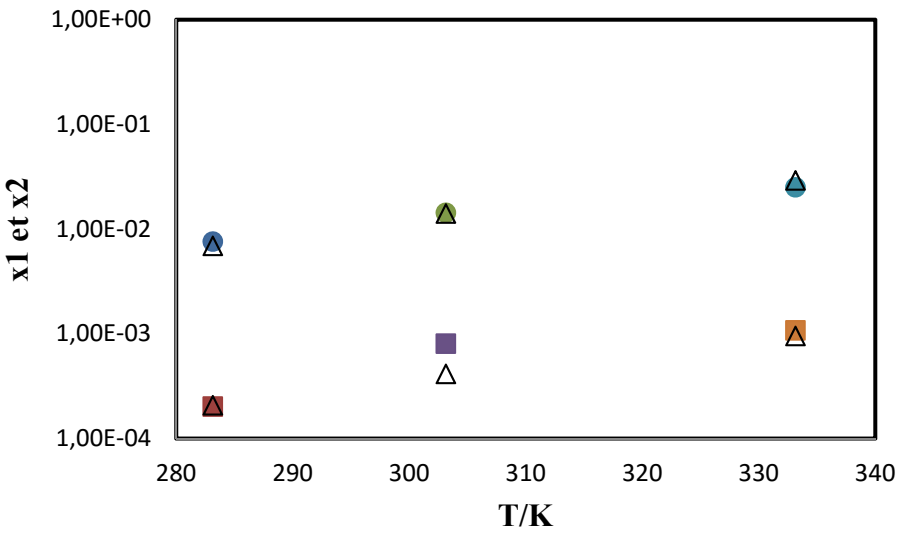


Figure II.47. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

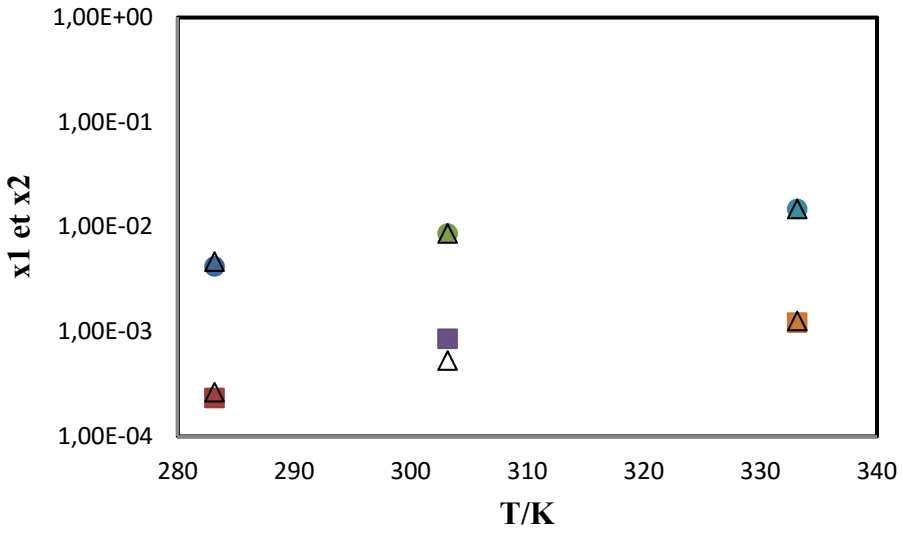


Figure II.48. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

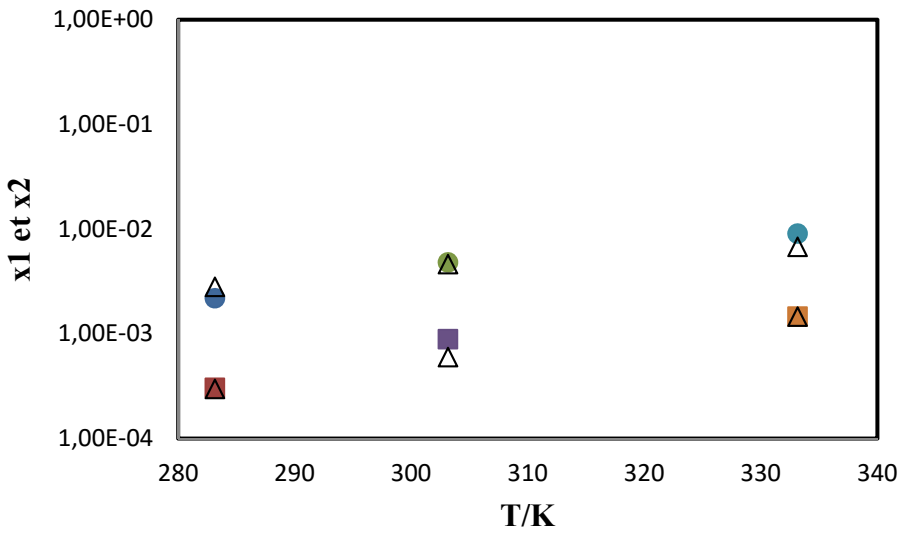


Figure II.49. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; Δ, NRTL

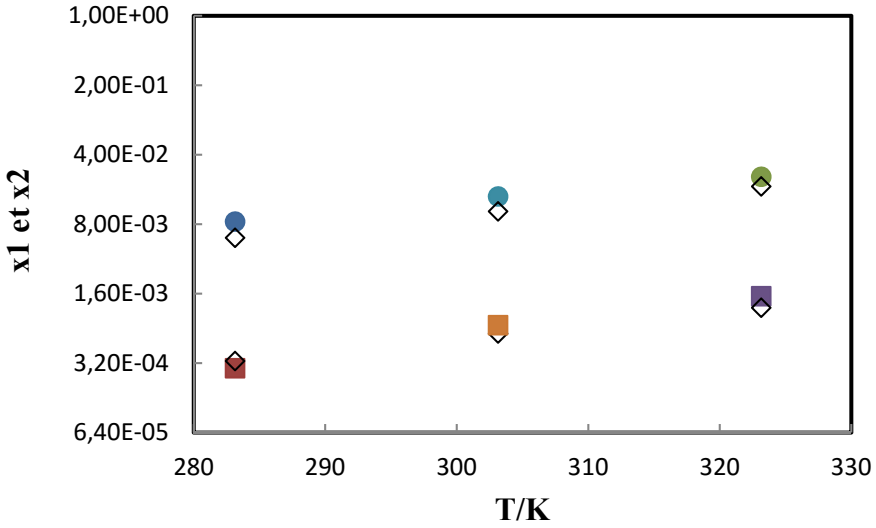


Figure II.50. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure:•,x_1 ;■,x_2 ;◊, UNIQUAC

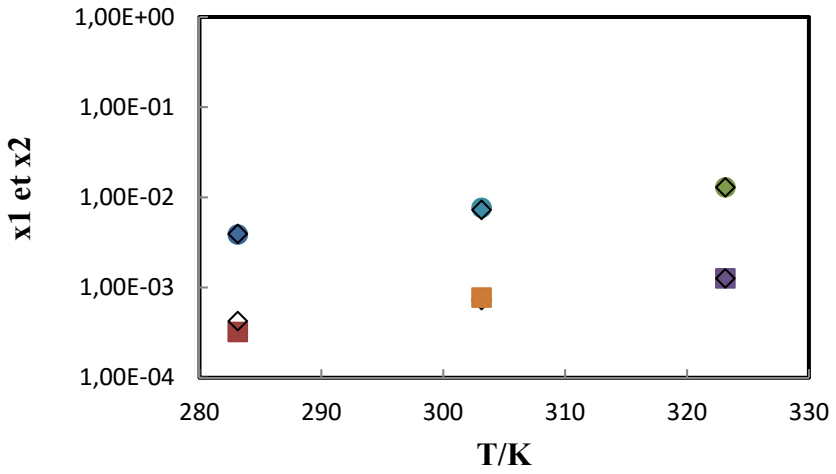


Figure II.51. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

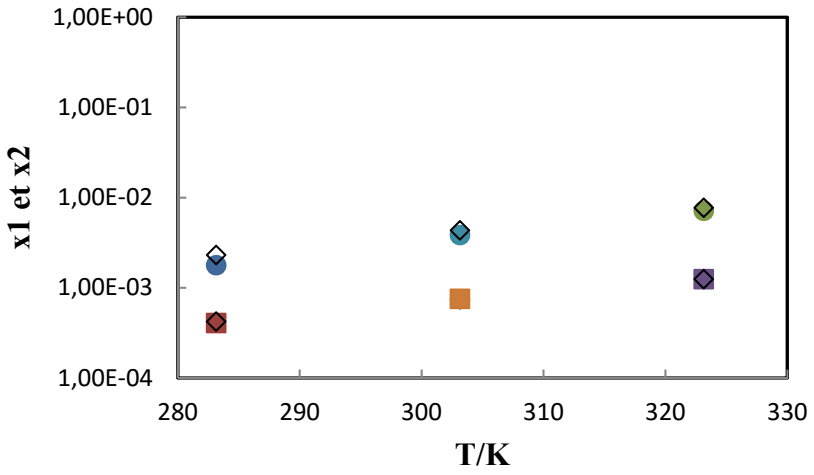


Figure II.52. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-hexane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

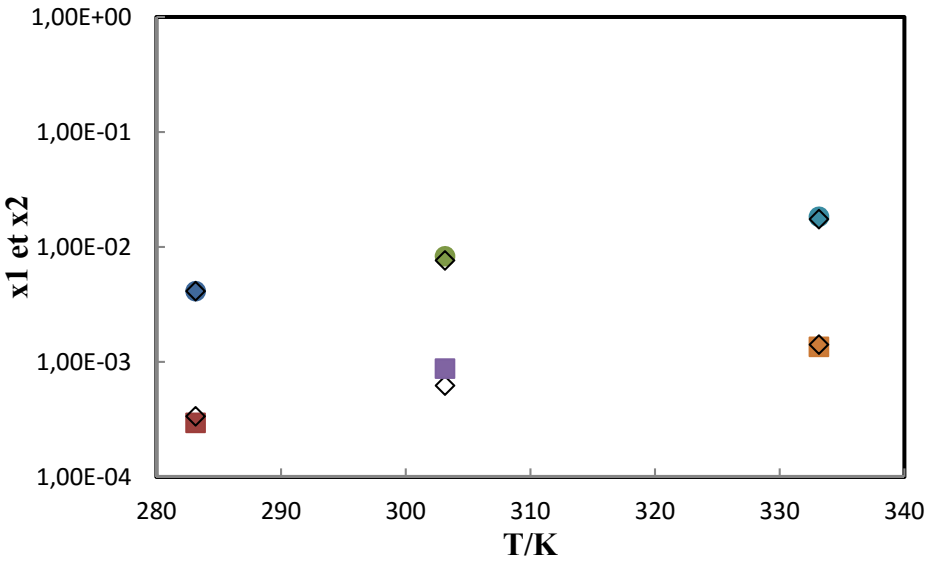


Figure II.53. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

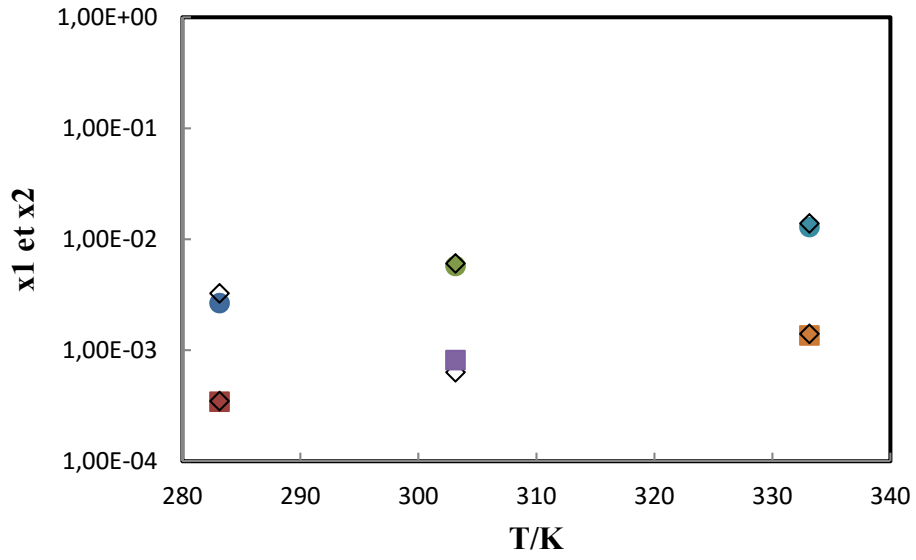


Figure II.54. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

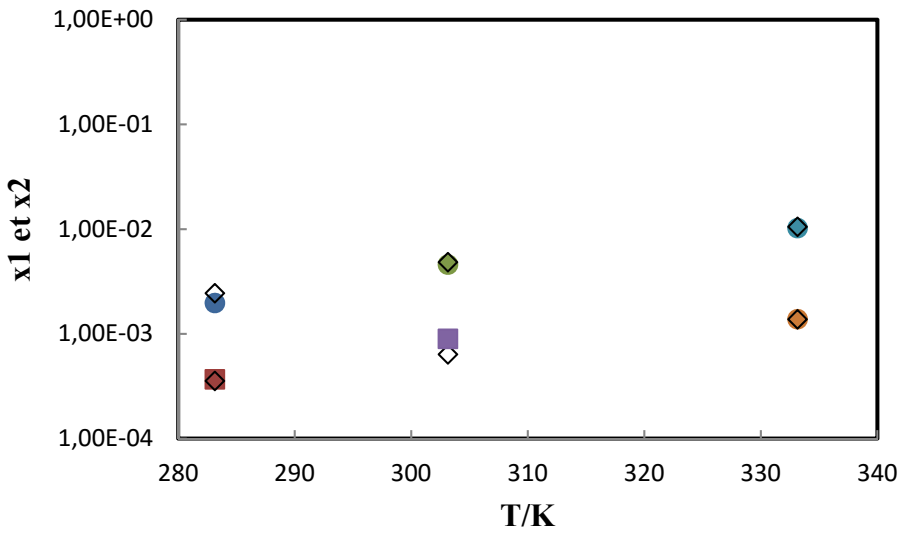


Figure II.55. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + n-octane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

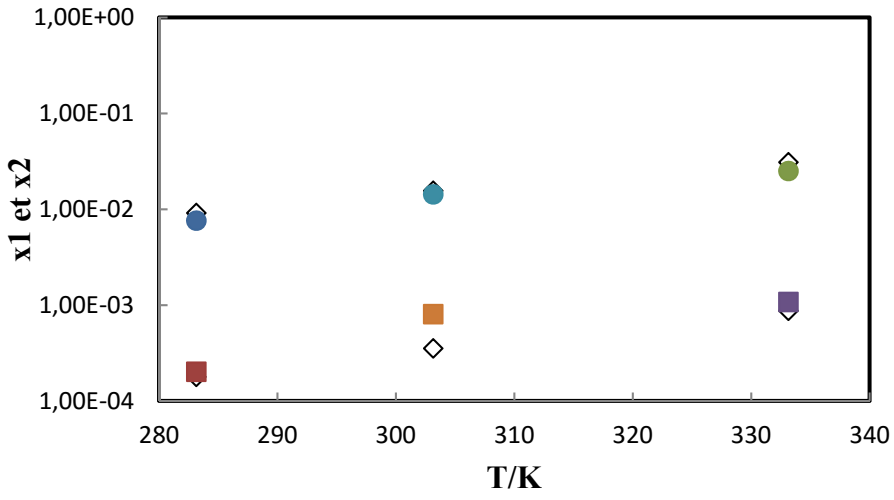


Figure II.56. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

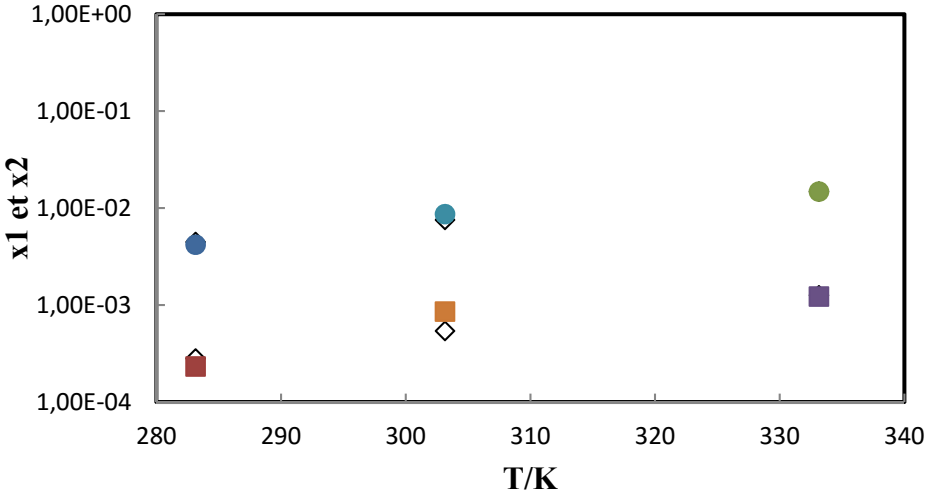


Figure II.57. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

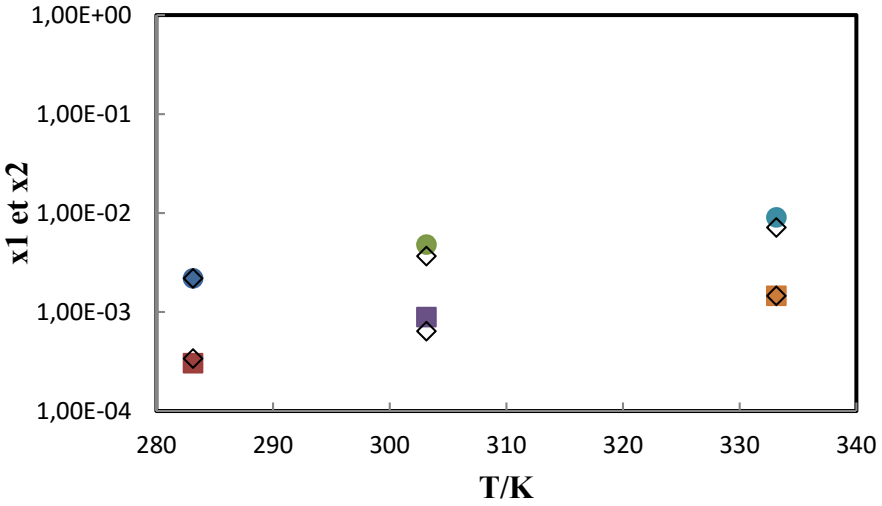


Figure II.58. Solubilité du MeOH (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MeOH dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

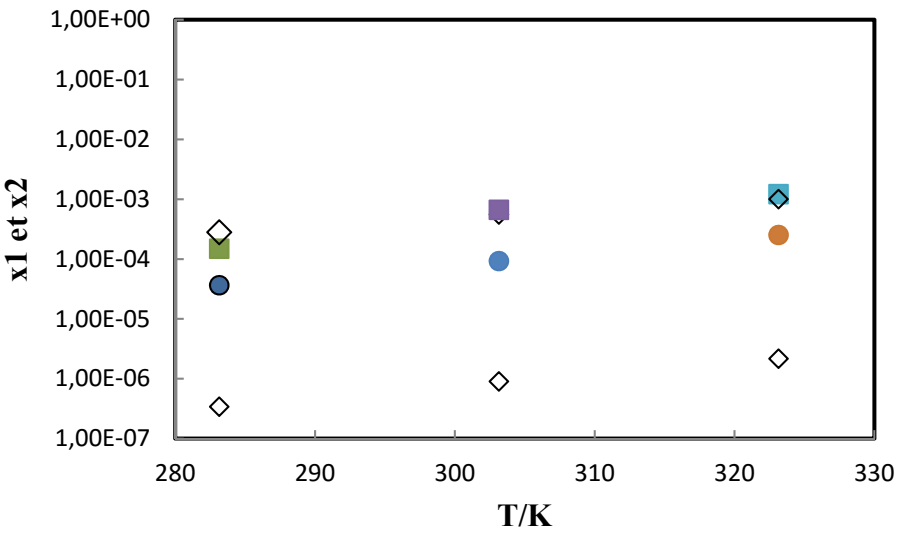


Figure II.59. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 30% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

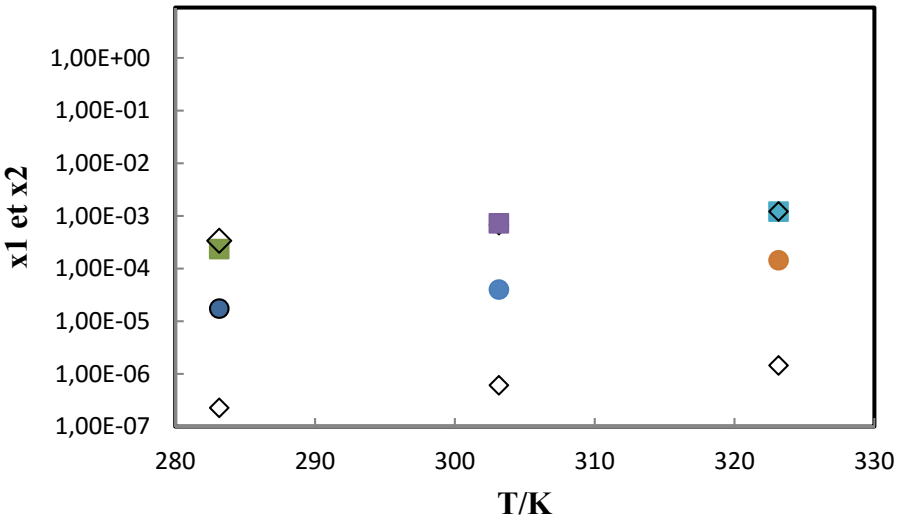


Figure II.60. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 50% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

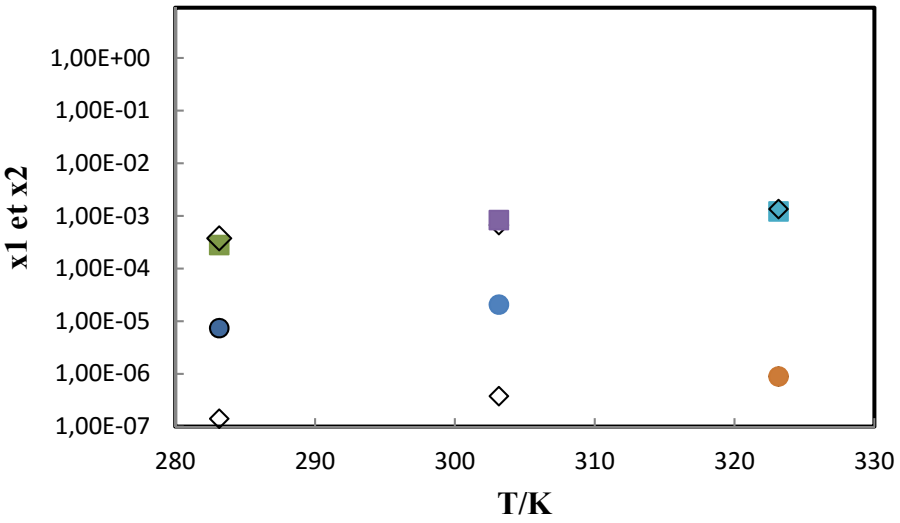


Figure II.61. Solubilité du MEG (1) + eau (2) + dodecane (3). Système avec 70% en poids d'eau dans la phase polaire ; x_1 est la fraction molaire du MEG dans la phase riche en hydrocarbures ; x_2 est la fraction molaire de l'eau dans l'hydrocarbure: •, x_1 ; ■, x_2 ; ◊, UNIQUAC

Références bibliographiques

- Lindemann , C; Duchet-Suchaux ,P ; Razzouk, A ;Mokbel ,I ;Jose J.Liquid−Liquid Equilibria of Binary and Ternary Systems Methanol/Water + n‑Hexane, + n‑Octane, + n‑Dodecane, and + n‑Hexadecane in the Temperature Range between T = 283.15 K and T = 333.15 K. J. Chem. Eng.
- Mokbel ,I ;Lindemann, C ;Duchet-Suchaux ,P ;Jose, J. Liquid–liquid equilibria of binary and ternary systems involving monoethyleneglycol, water, n-alkanes at three temperatures: 283.15,303.15 and 333.15 K. Fuel ,**2016** ;163,17–24

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail a été de mettre en évidence la capacité de prédiction et de corrélation de deux modèles de coefficients d'activité utilisant le concept de composition locale, à savoir NRTL et UNIQUAC, en modélisant les diagrammes de phases d'équilibres liquide-liquide des mélanges binaires et ternaires contenant le monoethylèneglycol (MEG) ou méthanol (MeOH) en présence de l'eau et un alcane.

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

Dans un premier temps, nous avons passé en revue les principales équations des différents modèles de coefficients d'activité, utilisés particulièrement dans le domaine industriel. Il s'agit des modèles NRTL (Non Random Two-Liquid) et UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) qui utilisent le concept de la composition locale, et du modèle UNIFAC (UNIversal Functional Activity Coefficient) ainsi que ses deux modifications (versions Dortmund et Lyngby) qui fait appel à la notion de contribution de groupes.

Dans une seconde étape, nous avons appliqué uniquement deux modèles faute de temps , à savoir NRTL et UNIQUAC, pour modéliser et prédire les diagrammes de phases d'équilibres liquide-liquide des systèmes binaires et ternaires (MEG/MeOH + Eau + Alcanes). Les résultats obtenus ont été comparés aux ***rares*** *données expérimentales disponibles dans la littérature.*

Cette prédiction a permis de montrer que les deux modèles étaient, dans l'ensemble, capables de représenter correctement les solubilités des constituants dans les différentes phases, et cela quel que soit la température, la quantité de solvant (MEG ou MeOH) utilisé et surtout la nature de l'alcane ajouté.

Ces résultats prometteurs permettront, à l'avenir, de modéliser à grande échelle le comportement des solvants MEG/MeOH en présence des mélanges (eau + fluide pétrolier) en vue de réduire au maximum les quantités injectés dans les canalisations pour éviter la formation des hydrates de gaz.

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

Résumé :

L'objectif principal de ce travail a été de mettre en évidence la capacité de prédiction et de corrélation de deux modèles de coefficients d'activité utilisant le concept de composition locale, à savoir NRTL et UNIQUAC, en modélisant les diagrammes de phases d'équilibres liquide-liquide des mélanges binaires et ternaires contenant le monoethylèneglycol (MEG) ou méthanol (MeOH) en présence de l'eau et un alcane.

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

Les résultats obtenus à l'aide des différents modèles ont été comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature afin de mettre en évidence la capacité des modèles à prédire ces propriétés thermodynamiques d'intérêt environnementaux.

Abstract :

The main objective of this work was to demonstrate the ability to predict and correlate two models of activity coefficients using the concept of local composition, namely NRTL and UNIQUAC, modeling the equilibrium phase diagrams Liquid-liquid mixture of binary and ternary mixtures containing monoethylene glycol (MEG) or methanol (MeOH) in the presence of water and an alkane.

The modeling was done using a program (Simulis, PROSIM) available at the Laboratory of Applied Thermodynamics and Molecular Modeling (LATA2M).

The results obtained using the different models were compared with the experimental data available in the literature in order to demonstrate the ability of the models to predict these thermodynamic properties of environmental interest.