



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID DE TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES-DEPARTEMENT DE CHIMIE
LABORATOIRE DE THERMODYNAMIQUE APPLIQUEE ET
MODELISATION MOLECULAIRE, LATA₂M



THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Chimie

Spécialité : Chimie-Physique

Présentée par

Madame **Asma KHELASSI-SEFAOUI**

MESURE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR ET CORRELATION
PAR LES MODELES PC-SAFT ET NRTL DE DIX SYSTEMES
BINAIRES CONTENANT LE 1-ETHYL-3-METHYLMIDAZOLIUM
THIOCYANATE ET 1-BUTYL-3-
METHYLMIDAZOLIUMTHIOCYANATE

Soutenue le 07 Juin 2015

Professeur Boufeldja TABTI	UAB-Tlemcen, Algérie	Président
Professeur Ahmed AIT KACI	USTHB, Algérie	Examineur
Professeur Mohammed Amine DIDI	UAB-Tlemcen, Algérie	Examineur
Docteur Ilham MOKBEL	UCB-Lyon 1, France	Co-Directrice de Thèse
Professeur Latifa NEGADI	UAB-Tlemcen, Algérie	Directrice de Thèse

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents ; Que Dieu me les garde,

A mon mari Toufik et mon petit Mohamed Younes,

A mes très chères sœurs : Djamila, Amina et Atika,

A mes très chers frères : Mohamed Saïd et Abdel Illah,

A ma belle-sœur Asma,

A mes amies,

A tous ceux qui me sont chers

J'adresse tout d'abord mes plus vifs remerciements à ma directrice de thèse, Professeuse **Latifa NEGADI**. Je la remercie pour ses encouragements, sa compréhension, sa grande disponibilité et son aide indispensable qui ont rendu ce travail de thèse très enrichissant sur le plan scientifique mais aussi sur le plan humain.

Je remercie particulièrement Madame **Ilham MOKBEL**, Maître de Conférences-HDR, de m'avoir reçue au sein du Laboratoire Multimatériaux et Interfaces-UMR 5615 (Université Claude Bernard-Lyon I, France). Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour la formation scientifique qu'elle m'a donnée.

Mes sincères remerciements vont aussi à Monsieur **Jacques JOSE**, Professeur Emérite à l'Université Claude Bernard-Lyon I (France), pour l'aide et les conseils prodigués au cours de mes séjours au LMI-UMR 5615 (Université Claude Bernard-Lyon I, France).

La présidence du jury étant assurée par Monsieur **Boufeldja TABTI**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Je le prie d'accepter mes remerciements pour sa participation à cette soutenance dont je suis honorée.

J'exprime ma gratitude à Monsieur **Ahmed AIT KACI**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies d'Alger (USTHB), pour avoir bien voulu juger le présent travail.

Je tiens également à remercier Monsieur **Mohammed Amine DIDI**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale	07
CHAPITRE I : Les liquides ioniques et leurs propriétés physicochimiques	11
I.1. Généralités	12
I.2. Structure chimique des liquides ioniques	20
I.3. Applications des liquides ioniques	21
Références bibliographiques	25
CHAPITRE II : Etude expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires	28
II.1. Détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires contenant les liquides ioniques	29
II.2. Les produits étudiés	33
II.3. Résultats expérimentaux et Discussion	35
Références bibliographiques	51
Chapitre III. Modélisation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur	52

III.1. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur	53
III.2. Le modèle NRTL	54
III.3. L'équation d'état Perturbed Chain-SAFT (PC-SAFT)	55
III.4. Modélisation des résultats expérimentaux : Résultats et Discussion	60
Références bibliographiques	96
Conclusion générale	99
Annexes	102
Annexe 1	103
Annexe 2	107

Introduction Générale

Les liquides ioniques (LIs) sont définis comme des composés, constitués de cations et d'anions dont le point de fusion est inférieur à 100°C.

En raison des différentes structures chimiques des cations et anions qui les constituent, les liquides ioniques présentent des propriétés caractéristiques telles qu'une faible pression de vapeur, une stabilité thermique élevée, des propriétés électrochimiques et une bonne solubilité dans de nombreux solvants organiques et inorganiques. Ces caractéristiques les rendent aptes à de nombreuses applications. Ils sont souvent utilisés dans les procédés de purification par extraction liquide-liquide comme alternatives recyclables à des solvants organiques, comme catalyseurs pour la synthèse organique et organométallique, comme solvants verts, et comme milieux pour la chimie analytique et physique.

Il est nécessaire de déterminer les propriétés thermodynamiques des mélanges contenant des liquides ioniques, aussi bien pour la conception d'un grand nombre de procédés technologiques et/ou industriels, que pour la compréhension des interactions soluté-solvant dans les mélanges. Ces données sont essentielles pour le développement de modèles intervenant dans la conception des procédés, l'efficacité énergétique et l'évaluation d'éventuels impacts environnementaux.

Les modèles thermodynamiques basés sur les méthodes gamma-phi tels que NRTL, UNIQUAC ou UNIFAC peuvent être utilisés pour représenter avec une bonne exactitude l'équilibre liquide-vapeur ou l'équilibre liquide-liquide des systèmes contenant les Lis. Récemment plusieurs publications ont montré que les équations d'état telles que l'équation d'état PC-SAFT est un outil puissant pour représenter les diagrammes de phase des systèmes contenant des LIs. Les paramètres de ces modèles sont déterminés en utilisant des données expérimentales précises.

L'objectif de cette thèse est d'une part l'étude expérimentale : étude des équilibres liquide-vapeur des mélanges contenant des liquides ioniques et d'autre part l'application de modèles thermodynamiques de coefficients d'activité semi-prédictifs tels que le NRTL et l'équation d'état PC-SAFT.

A cet effet deux liquides ioniques, à savoir le 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate [EMIM][SCN], et le 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate

[BMIM][SCN] ont été choisis pour cette étude afin d'enrichir les banques de données relatives à cette catégorie de substances. Les mélanges étudiés sont les suivants :

- *Thiophène + [EMIM][SCN]*
- *Pyridine + [EMIM][SCN]*
- *Eau + [EMIM][SCN]*
- *Méthanol + [EMIM][SCN]*
- *Ethanol + [EMIM][SCN]*
- *1-Propanol + [EMIM][SCN]*
- *Acétonitrile + [EMIM][SCN]*
- *Eau + [BMIM][SCN]*
- *1-Propanol + [BMIM][SCN]*
- *1-Butanol + [BMIM][SCN]*

Cette thèse comprend trois principaux chapitres, une introduction et une conclusion.

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les liquides ioniques : leur définition, leur historique, leur synthèse, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications dans l'industrie, particulièrement dans les procédés de séparation.

Le second chapitre est majoritairement expérimental. Il comprend quelques généralités sur les équilibres liquide-vapeur, la description de la méthode expérimentale utilisée pour les mesures (P-x).

Enfin, le troisième et dernier chapitre est dédié à la modélisation thermodynamique des isothermes liquide-vapeur des mélanges binaires de LIs. Il comporte deux parties :

- *Présentation du modèle PC-SAFT et NRTL.*

- *Corrélation des données expérimentales par l'équation d'état PC-SAFT et le modèle NRTL. Les données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur ont également été utilisés pour calculer les coefficients d'activité à l'aide du modèle NRTL afin de mettre en évidence l'écart des systèmes par rapport à l'idéalité.*

Chapitre I :
Les liquides ioniques et leurs
propriétés physicochimiques

I.1. Généralités

Les solvants peuvent être classés en fonction du type de liaisons chimiques qu'ils mettent en jeu (Figure I.1) :

- les liquides moléculaires dans lesquels interviennent uniquement des liaisons covalentes.
- les liquides ioniques où prédominent les interactions ioniques.
- les liquides atomiques tels que le mercure ou les alliages d'alcalins liquides, siège de liaisons métalliques, (amalgame Na-K liquide à température ambiante) (Gutel, 2007).

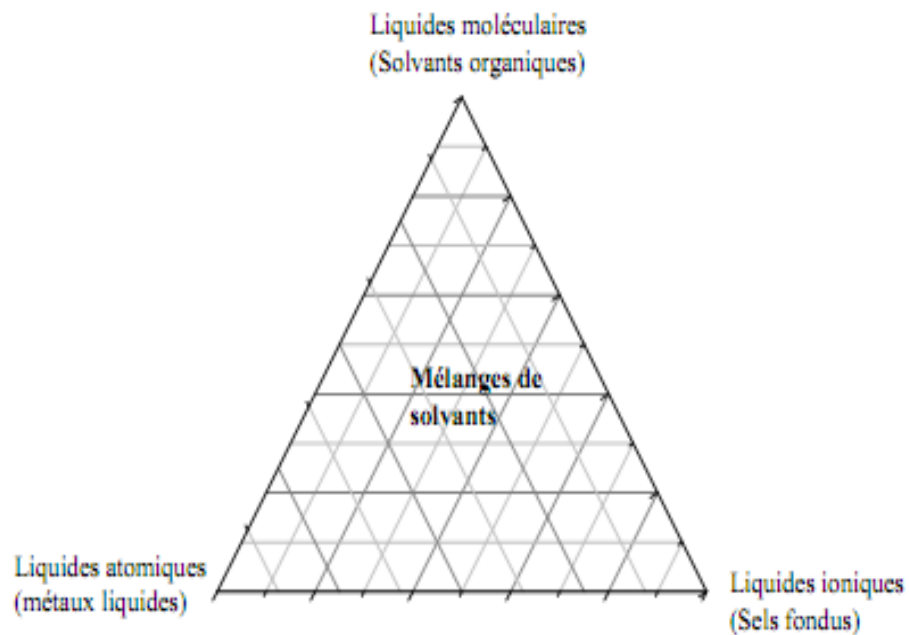


Figure I.1. Classification des solvants selon le type de liaisons chimiques mis en jeu

I.1.1. Nomenclature et acronymes des LIs

La nomenclature simple et la plus utilisée est indiquée (Figure I.3) :

- les ions sont notés entre crochets, le cation est indiqué en premier. Le cation imidazolium est symbolisé par im, le pyridinium par py, l'ammonium par N et le phosphonium par P.
- Les chaînes aliphatiques portées par le cation sont symbolisées par la première lettre du résidu alkyle (m pour méthyl-, e pour éthyl-, b pour butyl, h pour hexyl-) et sont notées à gauche du cation, et par ordre alphabétique.
- L'anion est indiqué par sa formule chimique (Cl, I, PF₆...) ou par son abréviation (NTf₂, OTs...).

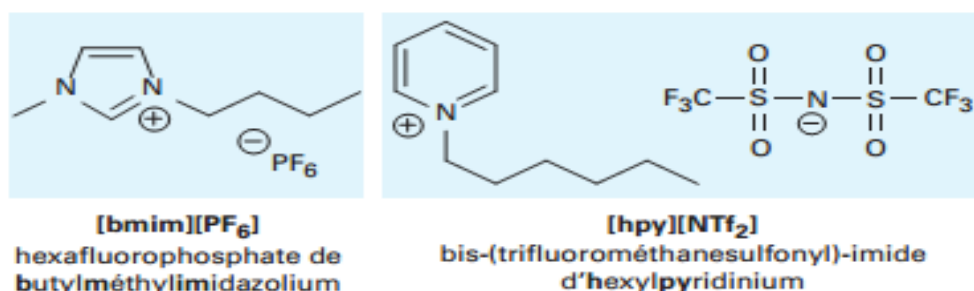


Figure I.2. Exemple de nomination de liquides ioniques

I.1.2. Les liquides ioniques - Historique

Le premier liquide ionique, le nitrate d'éthylammonium, fut synthétisé par Walden et coll. En 1914 durant la première guerre mondiale, en cherchant de nouveaux explosifs. En 1982 sont apparus les travaux de Wilkes concernant la synthèse du mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [EMIM][Cl] (Wilkes, 1982).

C'est à partir des travaux Wilkes et al. (1992) que l'intérêt porté aux LIs a pris son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. En effet, de nombreux LIs dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature de

contre-ion. C'est ainsi qu'il existe un grand nombre de LIs issus de la famille des dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques telles que la température de fusion, la conductivité, la viscosité, la densité, la miscibilité à l'eau, etc., peuvent être adaptées en fonction des applications recherchées (Revelli, 2010).

Ils sont ainsi considérés comme des solvants modifiables (Gutel, 2007) et ont apporté leur contribution dans le domaine de la synthèse organique, des méthodes de séparation. (Moutiers, 2005). En effet leur pression de vapeur négligeable, permet une récupération aisée des produits finaux par distillation, sans dégradation ni perte du solvant par évaporation qui pourra être recyclé. L'utilisation des liquides ioniques contribue à la diminution des pollutions atmosphériques et des quantités d'effluents à gérer. C'est la raison pour laquelle ils appartiennent à la catégorie dite de la « la chimie verte ». (Moutiers, 2005)

I.1.3. Synthèse

La synthèse des LIs se fait en général en 2 étapes :

Etape I : La formation du cation du liquide ionique est généralement réalisée par un haloalcane ($R'X$) disponible commercialement dans une large gamme et à faible coût. Les iodoalcane sont les plus réactifs. Cette réactivité des haloalcane décroît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle.

Etape II: Les réactions d'échange d'anions des liquides ioniques peuvent être réalisées par le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis et la formation d'anion par métathèse anionique.

La synthèse de liquides ioniques par les acides de Lewis tel que $AlCl_3$ est la méthode la plus répandue. Hurley et *col.* réalisèrent la formation d'un sel liquide à température ambiante basée sur la combinaison du 1-butylpyridinium avec $AlCl_3$ dans des proportions molaires 1:2. (Hurley, 1951), D'autres acides de Lewis tels que $AlEtCl_2$ (Chauvin, 1995a), $CuCl_2$ (Chauvin, 1995b), $SnCl_2$ (Parshall, 1972), permettent, par la même méthode, la synthèse de liquides ioniques.

La formation d'anion par métathèse anionique nécessite des sels d'argent. La première préparation de liquides ioniques stables dans les conditions ambiantes à base de cations 1,3-dialkylméthylimidazolium a été effectuée par Wilkes et Zaworotko en 1992 (Wilkes, 1992). C'est une réaction métathèse entre [EMIM][I] et des sels d'argent (AgNO_3 , AgNO_2 , AgBF_4 , $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$ et Ag_2SO_4) dans le méthanol ou dans des mélanges eau/méthanol. Grâce à la faible solubilité de l'iodure d'argent dans ces solvants, son élimination par filtration permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Mais cette méthode reste très onéreuse due au coût élevé des sels d'argent.

En résumé, la synthèse des Lis peut être schématisée selon la Figure I.4, (Wasserscheid, 2002) et peut être généralisé pour les sels de pyridine et de phosphine (Gordon, 1998), (MacFarlane, 1999).

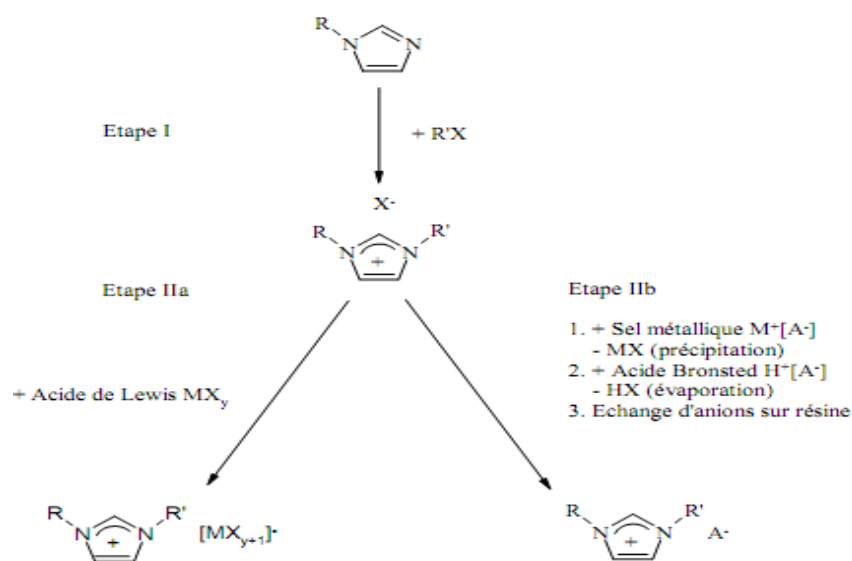


Figure I.3: Synthèse des sels 1,3-dialkylimidazolium

I.1.4. Purification des Lis

La pureté des LIs est un paramètre très important car la présence d'impuretés affecte de façon significative les propriétés physico-chimiques des Lis telles que la densité, la viscosité, le point de fusion et la conductivité....

Néanmoins, en raison du manque de données sur la pureté, une dispersion des données physico-chimiques des liquides ioniques purs issues de la littérature est observée. (Francois, 2006).

Parmi les impuretés, les alkyimidazoles sont des composés difficiles à éliminer même à haute température et sous pression réduite en raison de leurs températures d'ébullition élevées et des fortes interactions avec le liquide ionique (Revelli, 2010).

Les autres impuretés sont l'eau, les traces d'halogénures et la présence d'imidazole de départ (Holbrey, 2001).

I.1.5. propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

I.1.5.1. Point de fusion

Un paramètre essentiel pour un LI est son point de fusion. Sa valeur dépend à la fois du cation et de l'anion. D'autre part, le point de fusion des LIs diminue avec l'augmentation de la taille de l'anion et du cation. La méthode la plus efficace pour la mesurer est l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) (Freemantle, 2010).

I.1.5.2. Stabilité thermique

Généralement, les cations imidazolium ont des températures de décomposition supérieures à celles des cations ammonium (> 250°C). La stabilité thermique pour un liquide ionique constitué d'un cation imidazolium dépend essentiellement de la structure de l'anion. Par conséquent, les anions engendrant les plus faibles interactions intermoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées ($\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$). (Revelli, 2010)

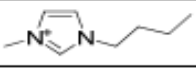
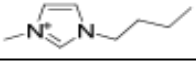
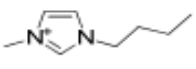
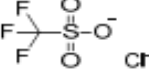
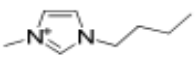
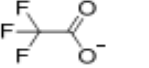

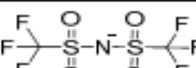
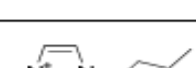
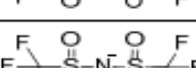
I.1.5.3. Viscosité-Densité

En règle générale, les LI sont plus visqueux que les solvants organiques. A température ambiante, elle varie entre 10 cp et 500 cp. (Freemantle, 2010).

Cette viscosité élevée est due essentiellement par la formation des liaisons hydrogènes.

Avec le même anion, la viscosité augmente lorsque la chaîne latérale sur le cation augmente. La viscosité de liquides ioniques couramment rencontrés est donnée dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Viscosité et densité de divers composés (Dunod, 2010)

Cation	Anion	Densité (g.mL ⁻¹)	Viscosité (cP)
Miel		1,36 (20°C)	2000 (20°C)
	PF ₆ ⁻	1,37 (30°C)	330 (20°C)
	BF ₄ ⁻	1,24 (30°C)	154 (20°C)
		1,29 (20°C)	90 (20°C)
Huile d'Olive		0,92 (20°C)	84 (20°C)
		1,21 (20°C)	73 (20°C)
		1,44 (20°C)	72 (20°C)
		1,43 (20°C)	52 (20°C)
H ₂ O		0,99 (20°C)	1 (20°C)

La plupart des liquides ioniques ont une densité située dans la gamme 1,20 à 1,50 (à 25 °C) (voir tableau I.1).

I.1.6. Comportement vis-à-vis de l'eau, des gaz, des solvants organiques

I.1.6.1. Solubilité avec l'eau

Le caractère hydrophile ou hydrophobe est un paramètre important dans l'étude des propriétés de solvation des liquides ioniques. Par conséquent, leur solubilité dans l'eau dépend de la nature de l'anion formant des liaisons hydrogène (avec l'eau).

La miscibilité des liquides ioniques dans l'eau trouvée dans la littérature concerne essentiellement les sels à base de N,N-dialkylimidazolium. (Revelli, 2010)

Dans le tableau I.2 sont regroupées quelques miscibilités de systèmes LI/eau.

Tableau I.2. Miscibilités eau/LI. Les pourcentages sont donnés en masse

Liquide ionique	LI dans H₂O	H₂O dans LI
[BMIM][PF₆]	0.57 g.L ⁻¹ 2.4 % (T = 30° C)	2.67 % (T = 30° C) 12.1 %
[BMIM][BF₄]	/	25.2 % en masse
[OMIM][PF₆]	0.22 g.L ⁻¹	-
[OMIM][BF₄]	0.30 g.L ⁻¹	-

I.1.6.2. Solubilité des LIs dans les gaz

La solubilité des gaz dans la plupart des LI est généralement très faible. Elle diminue lorsque la température augmente et elle augmente avec la pression. (Blanchard, 2001; Anthony, 2001). La loi de Henry est applicable pour tous les gaz excepté le dioxyde de carbone CO₂ (Anthony, 2001) et H₂O (Anthony, 2002). Dans ce cas, la constante de Henry a été obtenue par dérivation du polynôme employé pour

l'ajustement des données. Les constantes de Henry ont été mesurées pour plusieurs gaz (voir tableau I.3) dans [BMIM][PF₆].

Le CO₂ et le protoxyde d'azote sont les gaz les plus solubles dans les LI suivi de l'éthylène et de l'éthane. L'argon, l'oxygène et le méthane ont une solubilité très faible comparativement aux solvants organiques usuels.

Tableau I.3. Solubilité de différents gaz dans [BMIM][PF₆] à 25 °C (Anthony, 2002)

Gaz	Constante de Henry (bar)
H ₂ O	0,17 ± 0,02
CO ₂	53,4 ± 0,3
C ₂ H ₄	173 ± 17
C ₂ H ₆	355 ± 36
CH ₄	1 690 ± 180
O ₂	8 000 ± 5 400
Ar	8 000 ± 3 800
H ₂	Non détectable (> 15 000)
N ₂	Non détectable (> 20 000)
CO	Non détectable (> 20 000)

1.1.6.3. Solubilité des LIs dans les solvants moléculaires

En règle générale, les solvants organiques sont d'autant plus miscibles avec les LI qu'ils sont polaires. Les LI sont donc miscibles avec les alcools à courtes chaînes et les cétones, le dichlorométhane, l'acétonitrile et le THF. Selon la nature du cation et/ou de l'anion, les LI peuvent être non-miscibles avec les alcanes, le dioxane, le toluène et l'éther (Wasserscheid, 2002). Les hydrocarbures insaturés étant des

substrats modèles de choix, de nombreuses études ont examiné leur comportement dans les LI. Ces études de solubilité ont montré que les composés aromatiques sont presque 10 fois plus solubles dans les LI que les alcanes. (Gutel, 2007), **Tableau I.4.**

Tableau I.4. Solubilité des solvants organiques dans les LI

%wt	[BMIM][BF ₄]	[BMIM][PF ₆]	[EMIM][NTf ₂]	[BMIM][NTf ₂]
Benzène	29.3	29-35.5	37.4	39.5
Toluène	7.5	18.5	28.6	33.6
Cyclohexane	X	1.7-5.6	X	X
1-hexène	0.9	1.6	X	3.9
Hexane	X	1.8	X	X

I.2. Structures chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont en général constitués d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique.

Les cations rencontrés, assez volumineux et dissymétriques, font partie en général de la famille des ammonium, imidazolium, pyridinium, pyrrolidinium, sulphonium et phosphonium (Figure I.4).

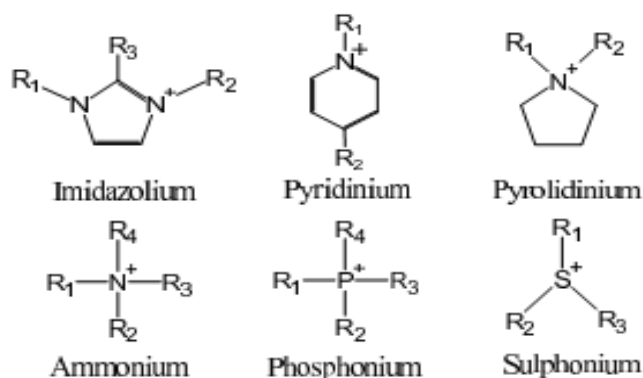


Figure I.4 : Cations des liquides ioniques

Les plus étudiés sont les sels d'imidazolium avec substitution sur l'atome d'azote et de carbone. Les radicaux R_1 , R_2 et R_3 sont le plus souvent des chaînes alkyles. Cependant, il existe des structures de liquides ioniques sur lesquelles on introduit des groupes fonctionnels spécifiques. Ils ont été initialement décrits par Davis en 2000 qui les définit comme des liquides ioniques possédant un groupe fonctionnel attaché de manière covalente soit à l'anion, soit au cation. On peut trouver des groupements amines, alcools ou éthers, acides carboxyliques ou esters, thiols, vinyl et allyl, alcynes ou encore nitriles.

Pour ce qui est des anions organiques, on trouve les anions fluorés comme le trifluoroacétate, les dérivés sulfoniques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate $CF_3SO_3^-$ et l'anion bis(trifluorométhylsulfonyle)imide $(CF_3SO_2)_2N^-$. Les anions tétrafluoroborate BF_4^- et hexafluorophosphate PF_6^- sont également à la base de nombreux sels liquides.

I.3. Applications des liquides ioniques

Le domaine d'utilisation des liquides ioniques est large, résumé par la figure I.5. (Malacria, 2008). Nous n'évoquerons que quelques-unes.

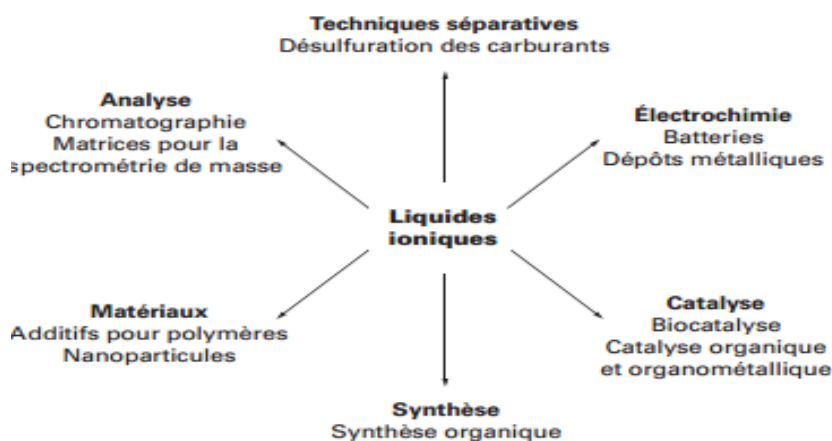


Figure I.5 : Principaux champs d'application des liquides ioniques en chimie

1.3.1. Utilisation en électrochimie

Grâce à leur électroactivité, leur forte conductivité et leur grande stabilité thermique, les liquides ioniques sont largement utilisés en électrochimie analytique (Suarez, 1998), pour la synthèse de matériaux inorganiques et l'électrodéposition (Blanchard, 2001), ainsi qu'en électrosynthèse organique. Caja et coll. (2000) ont montré que les électrolytes à base de liquides ioniques permettent d'avoir une conductivité supérieure aux électrolytes à base de solvant organique et de sel. Ils sont donc de bons candidats pour l'utilisation de batteries aux Li⁺ rechargeables.

1.3.2. Application dans le domaine des procédés d'analyse

Grâce à leurs propriétés physicochimiques : non-volatilité, grande viscosité... les liquides ioniques sont de bons candidats dans la recherche de nouvelles phases stationnaires pour les techniques séparatives telles que la chromatographie et l'électrophorèse capillaire. La première application des liquides ioniques comme phase stationnaire en GC a été réalisée par Barber et coll. (Barber, 1959). Plus récemment, les liquides ioniques à base de cation imidazolium et pyridinium a permis de réaliser de nouvelles phases stationnaires stables thermiquement.

1.3.3. Utilisation des liquides ioniques pour la capture des gaz à effet de serre

Parmi les différentes techniques possibles pour la capture du CO₂ dans les effluents industriels ou dans les gisements de gaz naturels, l'absorption par des solvants est la technique la plus utilisée actuellement et fait l'objet de nombreux développements.

En plus des différents solvants utilisés (physiques et/ou chimiques), les liquides ioniques font l'objet d'études sur leurs capacités de capture du dioxyde carbone soit à l'état pur ou dans les mélanges contenant d'autres solvants (particulièrement les amines et/ou alcanolamines).

I.3.4. Application dans le domaine des procédés de séparation

Les Ils sont utilisés dans les sciences séparatives et l'extraction liquide-liquide car ils sont de bons solvants autant pour les composés organiques apolaires que les composés inorganiques ioniques. On peut citer :

- **Extraction des alcools pour la synthèse des biocarburants**

Lors de leur production par fermentation de la biomasse, les bio-alcools se trouvent en mélange avec de l'eau et d'autres composés organiques. L'extraction liquide-liquide par des LI est une méthode alternative. Les liquides ioniques constitués des anions $[Tf_2N]$ ou $[PF_6]$ sont généralement les plus utilisés. (Revelli, 2010)

- **Extraction de composés aromatiques des vapeurs issues de procédés de raffinage**

Pour séparer les composés aromatiques des paraffines, le liquide ionique utilisé en remplacement du sulfolane est le $[EMIM][Tf_2N]$. En effet la solubilité des n-alcanes est très faible dans les liquides ioniques, ce qui implique une sélectivité élevée pour les aromatiques. (Arce, 2009)

- **Désulfuration des carburants**

Pour respecter la législation européenne qui impose une teneur en soufre inférieure à 10ppm, il est indispensable de procéder à une désulfuration des produits pétroliers en utilisant des techniques économiques. L'extraction des composés organiques soufrés (thiophène, dibenzothiophène, pyridine) à l'aide de liquides ioniques a été étudiée par différents auteurs dont Bösmann et *al.* en 2001.

Références Bibliographiques

Anthony, J.L. ; Maginn, E.J. ; Brennecke, J.F. Solution thermodynamics of imidazolium based ionic liquids and water. *J. Phys. Chem.* **2001**, B 105, 10942.

Anthony, J.L. ; Maginn, E.J. ; Brennecke, J.F. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem.* **2002**, B 106, 7315.

Arce, A. ; Earle, M. ; Rodriguez, H. ; Seddon, K. ; Soto, A. Bis(trifluoromethyl) sulfonylamide ionic liquids as solvents for the extraction of aromatic hydrocarbons from their mixtures with alkanes : Effect of the nature of the cation- Extraction to C₇- and C₈- fractions. *Green Chem.* **2009**, 11,3,365-372.

Barber, D.W. ; Phillips, C.L.G. ; Tusa, G.F. ; Verdin, A. The chromatography of gases and vapours. Part VI. Use of the stearates of bivalent manganese, cobalt, nickel, copper, and zinc as column liquids in gas chromatography. *J. Chem. Soc.* **1959**, 18-24.

Bösmann, A. ; Datsevich, L. ; Jess, A. ; Lauter, A. ; Schmitz, C. ; Wasserscheid, P. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquid. *Chem. Commun.* **2001**, 23, 2494-2495.

Blanchard, L.A. ; GU, Z. ; Brennecke, J.F. High-pressure phase behaviour of ionic liquid/CO₂ systems. *J. Phys. Chem.* **2001**, B 105, 2437.

Caja, J. ; Dunstan, T.D.J. ; Ryan, D.M. ; Katovic, V. *Proc. Electrochem. Soc.* **2000**, 99-41, 150.

Chauvin, Y. ; Einloft, S. ; Olivier, H. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/AlEt_xCl_{3-x} (x = 0, 1) Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995a**, 34,1149-1155.

Chauvin, Y. ; Olivier-Bourbigou, H. *Chemtech.* **1995b**, 25, 26.

François, Yannis. Utilisation de l'électrophorèse capillaire (EC) pour la caractérisation des liquides ioniques (LI) et intérêt des LI comme nouveaux milieux de séparation en EC, Thèse de Doctorat, *Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*. **2006**

Freemantle, M. An introduction to ionic liquids. *Cambridge CB4 OWF*. **2010**

Gordon, C.M. ; Holbrey, J.D. ; Kennedy, A.R. ; Seddon, K.R. ; Mater, J. *Chem.* **1998**, 8, 2627.

Gutel, T. Les Liquides Ioniques, leur Utilisation et leur Rôle Comme Solvants de Réaction Catalytique, Thèse de Doctorat, *Université Claude Bernard - Lyon 1*. **2007**

Holbrey, J. ; Seddon, K. ; Wareing, R. A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic precursor. *Green Chem.* **2001**, 1, 33,36.

Hurley, F.H. ; Wier, T.P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts. *J. Electrochem. Soc.* **1951**, 98, 203-206.

Malacria, M. ; Goddard, J.P. ; Ollivier, C.; Plaquevent, J.C. ; Génisson, Y. ; Guillen, F. Réactions de Synthèse Organique en Liquides Ioniques. *Technique de L'ingénieur*. **2008**, K1230

MacFarlane, D.R. ; Meakin, P. Sun, J. ; Amini, N. ; Forsyth, M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases. *J. Phys. Chem.* **1999**, 103, 4164-4170.

Moutiers, G. ; Billard, I. Les liquides Ioniques : des Solvants Pour L'industrie. *Technique de L'ingénieur*. **2005**, AF 6712

Parshall, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8716.

Revelli, A. L, Etude Thermodynamique des Liquides Ioniques: Applications à la protection de l'Environnement'. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. *Inst. Nat. Polytech, Lorraine*. **2010**

Suarez, P.A.Z. ; Einloft, S. ; Dullius, J.E.L. ; De souza, R.F. ; Dupont, J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-methylimidazolium cation. *J. Chim. Phys.* **1998**, 95, 1626.

Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis. *Wiley-VCH Verlag GmbH*. **2002**

Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*. **1914**

Wilkes, J.S. ; Levisky, J.A. ; Wilson, R.A. ; Hussey, C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts : a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263

Wilkes, J.S. ; Zaworotko, M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chem. Commun.* **1992**, 965.

Chapitre II :
Détermination expérimentale des
équilibres liquide-vapeur des
mélanges binaires contenant des
LIs

II.1. Détermination expérimentale des équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires contenant des LIs

La détermination expérimentale de la pression de vapeur du point d'ébullition ou de sublimation d'un composé pur ou d'un mélange (formant une seule phase) s'effectue selon deux principales méthodes : la méthode statique ou dynamique.

Pour la méthode dynamique, le liquide est placé dans une enceinte régulée en température, balayée par un gaz inerte, qui se sature de la vapeur émise par le liquide. La tension de vapeur est obtenue après détermination de la concentration du gaz inerte. Les inconvénients de cette méthode sont la durée des mesures et le manque de précision pour les faibles pressions.

La méthode statique permet la détermination précise de la pression (P), de la température (T) et de la fraction molaire de la phase liquide (x) d'équilibre liquide-vapeur dans laquelle la phase liquide étudiée est soigneusement dégazée, placée dans une enceinte préalablement vidée d'air et maintenue à une température constante. Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, la pression de vapeur est mesurée à l'aide de capteur. C'est une méthode de référence.

Dans le présent travail, la méthode statique a été choisie pour l'étude des équilibres liquide-vapeur des corps purs et des mélanges binaires. Deux appareils statiques développés au Laboratoire Multimatériaux et Interface, UMR 5615 (Université Claude Bernard - Lyon I) ont été utilisés. Le principe de fonctionnement de ces deux appareils est identique, seul diffère leur domaine de mesure. Nous ne décrirons qu'un seul appareil.

II.1.1. Dispositif expérimental

Le schéma de l'ensemble de l'appareil est donné figure (II.1). Il est maintenu sous un vide poussé de 10^{-4} Pa.

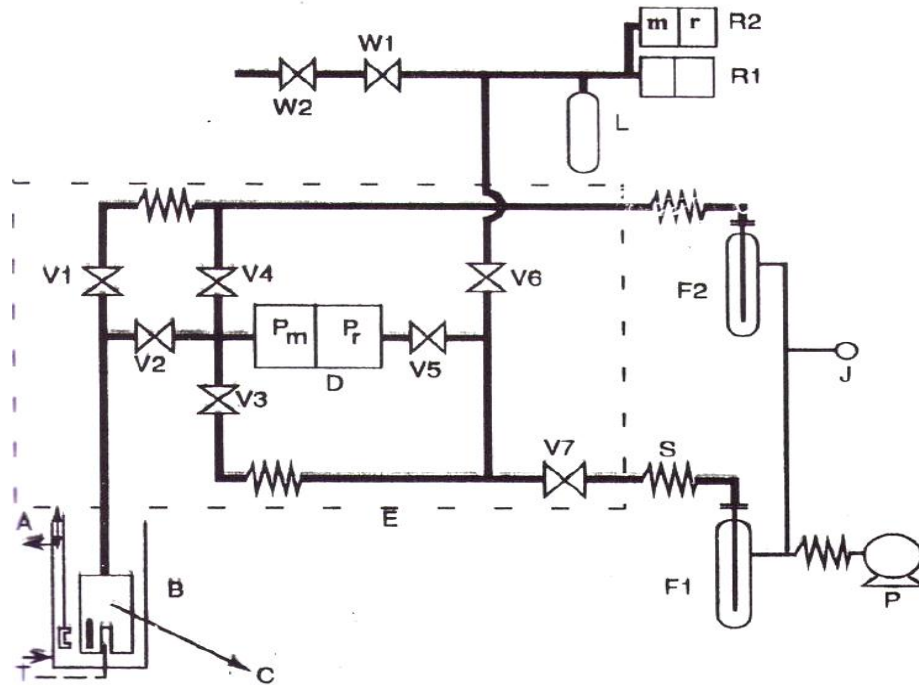


Figure II.1 : Schéma du dispositif expérimental

L'appareil (capteur "de pression D, vannes et canalisations) est contenu dans une enceinte thermorégulée E munie d'une turbine. La température est fixée afin d'éviter les risques de condensation.

Le liquide à étudier est placé dans la cellule de mesure C puis soigneusement dégazé. La cellule est alors immergée dans le bain thermorégulé B dont la température est mesurée de manière précise par un thermocouple cuivre-constantan. Le transfert de la vapeur vers la partie mesure du capteur se fait par l'ouverture de la vanne V2. L'évacuation de la vapeur après mesure est effectuée à l'aide de la vanne V4. Avant de procéder à une nouvelle mesure, la vanne de "by-pass" V3 est ouverte afin de porter les deux branches du capteur à la même pression (voisine de 10^{-4} Pa). On ramène éventuellement le signal du capteur à "zéro".

Légende du dispositif

A	<i>Agitateur</i>
B	<i>Bain JULABO CRY 40/F. thermorégulé à $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$. Température d'utilisation : $-30 < t^{\circ}\text{C} < 200$</i>
C	<i>Cellule de mesure</i>
D	<i>Capteur de différence de pression 'MKS'. Température d'utilisation : $20 < t^{\circ}/\text{C} < 250$. Gamme de pression : $1 < P/\text{Pa} < 200 \cdot 10^{+3}$. <i>P_m : partie mesure ; P_r : Partie référence.</i></i>
E	<i>Enceinte thermorégulé à $200^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.</i>
F1. 2	<i>Pièges à azote liquide</i>
J	<i>Jauge de pression COMBITRON modèle CM 30.</i>
L	<i>Réserve de 250 cm^3 en inox.</i>
P	<i>Pompe primaire rotative à palettes (2 étages) EDWARDS modèle ES 35 (vide limite : 10^{-3} mmHg) couplée en série à une pompe à diffusion gazeuse (4 étages) EDWARDS modèle E02 (vide limite $< 10^{-6} \text{ mmHg}$).</i>
R ₁	<i>Capteur absolue de pression Rosemount, type 1151 AP4S22, Gamme de pression : $10 < P \text{ mmHg} < 300$</i>
R ₂	<i>Capteur de différence de pression Rosemoun, Type 1151 DP5 E22., Gamme de pression : $300 < P \text{ mmHg} < 1400$</i>
S	<i>Soufflet de dilatation en acier inoxydable – diamètre $\frac{1}{2}$</i>
T	<i>Thermocouple cuivre – constantan</i>
V _{1.2.3.4.5.6.7}	<i>Vannes à diaphragme haut vide. haute température Hoke type 4618 N4M (passage droit) ou 4628 N4M (passage d'équerre).</i>
W ₁	<i>Vanne d'arrêt Hoke type 1751 G4Y</i>
W ₂	<i>Vanne à aiguille Hoke type 1315 G2Y</i>

Selon le domaine de pression, plusieurs capteurs sont utilisés :

- Lorsque les pressions mesurées sont inférieures à 1300 Pa, seul le capteur MKS est utilisé. Le côté référence P_r de sa membrane est soumis à un pompage permanent, la pression résiduelle étant de 10^{-4} Pa. La pression de vapeur P est donnée par la relation :

$$P = P_m - P_r \quad (\text{II.1})$$

P_r , de l'ordre de 10^{-4} Pa étant négligeable par rapport à P_m .

- pour le domaine ($1.3 \leq P / \text{kPa} \leq 40$), la mesure se fait comme précédemment en appliquant la pression de vapeur du soluté sur la partie "mesure" du MKS. Mais cette fois-ci la partie référence du MKS n'est plus soumise au pompage mais à une contre-pression d'air P_R . par l'intermédiaire des vannes W1 et W2 en respectant une différence de pression ($P_m - P_r$) inférieure à 1300 Pa. La pression de l'air introduit P_{abs} est par ailleurs mesurée par un capteur absolu "Rosemount 1" R1. La tension de vapeur d'équilibre est obtenue par la relation :

$$P = (P_m - P_r)_{\text{MKS}} - P_{\text{abs (Rosemount 1)}} \quad (\text{II.2})$$

Dans le domaine ($37.3 \leq P / \text{kPa} \leq 100$), le principe est le même que précédemment mais la contre-pression d'air est mesurée par le capteur différentiel "Rosemount 2" R2, dont la partie référence est soumise à un vide primaire P_{R2} . La tension de vapeur est calculée selon :

$$P = (P_m - P_r)_{\text{MKS}} + (P_r - P_{R2})_{\text{Rosemount 2}} \quad (\text{II.3})$$

$$(P_{R2} \cong 0.1 \text{ Pa})$$

Pour des mesures de pression de vapeur supérieures à la pression atmosphérique ($100 \leq P / \text{kPa} \leq 187$), l'air introduit pour équilibrer les deux branches du capteur MKS ne suffit plus. Il est nécessaire alors de mettre en liaison sa partie référence avec de l'azote sous pression. Simultanément, la partie référence du capteur Rosemount2 est mise en liaison avec l'atmosphère. En fin d'étude, la pression

atmosphérique P_{atm} est mesurée par le capteur Rosemount 2. La pression de vapeur est alors donnée par:

$$P = (P_m - P_r)_{MKS} + (P_r - P_{R2})_{Rosemount\ 2} + P_{atm} \quad (II.4)$$

L'appareil ne permet pas l'analyse de la phase vapeur. Lorsqu'il s'agit d'un système binaire, cette phase peut être calculée. En l'occurrence nous avons utilisé la méthode de Barker pour déterminer la composition de la phase gazeuse.

II.1.2. Domaine de mesure et incertitude

Les incertitudes de mesure sur la température, la fraction molaire et les pressions sont estimées être de :

- $\sigma(T) = 0.02$ K pour la température
- $\sigma(x_i) = 0.002$ K pour la fraction molaire
- $\sigma(P) = 0.15$ (P/Pa) pour les pressions de vapeur inférieures à 13.3 Pa
- $\sigma(P) = 0.05$ (P/Pa) pour les pressions de vapeur comprises entre 13.3 et 200 Pa
- $\sigma(P) = 0.005$ (P/Pa) pour les pressions de vapeur comprises entre 200 et 1000 Pa
- $\sigma(P) = 0.002$ (P/Pa) pour les pressions de vapeur comprises entre 1000 et $200 \cdot 10^3$ Pa

II.2. Les produits étudiés

Les composés utilisés, dans le cadre de ce travail sont des produits commerciaux dont la pureté et la provenance sont indiquées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Tableau récapitulatif des produits utilisés, leur pureté, CAS #, et provenance.

Produits	Pureté	CAS #	Masse molaire	Provenance
Thiophène	99%	110-02-1	84.14	Sigma-Aldrich
Pyridine	99%	110-86-1	79.10	Sigma-Aldrich
Méthanol	99.9%	67-56-1	32.04	Sigma-Aldrich
Ethanol	99.9%	64-17-5	46.07	Prolabo
1-propanol	99.7%	71-23-8	60.1	Sigma-Aldrich
1-Butanol	99.4%	71-36-3	74.12	Sigma-Aldrich
Acétonitrile	99.9%	75-05-8	41.05	Sigma-Aldrich
1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate [EMIM](SCN)	99%	331717-63-6	169.25	Sigma-Aldrich
1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate [EMIM](SCN)	95%	344790-87-0	197.30	Sigma-Aldrich

II.3. Résultats expérimentaux et discussion

Dix systèmes binaires ainsi et trois corps purs (eau, thiophène et pyridine) ont été étudiés aux températures comprises entre 273.15K et 363.15K avec des pas de 10 degrés (Annexe). Les pressions mesurées ont été représentées par l'équation d'Antoine (Eq. II.5). Les paramètres A, B et C sont spécifiques de la substance considérée.

$$\log_{10}P = A - \frac{B}{C+t} \quad (\text{II.5})$$

La pression (P) est exprimée en mm Hg et la température (t) en °C.

Les paramètres A, B et C sont obtenus par moindres carrés classiques sans pondération en minimisant la quantité. L'écart moyen de lissage obtenu est défini selon :

$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right|_{\text{moyen}} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right| \quad (\text{II.6})$$

n étant le nombre de points expérimentaux.

II.3.1. Pressions de vapeur des corps purs.

Le tableau (II.2) regroupe les paramètres A, B, C, ainsi que l'écart-type correspondant pour les corps purs étudiés. Vu leurs très faibles pressions de vapeur, les liquides ioniques purs n'ont pu être étudiés.

Tableau II.2. Paramètres avec écart-type et écart moyen de lissage sur les pressions des corps purs par l'équation d'Antoine

$$\log_{10} P [\text{mm Hg}] = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

Composé (domaine de température)	A	B	C	δP/P(%)	Référence
Thiophène	6.92935	1227.01	218.672	0.36	/
Pyridine	7.47744	1608.01	235.615	0.49	/
Eau	8.00842	1698.23	231.084	0.24	/
Acétonitrile	4.27873	1355.374	-37.853	/	Dojcansky et Heinrich 1974
Méthanol	5.20409	1581.341	-33.5	/	Ambrose et Sprake 1970
Ethanol	8.1122	1592.864	226.184	/	Boublik et Hala 1984
1-Propanol	5.31384	1690.864	-51.804	/	Kemme et Krepis 1969
1-Butanol	7.92484	1617.52	203.296	/	Gmehling et Rarey 2009

Pour les trois corps purs étudiés expérimentalement (thiophène, pyridine et eau), nous avons comparé nos données expérimentales (Cf. Tableaux (A1.1) à (A1.3)) avec celles de la bibliographie :

- Pour le thiophène, nos valeurs expérimentales de pressions de vapeur saturante sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature (Boublik, 1984) et (Waddington, 1949), écart de 0.34 %, figure II.2.

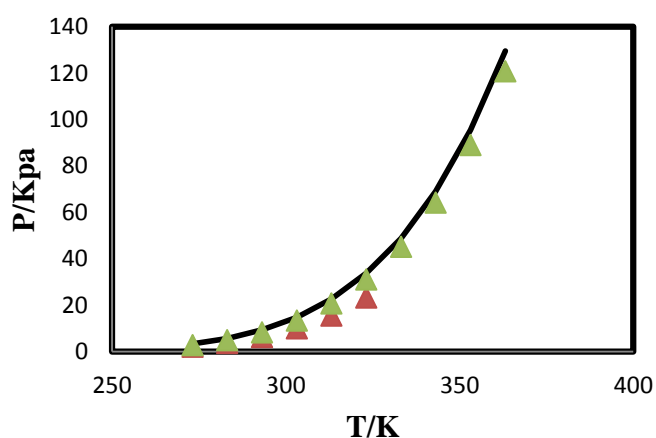


Figure II.2. Equilibre liquide vapeur du Thiophène à différentes températures : (—) Valeurs expérimentales ;(▲) Boublik et al. (1984) ; (▲) Waddington et al.(1949).

- Les pressions de vapeur saturante de la pyridine pure montrent, également, un bon accord (écart de 0.25%) avec les valeurs rapportées dans la littérature (Boublik, 1984 et Mccullough, 1957). figure II.3.

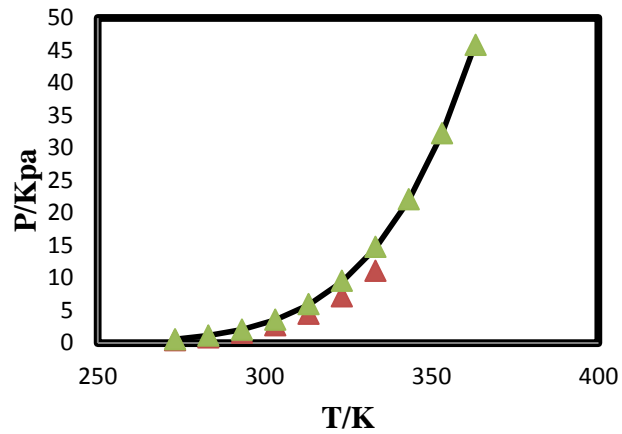


Figure II. 3. Equilibre liquide vapeur de la Pyridine à différentes températures : (—) Valeurs expérimentales ;(▲), Boublik et al. (1984) ; (▲), Mccullough et al. (1957).

- Dans le cas de l'eau, les pressions de vapeur expérimentales sont en bon accord avec les valeurs rapportées par (Stull, 1947), dans un intervalle de température entre (273.15 et 313.15) K.

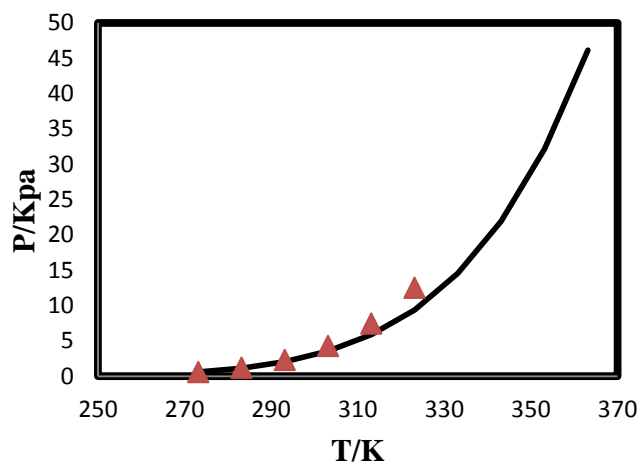


Figure II.4. Equilibre liquide vapeur de l'eau à différentes températures : (—) Valeurs expérimentales ;(▲), Stull et al. (1947).

En ce qui concerne le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 1-butanol et l'acétonitrile, les valeurs des pressions de vapeur saturante utilisées proviennent de la littérature ; Elles sont mentionnées dans le tableau (II.2).

II.3.2. Equilibres liquide-vapeur des systèmes binaires

Les données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires sont reportées dans l'Annexe 2 (Cf. Tableaux (A2.1) à (A2.10)). L'écart de lissage est en général inférieur à 1%.

Le système thiophène(1) + [EMIM][SCN] (2), présente une immiscibilité à $T \geq 323.15\text{K}$ et aux fractions molaires compris entre 0.62 et 0.7.

A titre d'exemple nous présentons les figures(II.5) et (II.6), les isothermes obtenus pour le système Acétonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) aux différentes températures étudiées.

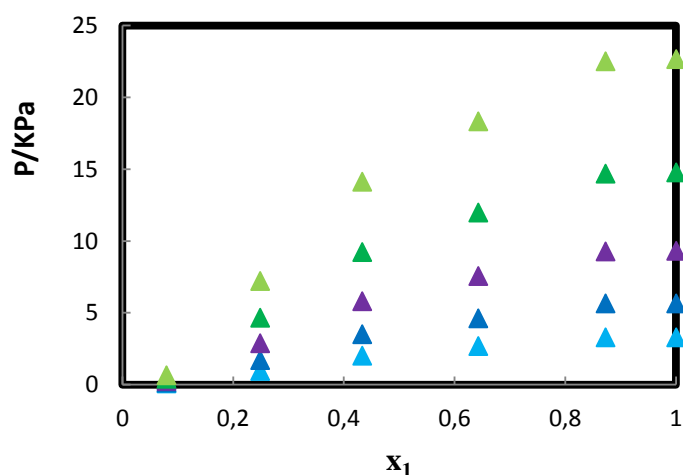


Figure II.5. Pression de vapeur (P) en fonction de la fraction molaire (x_1) du système Acétonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: 273.15K ; (\blacktriangle), 283.15 K; (\blacktriangle), 293.15 K; (\blacktriangle), 303.15 K; (\blacktriangle), 313.15 K; (\blacktriangle) .

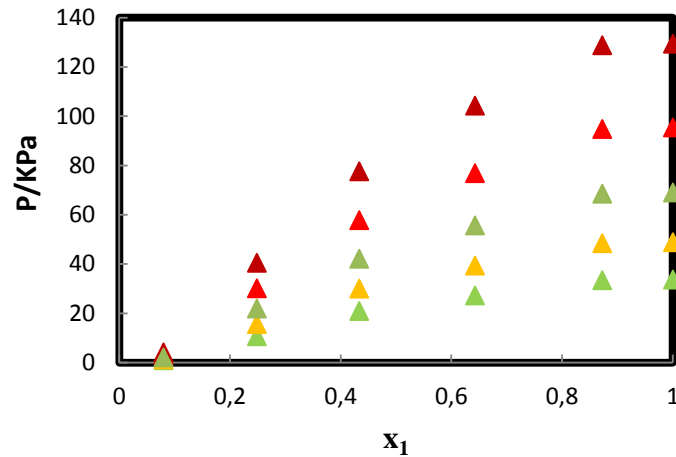


Figure II.6. Pression de vapeur (P) en fonction de la fraction molaire (x_1) du système Acétonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: 323.15K ; (▲), 333.15 K; (▲), 343.15 K; (▲), 353.15 K; (▲), 363.15 K; (▲) .

Les données expérimentales montrent que tous les systèmes présentent un écart par rapport à la loi de Raoult (idéali té). D'autre part et comme prévu, une comparaison des valeurs de $(P-x_1)$ mettent en évidence la tendance suivante : $(P-x_1)_{\text{(Méthanol)}} > (P-x_1)_{\text{(Ethanol)}} > (P-x_1)_{\text{(1-Propanol)}}$ pour toutes les températures. Le même comportement est observée pour [BMIM][SCN] en présence du 1-Propanol et 1-Butanol.

Par ailleurs, nous observons que dans les mélanges, ce sont les pressions de vapeur du solvant (1) qui imposent leur pression de vapeur. Cette observation permet de considérer donc, comme approximation pour certains calculs/dérivations (coefficients d'activité, enthalpies molaires partielles, ...), la pression totale du mélange égale à celle du solvant pur (composé 1).

Tableau II.3. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Thiophène (1) + [EMIM][SCN](2)*

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

Ecart moyen de lissage

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.1024	5.42911 (0.041)	1244.23 (21.061)	216.754 (2.16)	0.19
0.3026	6.62315 (0.333)	1201.92 (155.571)	212.613 (15.05)	0.25
0.4044	5.6442 (0.114)	730.03 (164.972)	159.414 (19.74)	0.30
0.5009	5.10069 (0.071)	529.45 (23.277)	134.058 (3.59)	0.38
0.6009	6.21525 (0.129)	916.46 (58.798)	184.973 (7.19)	0.66
0.6991	7.12362 (0.151)	1326.068 (80.568)	228.068 (8.03)	0.54
0.8995	6.99855 (0.143)	1254.64 (73.87)	220.830 (7.55)	0.55
1.0000	6.92935 (0.070)	1227.01 (36.879)	218.672 (3.90)	0.36

Tableau II.4. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Pyridine* (1) + *[EMIM][SCN]* (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.1000	6.25517 (0.117)	1401.56 (59.96)	213.800 (5.41)	0.50
0.3061	5.50939 (0.068)	871.706 (28.737)	162.885 (3.43)	0.37
0.5116	6.24393 (0.115)	1139.87 (55.202)	195.085 (5.68)	0.55
0.8993	7.52377 (0.114)	1641.48 (65.091)	237.980 (5.52)	0.43
1.0000	7.47744 (0.087)	1608.01 (47.385)	235.615 (3.97)	0.49

Tableau II.5. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Eau* (1) + [EMIM][SCN] (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.1209	6.87054 (0.114)	1782.37 (62.558)	235.174 (4.75)	0.24
0.2109	7.08857 (0.087)	1749.11 (47.60)	233.411 (3.69)	0.46
0.2946	7.18717 (0.072)	1712.25 (38.94)	231.182 (3.06)	0.36
0.5018	7.55110 (0.086)	1740.110 (47.35)	235.921 (3.72)	0.37
0.7061	7.54413 (0.154)	1587.45 (81.14)	223.349 (6.68)	0.62
0.8131	7.73924 (0.053)	1626.87 (28.12)	226.673 (2.29)	0.23
0.8966	8.03075 (0.153)	1743.75 (83.65)	235.429 (6.51)	0.60
1.0000	8.00842 (0.026)	1698.23 (14.319)	231.084 (1.13)	0.24

Tableau II.6. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Acétonitrile* (1) + *[EMIM][SCN]* (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0795	6.72816 (0.162)	1943.74 (104.70)	281.555 (8.64)	0.48
0.2484	5.97553 (0.102)	988.66 (47.65)	193.062 (5.54)	0.69
0.4331	6.47651 (0.059)	1116.53 (104.70)	210.848 (3.45)	0.22
0.6426	7.08228 (0.047)	1371.56 (25.58)	237.437 (2.54)	0.16
0.8725	7.22556 (0.022)	1398.74 (12.37)	239.848 (1.23)	0.10

Tableau II.7. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Méthanol* (1) + *[EMIM][SCN]* (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.1145	5.82430 (0.162)	1623.90 (91.06)	240.225 (7.808)	0.66
0.2132	6.30871 (0.055)	1406.27 (29.28)	226.907 (2.76)	0.29
0.3788	7.06429 (0.031)	1448.86 (16.81)	233.001 (1.57)	0.15
0.5021	7.24139 (0.018)	1428.06 (9.97)	230.844 (0.94)	0.10
0.6110	7.45581 (0.041)	1467.90 (22.43)	234.616 (2.08)	0.20
0.7300	7.67728 (0.022)	1504.26 (12.38)	236.732 (1.13)	0.11
0.8995	8.01010 (0.031)	1597.77 (20.81)	242.867 (1.83)	0.15

Tableau II.8. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire Ethanol (1) + [EMIM][SCN] (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.1049	7.78456 (0.189)	2223.67 (120.77)	278.693 (8.64)	0.68
0.2957	6.44018 (0.055)	1046.30 (23.49)	178.738 (2.38)	0.38
0.4935	7.38986 (0.026)	1447.07 (13.37)	220.887 (1.20)	0.13
0.6978	6.46813 (0.104)	889.76 (40.52)	162.176 (4.38)	0.76
0.8995	7.46135 (0.119)	1314.50 (58.90)	207.204 (5.48)	0.69

Tableau II.9. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire 1-Propanol(1) + [EMIM][SCN] (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.0785	7.74334 (0.140)	2043.54 (82.13)	255.498 (5.86)	0.57
0.2494	8.19052 (0.120)	1917.06 (65.82)	240.621 (4.68)	0.48
0.4345	7.14119 (0.037)	1309.67 (17.45)	194.939 (1.55)	0.21
0.6413	7.50376 (0.109)	1404.26 (52.25)	200.637 (4.42)	0.66
0.8992	8.14364 (0.033)	1691.34 (17.09)	222.395 (1.31)	0.30

Tableau II.10. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *Eau* (1) + [BMIM][SCN] (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.1009	6.91517 (0.062)	1819.05 (34.49)	237.527 (2.62)	0.42
0.3036	7.08272 (0.060)	1630.29 (31.70)	224.653 (2.55)	0.45
0.5017	7.18898 (0.042)	1531.08 (21.82)	218.644 (1.82)	0.35
0.7001	7.55807 (0.036)	1576.88 (18.74)	223.321 (1.54)	0.33
0.9002	7.82064 (0.031)	1623.77 (16.39)	226.129 (1.33)	0.27
1.0000	8.00842 (0.026)	1698.23 (14.319)	231.084 (1.13)	0.24

Tableau II.11. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *1-Propanol*(1) + [BMIM] [SCN] (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.2999	7.31266 (0.053)	1698.57 (28.050)	222.608 (2.24)	0.45
0.5002	7.41987 (0.038)	1519.04 (18.990)	213.220 (1.55)	0.31
0.7001	7.86029 (0.039)	1636.46 (20.48)	221.189 (1.13)	0.29
0.8991	8.08245 (0.037)	1660.90 (19.041)	220.049 (1.47)	0.33

Tableau II.12. Paramètres A. B. C de l'équation d'Antoine avec écarts-type (σ) et écart moyen pour le lissage du système binaire *1-Butanol*(1) + *[BMIM][SCN]* (2)

$$\log_{10} P \text{ [mm Hg]} = A - \frac{B}{C + t[^\circ \text{C}]}$$

$$\text{Ecart moyen de lissage} = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right|$$

x_1	A (σ)	B (σ)	C (σ)	$\delta P/P$ (%)
0.2618	7.37098 (0.048)	1705.07 (24.92)	217.876 (1.87)	0.38
0.3722	7.60212 (0.080)	1735.15 (41.69)	219.718 (3.10)	0.40
0.4999	7.70027 (0.047)	1716.13 (24.42)	217.84 (1.83)	0.35
0.6205	7.68441 (0.032)	1649.23 (16.10)	212.501 (1.23)	0.23
0.7401	8.21533 (0.114)	1894.51 (61.84)	231.580 (4.40)	0.58
0.8686	8.37038 (0.098)	1918.53 (53.72)	230.788 (3.77)	0.47

Références Bibliographiques

Ambrose, D.; Sprake, C. H. S. Thermodynamic properties of organic oxygen compound XXV. Vapour pressures and normal boiling temperatures of aliphatic alcohols. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. **1970**, 2(5), 631-645.

Boublik, T.; Fried, V.; Hala, E. The Vapor Pressures of Pure Substances. *2ndEd. Elsevier, Amsterdam.* (ISBN 0-444-42266-8). **1984**, 1-972.

Dojcansky, J.; Heinriche, J. Saturated vapour pressure of acetonitrile. *Chem. Zvesti.* **1974**, 28(2), 157-159.

Gmehling, J. ; Rarey, J. ; Menke, J. Dortmund Data Bank Software and Separation Technology (DDBST). Data Bank for Thermo-physical Properties for Process Design, version **2009**.

Kemme, H.R.; Kreps, S.I. Vapour pressure of primary n-alkyl chlorides and alcohols. *J. Chem. Eng. Data*. **1969**, 14(1), 98-102.

Mccullough, J.P.; Douslin, D.R.; Messerly, J.F.; Hossenlopp, I.A.; Kincheloe, T.C.; Waddington, G. *Pyridine: experimental and calculated chemical thermodynamic properties between 0 and 1500 K., a revised vibrational assignment. J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4289-4295.

Stull, D.R. *Vapor Pressure of Pure Substances Organic Compound. Ind. Eng. Chem.* **1947**, 39, 517-540.

Waddington, G.; Knowlton, J.W.; Scott, D.W.; Oliver, G.D.; Todd, S.S.; Hubbard, W.N.; Smith, J.C.; Huffman, H.M. *Thermodynamic properties of thiophene. J. Am. Chem. Soc.,* **1949**, 71, 797-808.

Chapitre III :
Modélisation des diagrammes
d'équilibres liquide-vapeur

III.1. Approche thermodynamique pour la modélisation des équilibres liquide-vapeur

On exprime habituellement l'équilibre liquide-vapeur pour chaque constituant i du mélange par l'équation introduisant la constante d'équilibre liquide-vapeur K :

$$y_i = K_i(T, P, x, y)x_i \quad i = 1, N \quad (\text{III.1})$$

K dépend de la température, de la pression et des fractions molaires des phases liquide et vapeur respectivement x et y . On distingue deux approches thermodynamiques : (Vidal, 1997)

- Le modèle combiné suivant lequel la phase vapeur est décrite par une équation d'état et la phase liquide par un modèle des coefficients d'activité. Les expressions des fugacités pour chaque phase sont employées et la constante d'équilibre s'écrit ainsi par :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\gamma_i(T, P, x)f_i^{0L}(T, P)}{\phi_i^V(T, P, y)P} \quad i = 1, N \quad (\text{III.2})$$

Où γ_i est le coefficient d'activité à la fraction molaire liquide x , f_i^{0L} est la fugacité liquide du constituant i dans un état standard de référence, et ϕ_i^V est le coefficient de fugacité vapeur à la fraction molaire vapeur y , à pression et à température du mélange.

Dans l'hypothèse d'un gaz parfait décrivant l'absence d'interactions entre des molécules supposées sphériques, valable notamment lorsque la pression reste voisine de la pression atmosphérique, les coefficients de fugacité vapeur sont égaux à 1. De même, l'absence d'interactions entre les molécules dans la phase liquide caractérise un mélange idéal pour lequel les coefficients d'activité sont égaux à 1 ; et est égale à la pression de vapeur saturante. Par conséquent, on retrouve l'expression de la loi de Raoult-Dalton décrivant l'équilibre liquide -vapeur d'un mélange idéal-gaz parfait :

$$y_i = \frac{P_i^0(T)}{P} x_i \quad i = 1, N \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas de ce modèle combiné, nous pouvons citer le modèle NRTL.

- Le modèle commun dans lequel les deux phases liquide et vapeur sont décrites par une seule équation d'état. L'équation de la constante de l'équilibre liquide-vapeur est sous la forme suivante :

$$K_i(T, P, x, y) = \frac{\phi_i^L(T, P, x)}{\phi_i^V(T, P, y)} \quad i = 1, N \quad (\text{III.4})$$

Où ϕ_i^L est le coefficient de fugacité liquide à la fraction molaire liquide x et ϕ_i^V est le coefficient de fugacité vapeur à la fraction molaire vapeur y .

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la modélisation des équilibres liquide-vapeur obtenus d'une part, à travers l'application des équations PC-SAFT, et d'autre part, par l'utilisation du modèle NRTL, pour les dix systèmes binaires contenant les liquides ioniques et étudiés expérimentalement (Chapitre II).

III.2. Le modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non-Random, Two-Liquid), proposé par Renon et Prausnitz (1968), est une extension de l'équation de Wilson. Il s'applique à la corrélation des équilibres liquide-liquide, liquide-vapeur et liquide-liquide-vapeur pour les systèmes binaires ou à plusieurs constituants.

Il est basé sur l'introduction de la notion de fraction molaire locale.

$$x_{ij} = \frac{x_i \exp(-a_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-a_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{III.5})$$

Où $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT$, 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), et $g_{ij} - g_{jj} = C_{ij}^0 + C_{ij}^T(T - 273.15)$ et $a_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \alpha_{ij}^T(T - 273.15)$

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

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{Avec } G_{ji} = \exp[-a_{ji} \tau_{ji}]. \quad (\text{III.7})$$

Ce modèle introduit le paramètre $a_{ij} = a_{ji}$ 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 pour G^E , dans le cas d'un système binaire, est :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right] \quad (\text{III.8})$$

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

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_1 G_{12} + x_2)^2} \right] \quad (\text{III.9})$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_1 G_{12} + x_2} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{III.10})$$

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges de non-électrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. Elle possède l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donnée) pour une bonne représentation de fortes déviations par rapport à l'idéalité, incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non-électrolytes.

III.3. L'équation d'état modèle Perturbed-Chain SAFT (PC-SAFT) :

L'équation d'état (EOS) originale de la théorie de fluide de l'association statistique a été introduite pour la première fois par Chapman et *al.* en 1990. (Chapman, 1990)

En 2001 Gross et Sadowski ont publié une équation SAFT modifiée en appliquant la théorie de perturbation de Barker et Henderson pour un fluide à chaîne dure connu sous le nom PC-SAFT (Gross, 2001).

Ce modèle est appliqué aux mélanges de petites molécules sphériques telles que les gaz, solvants non-sphériques et les polymères. Le modèle initial de PC-SAFT de Gross et Sadowski assume l'association limitée et modélise l'interaction entre les composants avec seulement une contribution de dispersion.

En 2003, Von Solms, Michelsen, Kontogeorgis, et Gross et Sadowski ont publié des versions de PC-SAFT comprenant un terme de contribution d'association pour les systèmes fortement asymétriques, les mélanges d'association et les systèmes copolymères. (Von Solms (2003), Gross(2003)).

Dans la théorie de perturbation de Barker et Henderson (Barker, 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, avec :

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr \quad (\text{III.11})$$

L'équation d'état complète est donnée comme la somme des contributions de chaîne dure (hc), de perturbation qui tient compte des interactions attractives (disp) et d'association (assoc). En terme de l'énergie résiduelle d'Helmholtz, cette équation est donnée par :

$$\tilde{a} \equiv \frac{A}{NkT} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad (\text{III.12})$$

Les différentes contributions de l'équation PC-SAFT sont présentées dans ce qui suit :

La contribution de chaîne dure

En se basant sur la théorie de perturbation thermodynamique du premier ordre (TPT1) de Wertheim (Wertheim, 1984&1986), Chapman et al.(Chapman,

1988&1990) ont développé une équation d'état pour les chaînes de sphères dures homonucléaires composées de m segments donnée par :

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} + \tilde{a}^{chaîne} \quad (\text{III.13})$$

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_i^{n_c} x_i(m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs} \quad (\text{III.14})$$

Où \tilde{a}^{hs} est l'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dure, x_i est la fraction molaire de la chaîne du composé i , m_i est le nombre de segments dans la chaîne, g_{ii}^{hs} la fonction de distribution radiale pour les segments du composé i dans un système de sphères dures.

Où le nombre de segments moyen dans le mélange est défini par :

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (\text{III.15})$$

L'énergie d'Helmholtz pour les segments de sphères dure \tilde{a}^{hs} est donnée par:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] \quad (\text{III.16})$$

Et la fonction de distribution radiale pour le fluide de sphère dure est :

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1-\zeta_3)} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} \quad (\text{III.17})$$

Où ζ_n sont les fractions, du volume partiel, données par la relation suivante :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i^{n_c} x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} \quad (\text{III.18})$$

Où ρ est la densité de nombre totale des molécules.

Le diamètre de segment dépendant de la température est défini par :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{k_B T}\right) \right] \quad (\text{III.19})$$

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

La contribution de dispersion

La théorie de perturbation de Barker et Henderson peut être utilisée pour calculer la partie attractive des interactions. C'est une théorie de second ordre, où l'énergie résiduelle libre d'Helmholtz est donnée comme suit (Gross, 2001)

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2 \quad (\text{III.20})$$

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} - \pi\rho\bar{m}C_1 I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} \quad (\text{III.21})$$

Avec

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} \quad (\text{III.22})$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right)^{-1} \quad (\text{III.23})$$

Les abréviations précédentes sont données comme suit :

$$\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T}\right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.24})$$

$$\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3} = \sum_i^{n_c} \sum_j^{n_c} x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T}\right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{III.25})$$

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

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{III.26})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad (\text{III.27})$$

Les séries I_1 et I_2 dépendent uniquement de la densité et du nombre du segment :

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{III.28})$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m}) \eta^i \quad (\text{III.29})$$

Où les coefficients a_i et b_i dépendant du nombre de segment sont donnés par:

$$a_i(\bar{m}) = a_{0,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} a_{1,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} a_{2,i} \quad (\text{III.30})$$

$$b_i(\bar{m}) = b_{0,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} b_{1,i} + \frac{\bar{m}-1}{\bar{m}} \frac{\bar{m}-2}{\bar{m}} b_{2,i} \quad (\text{III.31})$$

La contribution d'association

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

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (\text{III.32})$$

Où X^{A_i} est la fraction des molécules i qui ne sont pas liées au site d'association A , M_i le nombre de sites d'association sur chaque molécule, le paramètre X^{A_i} défini par :

$$X^{A_i} = \left[1 + N_{AV} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1} \quad (\text{III.33})$$

La force d'association est donnée par :

$$\Delta^{A_i B_j} = g_{ij}^{hs} \left[\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_j}}{k_B T} \right) - 1 \right] (\sigma_{ij}^3 k^{A_i B_j}) \quad (\text{III.34})$$

Elle dépend de l'énergie d'association $\varepsilon^{A_i B_j}$ et le volume d'association $k^{A_i B_j}$ entre les substances d'association i et j . Pour ces paramètres d'association croisées, des règles simples ont été suggérées par Wolbach (1998), tel que :

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (\text{III.35})$$

$$k^{A_i B_j} = \sqrt{k^{A_i B_i} k^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \quad (\text{III.36})$$

III.4. Modélisation des résultats expérimentaux : Résultats et Discussion

Dans ce qui suit, nous présentons les résultats obtenus après le traitement des systèmes binaires à l'aide du modèle NRTL et de l'équation d'état PC-SAFT dont les descriptions ont été données précédemment.

Les trois étapes de la modélisation sont :

1. Ajustement des paramètres d'interactions par régression sur les données expérimentales liquide-vapeur. L'ajustement de ces paramètres se fait en recherchant l'optimum d'une fonction objective dépendant des paramètres et de l'écart entre les mesures et les valeurs calculées par l'équation suivante :

$$SSQ = \frac{100}{N} \sum \left(\frac{P_{exp} - P_{cal}}{P_{exp}} \right)^2 \quad (III.37)$$

2. Optimisation des paramètres d'interactions binaires à chaque température :
3. Minimisation de l'erreur (SSQ), (Equation (III.37)) à chaque température, puis dans tout le domaine de température.

III.4.1. Modélisation par PC-SAFT

Les paramètres de PC-SAFT des liquides ioniques purs ont été déterminés en utilisant leurs densités liquides prises de la littérature (Freire, 2011). Ces paramètres étant calculés en utilisant les densités expérimentales afin de réduire au minimum la fonction objective suivante (OF) :

$$OF = \sum_{i=1}^{npts} \left(\frac{\rho_i^{sat,exp} - \rho_i^{sat,cal}}{\rho_i^{sat,exp}} \right)^2 \quad (III.38)$$

Ce qui prend en considération des déviations entre les densités liquides calculées et expérimentales.

L'ensemble des paramètres moléculaires de PC-SAFT de [EMIM][SCN] et [BMIM][SCN] sont estimés en les considérant comme des composés auto-associés. Les trois paramètres de non-association m , σ et ε/k_B sont calculés par une procédure d'ajustement des données du composé pur avec l'équation (III.38).

Par ailleurs, les deux paramètres d'auto-association ($\varepsilon^{A_i B_j}$ et $k^{A_i B_j}$) sont assumés constants et pris à partir des valeurs des 1-alcanols afin de réduire le nombre des paramètres moléculaires à ajuster (Chen, 2012). L'ensemble des paramètres de PC-SAFT pour les solvants organiques a été pris de la littérature (Van Niekerk (2011), Zuniga-Morena (2005), Gross (2002)). Le tableau III.1 rapporte l'ensemble des paramètres utilisés dans le cadre de cette étude.

Tableau III.1. Paramètres d'optimisation des corps purs pour l'équation d'état PC-SAFT.

Composé	M_w (g·mol ⁻¹)	σ (Å)	ε/k_B (K)	m	K_{HB} (-)	ε_{HB}/k_B (K)
[EMIM][SCN]	169.2500	4.2200	383.80	3.0500	0.002250	3450.00
[BMIM][SCN]	197.300	4.2100	383.50	3.7700	0.002250	3450.0
Thiophène	84.1420	3.5655	301.73	2.3644	0.000000	0.00000
Pyridine	79.1014	3.8066	250.65	2.0352	0.189332	1890.30
Méthanol	32.042	3.2300	188.90	1.5255	0.035176	2899.5
Ethanol	46.069	3.1771	198.24	2.3827	0.032384	2653.4
1-Propanol	60.096	3.2522	233.40	2.9997	0.015268	2276.8
Eau	18.015	3.0007	366.51	1.0656	0.034868	2500.7
Acétonitrile	/	3.3587	313.04	2.2661	/	/
1-Butanol	74.12	3.6139	259.59	2.7515	0.006692	2544.6

Les mélanges binaires sont classiquement représentés par la règle de combinaison de Berthelot-Lorentz et un paramètre d'interaction binaire (k_{ij}) est donc introduit pour représenter le paramètre énergétique de dispersion croisé à l'aide de l'équation (III.18). Les paramètres d'interaction (k_{ij}) de système binaire sont obtenus en réduisant au minimum les déviations sur la fraction molaire entre les données expérimentales d'ELV et les valeurs calculées. Les valeurs correspondantes, ainsi que les déviations de moyenne absolue sur la fraction molaire sont présentées dans le tableau III.2.

Pour quasiment tous ces cas, nous avons constaté que les valeurs de k_{ij} sont relativement faibles et positives. Ces valeurs de k_{ij} varient très peu en avec la température. Elles peuvent donc être utilisées pour corrélérer ou prédire les mêmes diagrammes d'équilibres liquide-vapeur à d'autres températures.

La modélisation des dix systèmes binaires a été effectuée dans un large domaine de température entre 273 et 363K.

Les diagrammes ($P-x$) représentant les données expérimentales et les valeurs calculées par le modèle PC-SAFT sont rapportés dans les figures (III.1 à III.20). Pour quasiment tous les systèmes, un bon agrément a été obtenu.

Dans le cas du système thiophène + [EMIM][SCN], qui présente une miscibilité partielle, un bon accord est observé entre les valeurs calculées et les données expérimentales d'ELV. Dans la ligne de trois phases, la fraction molaire de thiophène dans la phase liquide riche en LI, change de 0.62 à 0.7 avec l'augmentation de température de 273K à 363K. Néanmoins, une large déviation moyenne absolue est observée, ceci est principalement expliqué par le fait que le modèle PC-SAFT a une difficulté pour représenter l'ELLV de mélange binaire thiophène + [EMIM][SCN]. (Cf. Figures III.5 & III.6).

Tableau III.2. Paramètres d'interaction k_{ij} des systèmes binaires selon l'EOS PC-SAFT.

LI	Composé	T [K]	k_{ij}	AAD% en fraction molaire
		273.15	0.0263	5.90
		283.15	0.0264	5.82
		293.15	0.0271	5.50
		303.15	0.0262	5.60
		313.15	0.0247	6.04
		323.15	0.0235	7.21
		333.15	0.0222	6.83
		343.15	0.0199	8.93
		353.15	0.0162	9.65
	Pyridine	363.15	0.0120	9.76
		273.15	0.0069	12.03
		283.15	0.0108	15.74
		293.15	0.0143	15.80
		303.15	0.0167	15.95
		313.15	0.0184	16.21
		323.15	0.0189	16.60
		333.15	0.0193	16.64
		343.15	0.0194	23.98
		353.15	0.0227	24.25
	Thiophène	363.15	0.0245	24.56
[EMIM][SCN]	Méthanol	273.15-363.15	-0.017	28.8

	Ethanol	273.15-363.15	0.035	19.0
	1-Propanol	273.15-363.15	0.065	13.1
	Acétonitrile	273.15-363.15	0.025	20.3
	Eau	273.15-363.15	-0.07	26.1
	1-Propanol	273.15-363.15	0.03	9.4
[BMIM][SCN]	1-Butanol	273.15-363.15	0.019	13.1
	Eau	273.15-363.15	-0.17	21.1

III.4.2. Modélisation par la méthode NRTL

Dans le cas du modèle NRTL, la valeur du paramètre α_{ij} a été optimisée pour chaque température, ensuite dans tout le domaine de température. Pour les dix systèmes étudiés, la valeur de α choisie est comprise entre 0.2 et 0.6.

Les valeurs des paramètres d'ajustement ainsi que ceux du paramètre d'interaction binaire sont rapportés dans les tableaux III.3 et III.4, respectivement.

Tableau III.3. Paramètres d'ajustement pour le modèle NRTL pour les systèmes binaires.

Systèmes binaires		C_{ij}^0	C_{ji}^0	C_{ij}^T	C_{ji}^T
Lis	Composé	(cal/mol)	(cal/mol)	(cal/mol.°C)	(cal/mol.°C)
	Pyridine	1084.153	-490.013	-8.436	4.2
	Thiophène	-267.223	-407.349	-86.807	57.3
	Méthanol	-4689.456	-518.563	-19.493	-3.7
EMIM [SCN]	Ethanol	-361.461	-20.544	-9.096	10.9
	1-Propanol	1576.417	129.21	2.578	-2.4
	Eau	69.447	-796.774	9.326	-8.1
	Acétonitrile	-622.97	466.536	-1.348	1.3
	1-Propanol	-25.413	-11.131	-7.662	5.4
BMIM [SCN]	Eau	-335.676	-347.949	8.869	-8.5
	1-Butanol	2675.273	-312.744	-7.738	-6.3

Tableau III.4. Paramètre d'interaction α_{ij} des systèmes binaires pour le modèle NRTL.

Système binaire		Domaine de température [K]	Alpha (α_{ij})
LI	composé		
EMIM [SCN]	Pyridine	273.15-363.15	0.4
	Thiophène		0.6
	Méthanol		0.6
	Ethanol		0.2
	1-Propanol		0.6
	Eau		0.2
	Acétonitrile		0.6
BMIM [SCN]	1-Propanol	273.15-363.15	0.6
	Eau		0.3
	1-Butanol		0.4

Les isothermes $P-x(T)$ expérimentales et celles corrélés par le modèle NRTL sont presque superposables dans toute la gamme de composition pour les systèmes pyridine + [EMIM][SCN], eau + [EMIM][SCN], méthanol + [EMIM][SCN], 1-propanol + [EMIM][SCN], eau + [BMIM][SCN], 1-propanol + [BMIM][SCN] et 1-butanol + [BMIM][SCN].

En ce qui concerne les systèmes thiophène (ou éthanol, ou acétonitrile) + [EMIM][SCN], les valeurs calculées présentent une déviation par rapport aux

données mesurées, probablement dues aux fortes interactions existant entre les molécules ou à la miscibilité partielle, dans le cas du mélange.

La comparaison entre les valeurs des pressions expérimentales et celles obtenues par le modèle NRTL est donnée graphiquement dans les Figures III.21 à III.40.

Signalons néanmoins que les meilleures corrélations sont observées pour l'équation PC-SAFT pour la majorité des systèmes étudiés.

Par ailleurs, la modélisation des diagrammes de phases (P-x) pour chacune des dix isothermes, à l'aide du modèle NRTL, a permis également, la détermination des coefficients d'activité et par conséquent le calcul des enthalpies libres d'excès (G^E) en utilisant, simplement, les expressions classiques de la thermodynamique des solutions :

$$G^E = RT[x_1 \ln(\gamma_1) + x_2 \ln(\gamma_2)] \quad (\text{III.39})$$

Dans un souci de ne pas alourdir les présentations, les résultats des corrélations sont rapportés pour, uniquement, les quatre températures suivantes : 273.15 K, 303.15 K, 333.15 K, et 363.15 K. (Cf. Figures III.41 à III.50).

Parmi les systèmes étudiés, à l'exception des mélanges contenant la pyridine (ou le 1-propanol) en présence du [EMIM][SCN] qui présentent un écart positif par rapport à la loi de Raoult, tous les autres systèmes présentent un écart négatif par rapport à l'idéalité. Ce qui met en évidence les fortes interactions présentes dans ces mélanges.

Par ailleurs, il a été constaté que tous les systèmes montrent une dépendance positive et/ou négative, plus au moins importante, de (G^E-x_1) vis-à-vis de la température.

Une comparaison des valeurs équimolaires de G^E-x_1 montre la tendance suivante : $G^E_{(\text{Méthanol})} < G^E_{(\text{Ethanol})} < G^E_{(\text{1-Propanol})}$. Ce qui est prévisible puisque l'augmentation de la chaîne alkyle réduit les interactions liquides ionique-alcool (passant d'une valeur négative (probables associations) aux valeurs positives pour

G^E). La même tendance est observée pour le [BMIM][SCN] en présence du 1-Propanol et 1-Butanol (Cf. Les Figures III.51 et III.52 respectivement).

D'un autre côté, nous avons procédé à la comparaison des valeurs de G^E à la même température pour les systèmes (eau + [EMIM][SCN], ou + [BMIM][SCN]); et (1-propanol + [EMIM][SCN], ou + [BMIM][SCN]).

Dans les deux cas, nous avons constaté que le système contenant le cation BMIM présente des déviations plus faibles par rapport à la loi de Raoult que celui contenant le cation EMIM. Cette tendance a été observée par plusieurs auteurs pour d'autres liquides ioniques contenant les mêmes cations mais des anions différents (Gmehling, 2005; Liebert, 2008; Revelli, 2010; Ijardar, 2014; Domanska, 2014).

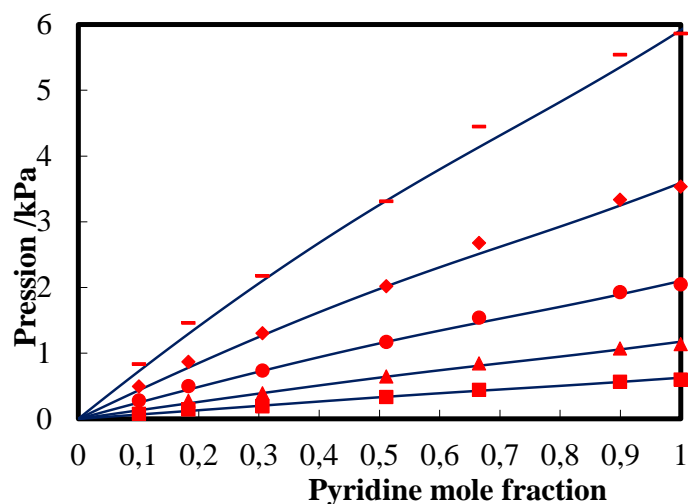


Figure III.1. Modélisation par PC-SAFT (—) du système Pyridine (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T = 273.15$ K (■), 283.15 K (▲), 293.15 K (●), 303.15 K (◆), 313.15 K (-) ; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

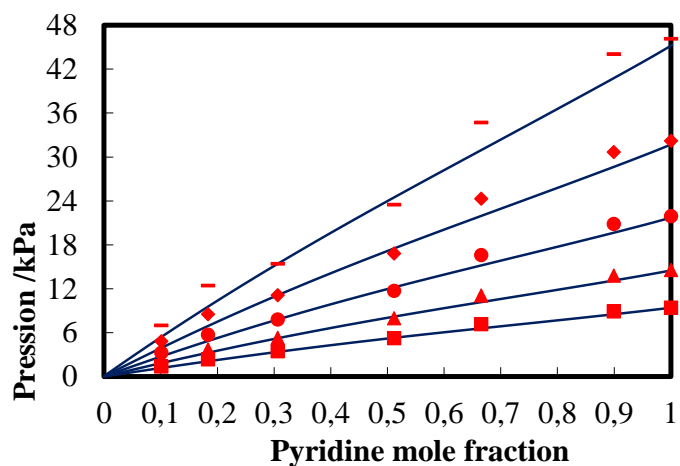


Figure III.2. Modélisation par PC-SAFT (—) du système Pyridine (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T = 323.15$ K (■), 333.15 K (▲), 343.15 K (●), 353.15 K (◆), 363.15 K (-); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

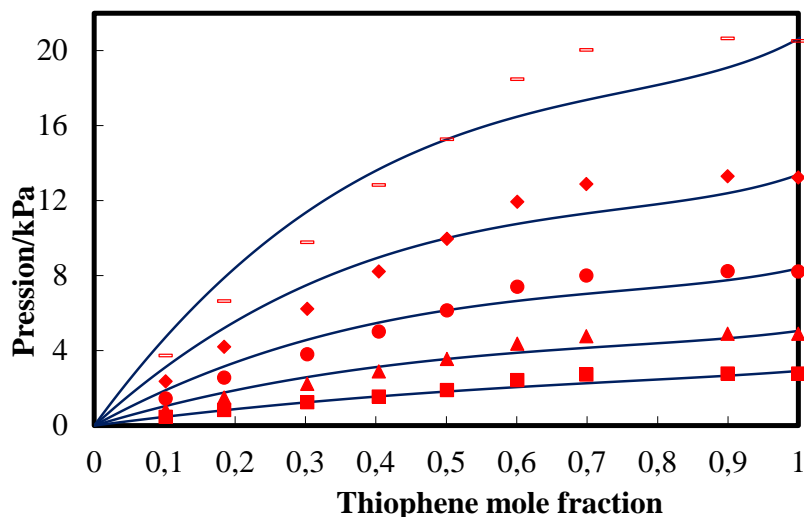


Figure III.3. Modélisation par PC-SAFT (—) du système thiophene (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T = 273.15\text{ K}$ (■), 283.15 K (▲), 293.15 K (●), 303.15 K (◆), 313.15 K (-) ; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

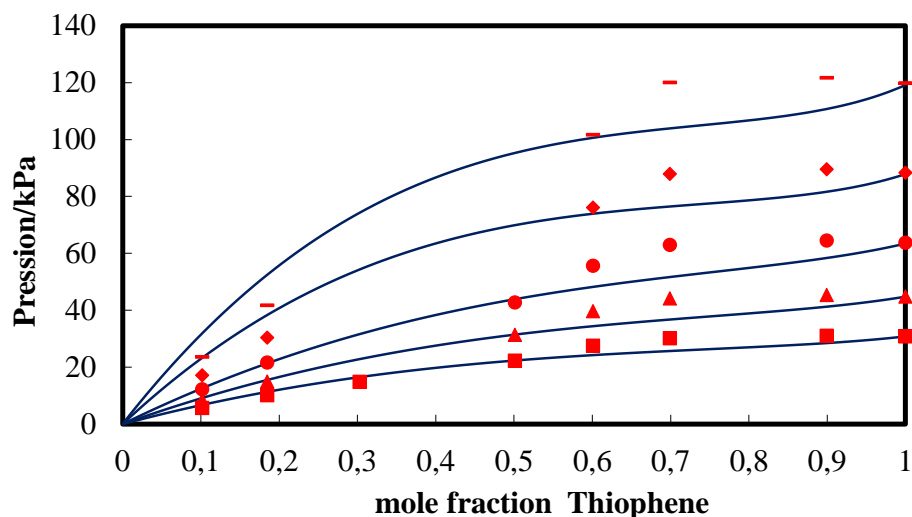


Figure III.4. Modélisation par PC-SAFT (—) du système thiophene (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T = 323.15\text{ K}$ (■), 333.15 K (▲), 343.15 K (●), 353.15 K (◆), 363.15 K (-) ; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

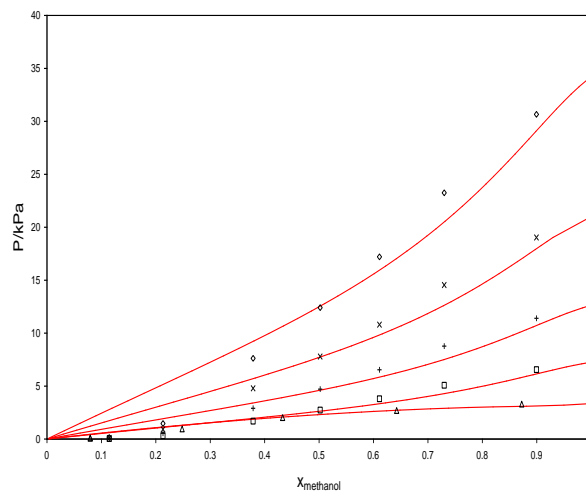


Figure III.5. Modélisation par PC-SAFT (—) du système méthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

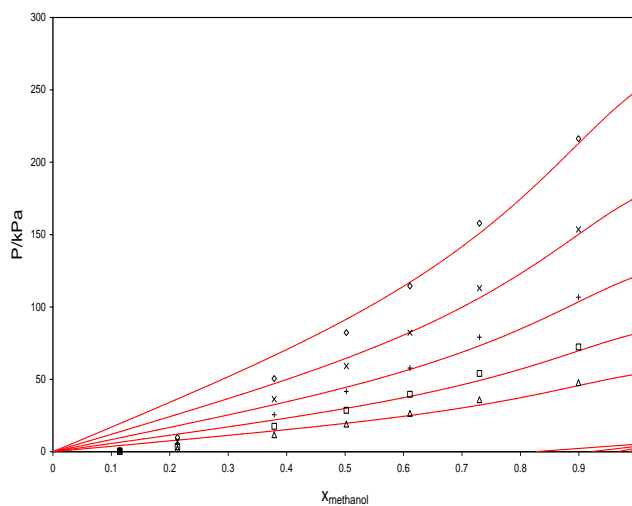


Figure III.6. Modélisation par PC-SAFT (—) du système méthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

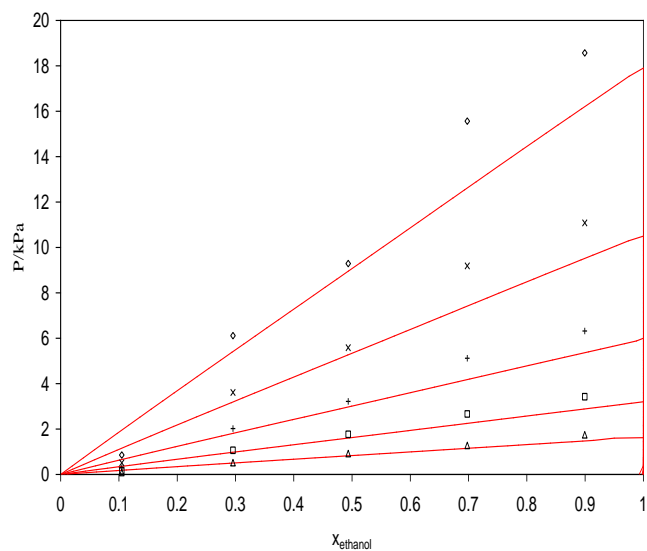


Figure III.7. Modélisation par PC-SAFT (—) du système ethanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

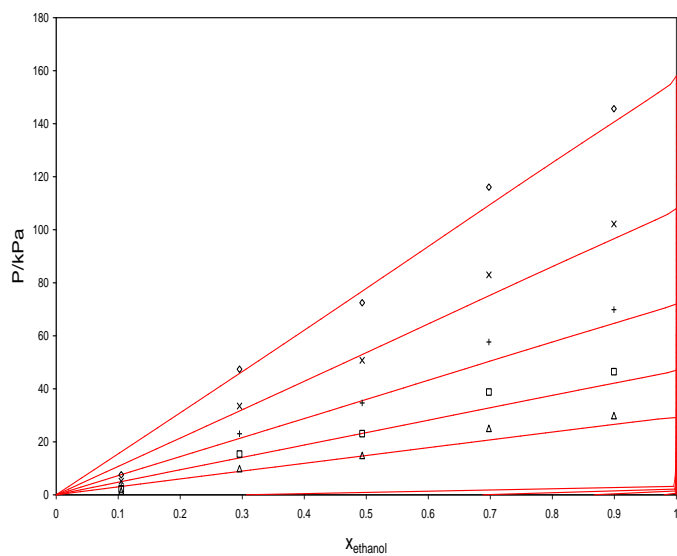


Figure III.8. Modélisation par PC-SAFT (—) du système ethanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

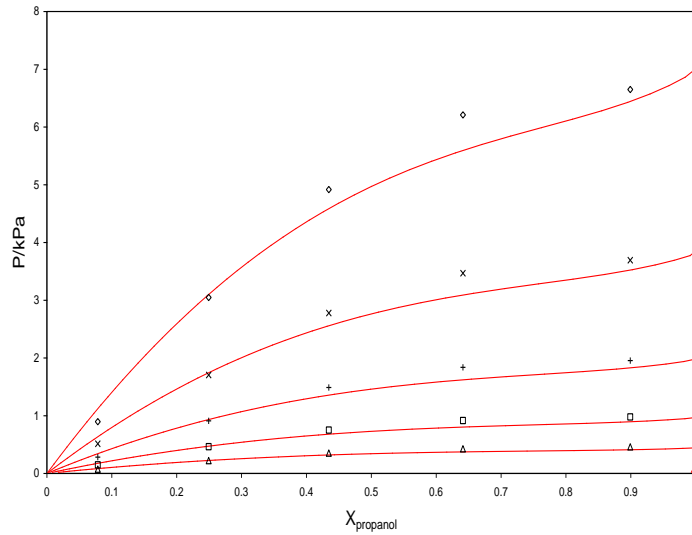


Figure III.9. Modélisation par PC-SAFT (—) du système 1-propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (x) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

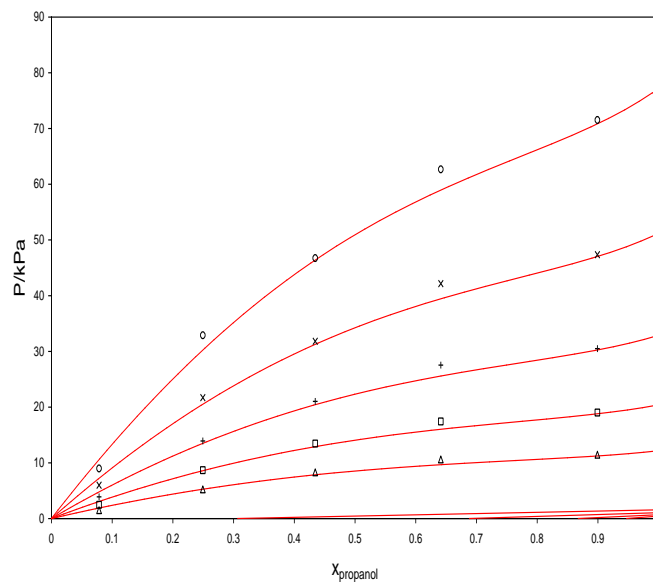


Figure III.10 Modélisation par PC-SAFT (—) du système 1-propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (x) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

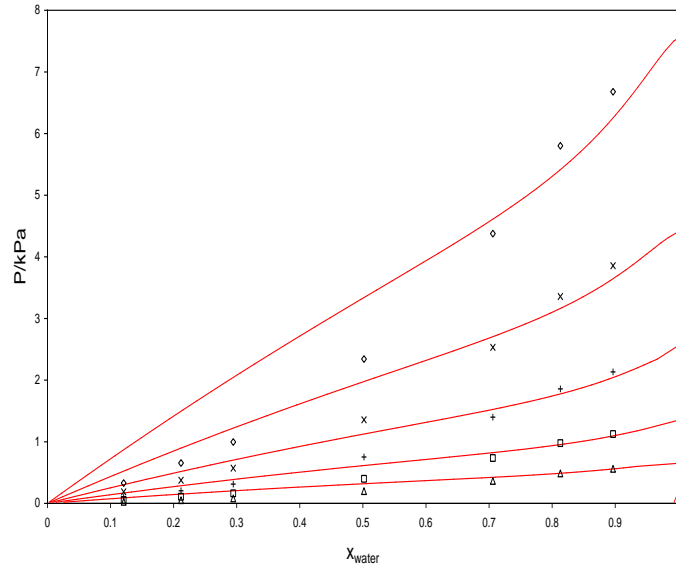


Figure III.11. Modélisation par PC-SAFT (—) du système eau (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

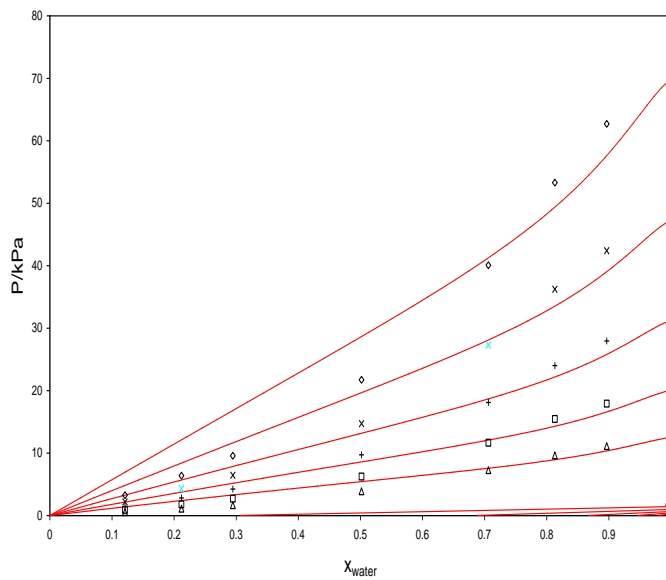


Figure III.12. Modélisation par PC-SAFT (—) du système eau (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

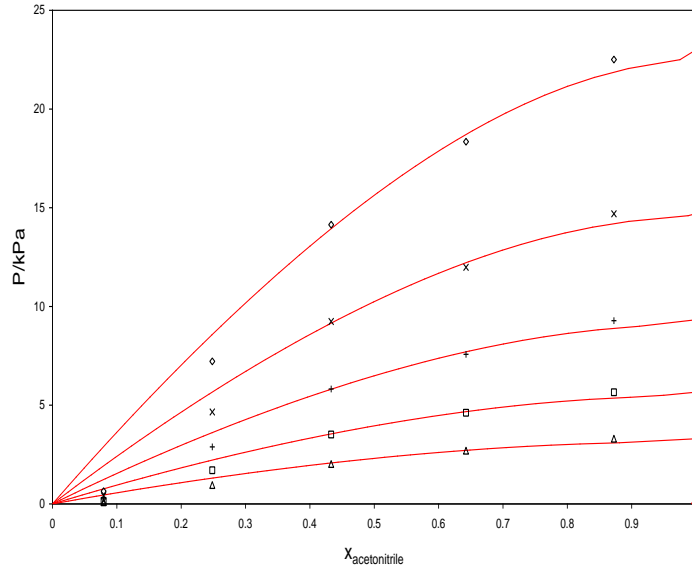


Figure III.13. Modélisation par PC-SAFT (—) du système acetonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

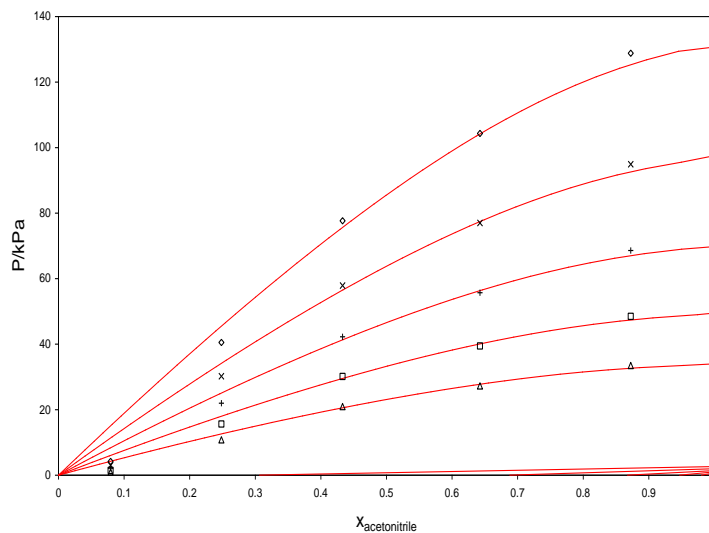


Figure III.14. Modélisation par PC-SAFT (—) du système acetonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

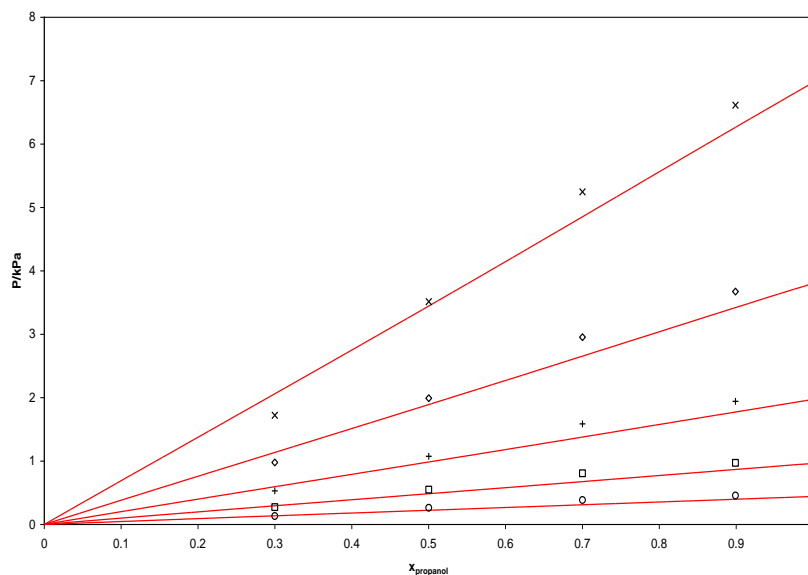


Figure III.15. Modélisation par PC-SAFT (—) du système 1-Propanol (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: T=273.15K (o), 283.15K (□), 293.15K (+), 303.15K (◇) and 313.15K (x); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

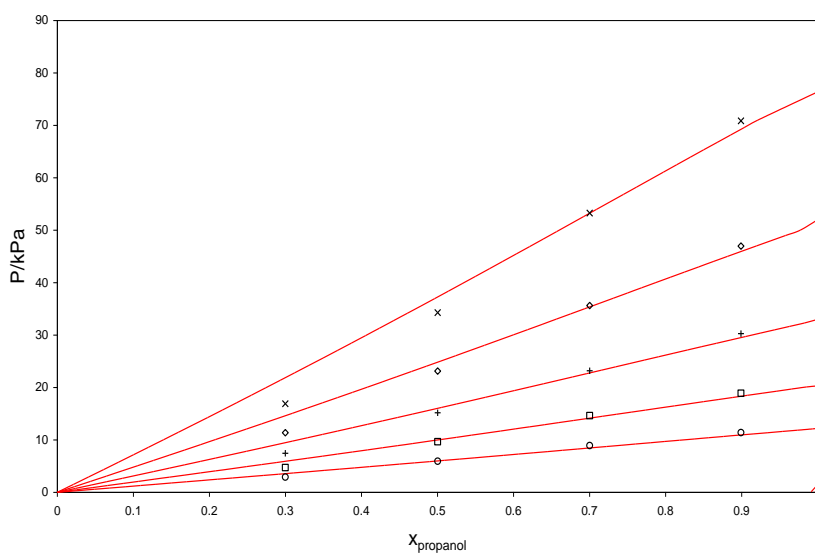


Figure III.16. Modélisation par PC-SAFT (—) du système 1-Propanol (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: T=323.15K (o), 333.15K (□), 343.15K (+), 353.15K (◇) and 363.15K (x); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

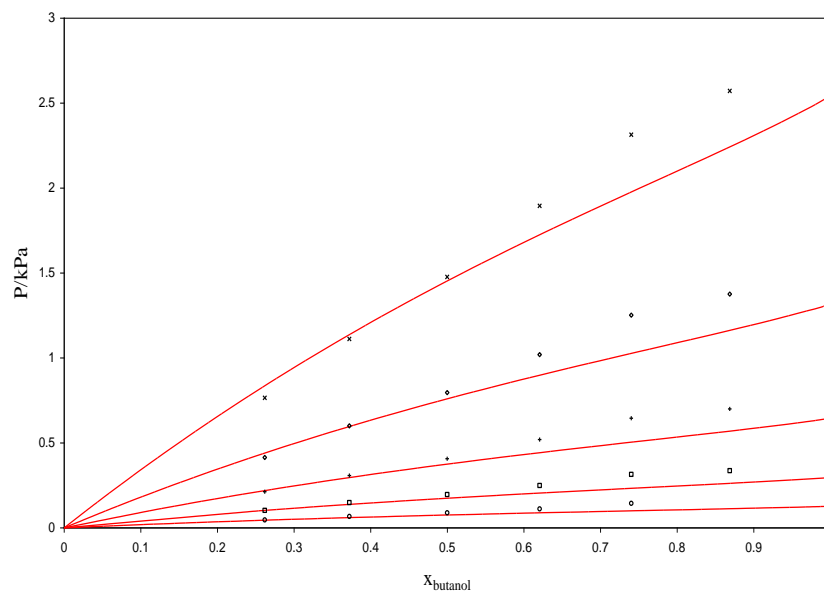


Figure III.17. Modélisation par PC-SAFT (—) du système 1-Butanol (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures : $T=273.15\text{K}$ (\circ), 283.15K (\square), 293.15K ($+$), 303.15K (\diamond) and 313.15K (\times); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

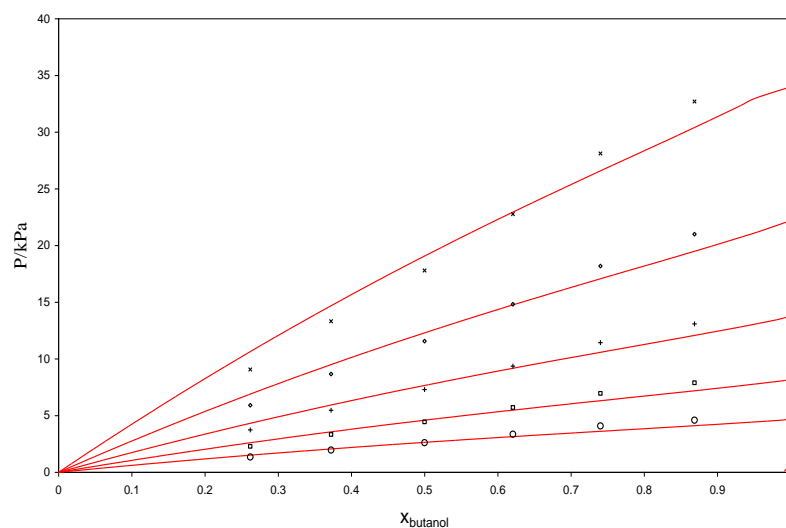


Figure III.18. Modélisation par PC-SAFT (—) du système 1-Butanol (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (\circ), 333.15K (\square), 343.15K ($+$), 353.15K (\diamond) and 363.15K (\times); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

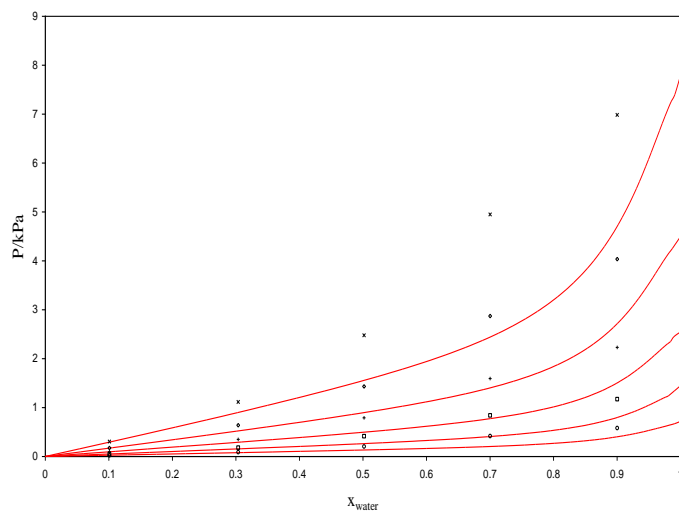


Figure III.19. Modélisation par PC-SAFT (—) du système Eau (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures : $T=273.15\text{K}$ (○), 283.15K (□), 293.15K (+), 303.15K (◇) and 313.15K (×); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

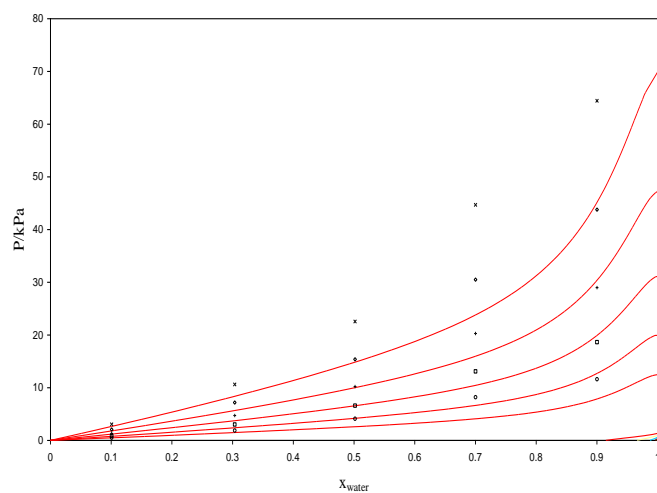


Figure III.20. Modélisation par PC-SAFT (—) du système Eau (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (○), 333.15K (□), 343.15K (+), 353.15K (◇) and 363.15K (×); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

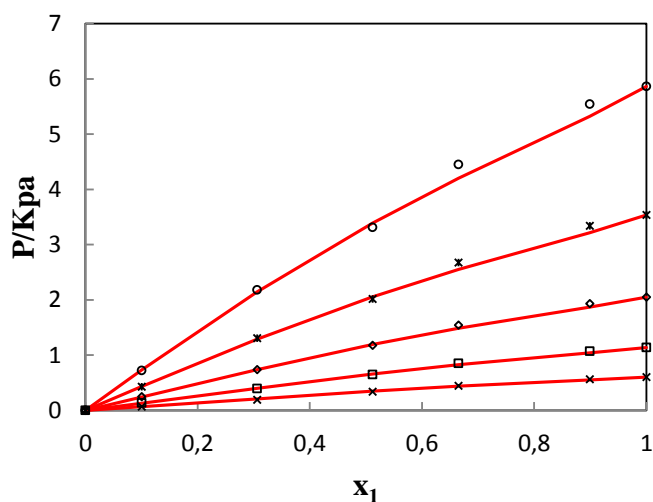


Figure III.21. Modélisation par NRTL (—) du système Pyridine (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{ K}$ (\times), 283.15 K (\square), 293.15 K (\diamond), 303.15 K ($*$) and 313.15 K (\circ); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

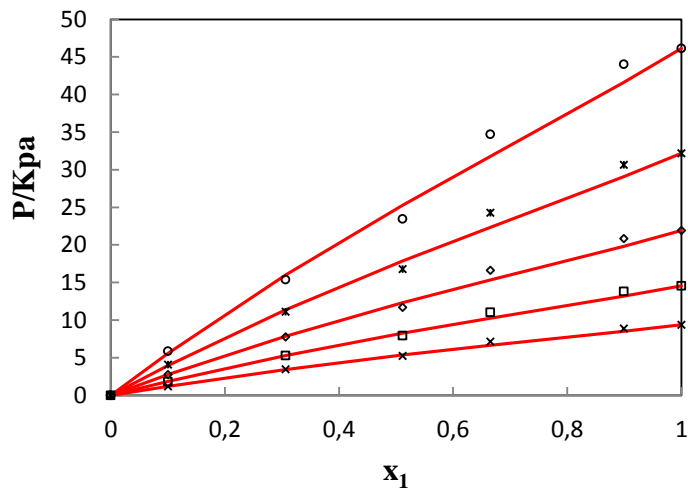


Figure III.22. Modélisation par NRTL (—) du système Pyridine (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T = 323.15\text{ K}$ (\times), 333.15 K (\square), 343.15 K (\diamond), 353.15 K ($*$) and 363.15 K (\circ); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

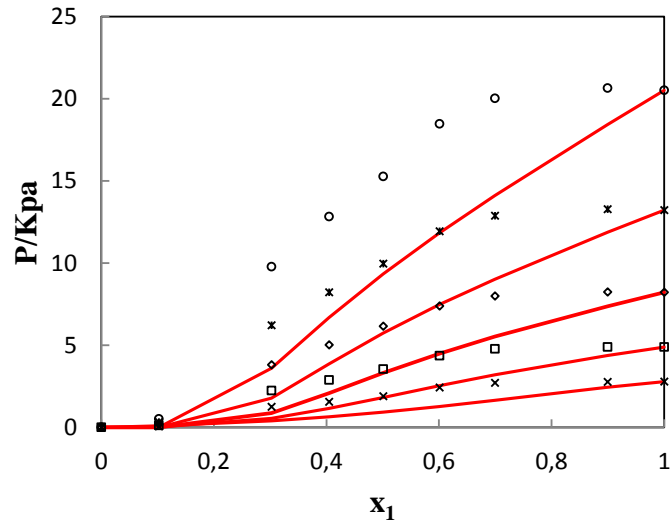


Figure III.23. Modélisation par NRTL (—) du système thiophene (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{ K}$ (\times), 283.15 K (\square), 293.15 K (\diamond), 303.15 K ($*$) and 313.15 K (\circ); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

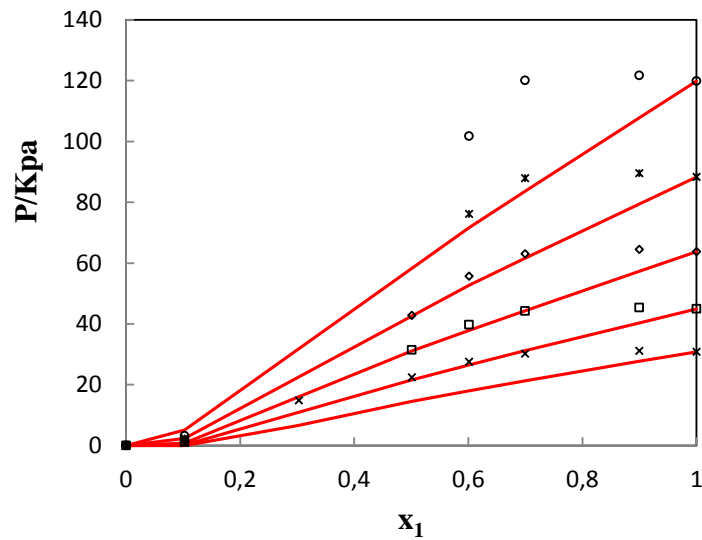


Figure III.24. Modélisation par NRTL (—) du système thiophene (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{ K}$ (\times), 333.15 K (\square), 343.15 K (\diamond), 353.15 K ($*$) and 363.15 K (\circ); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

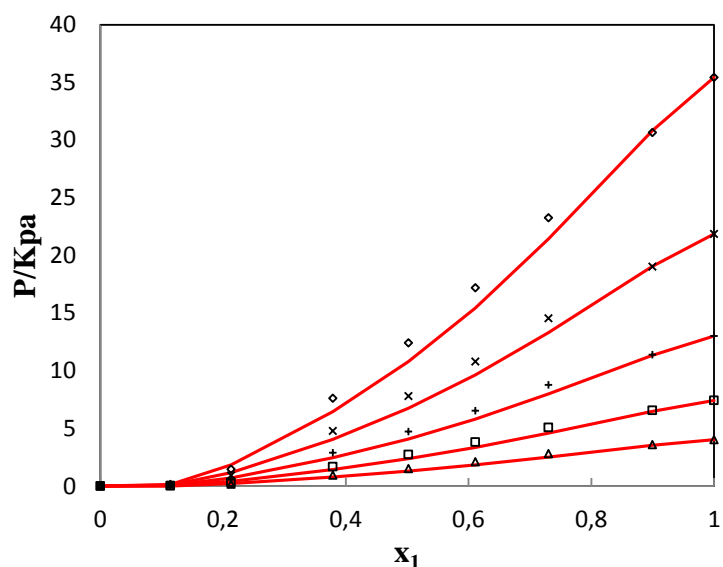


Figure III.25. Modélisation par NRTL (—) du système méthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}(\Delta)$, $283.15\text{K}(\square)$, $293.15\text{K}(+)$, $303.15\text{K}(\times)$ and $313.15\text{K}(\diamond)$; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

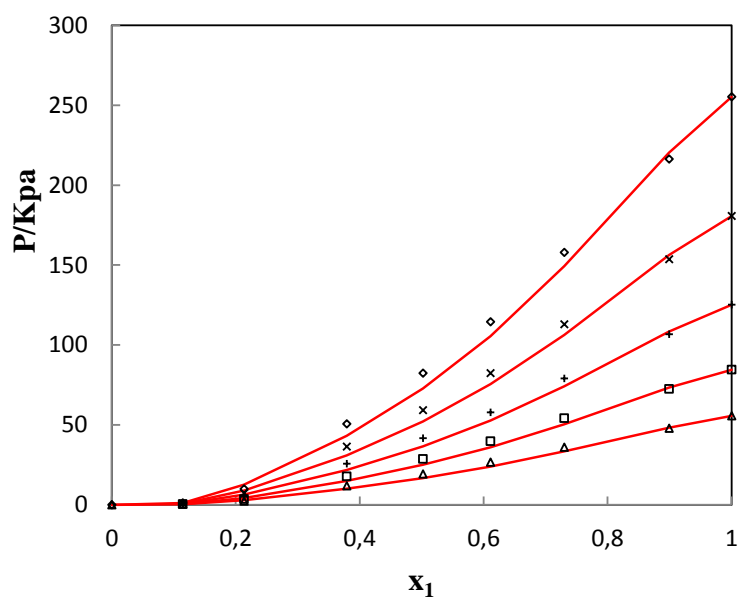


Figure III.26. Modélisation par NRTL (—) du système méthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}(\Delta)$, $333.15\text{K}(\square)$, $343.15\text{K}(+)$, $353.15\text{K}(\times)$ and $363.15\text{K}(\diamond)$; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

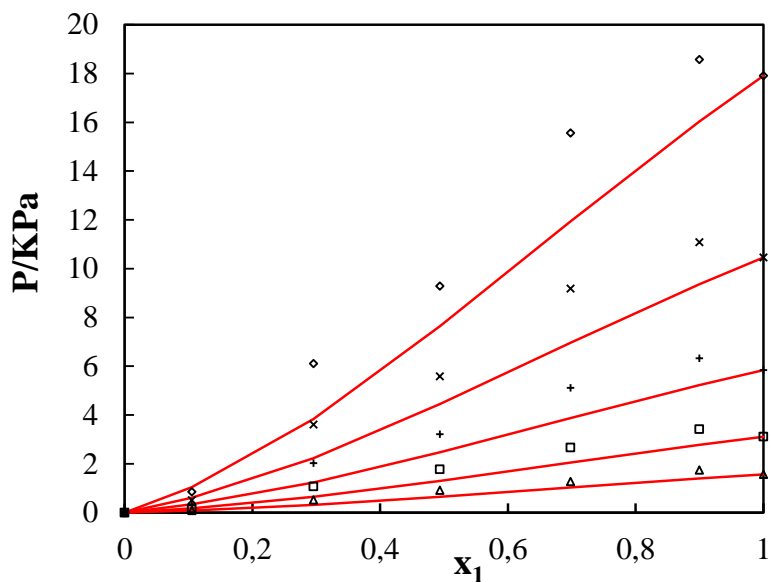


Figure III.27. Modélisation par NRTL (—) du système éthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}(\Delta)$, $283.15\text{K}(\square)$, $293.15\text{K}(+)$, $303.15\text{K}(\times)$ and $313.15\text{K}(\diamond)$; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

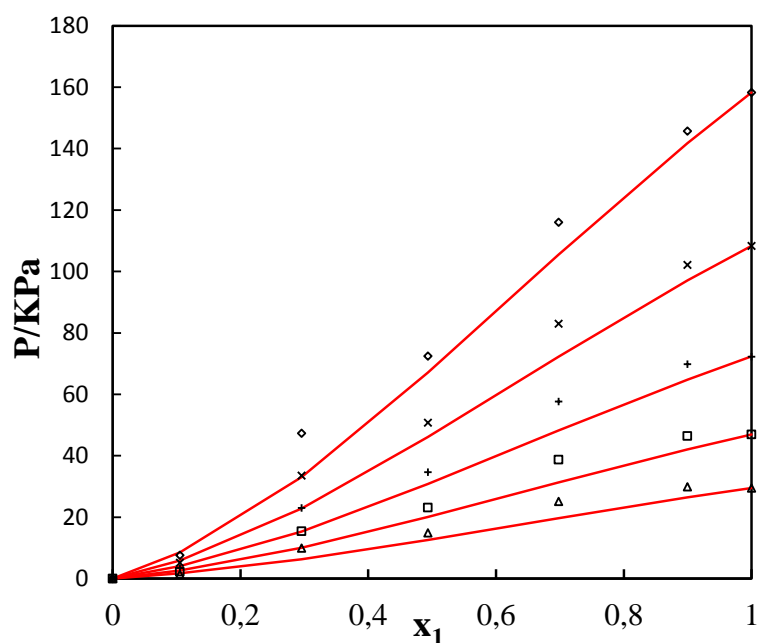


Figure III.28. Modélisation par NRTL (—) du système éthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}(\Delta)$, $333.15\text{K}(\square)$, $343.15\text{K}(+)$, $353.15\text{K}(\times)$ and $363.15\text{K}(\diamond)$; les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

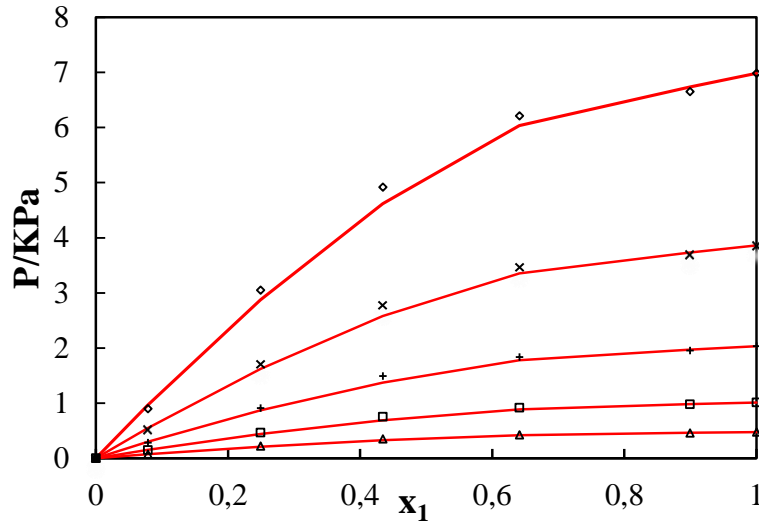


Figure III.29. Modélisation par NRTL (—) du système 1-propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures : $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

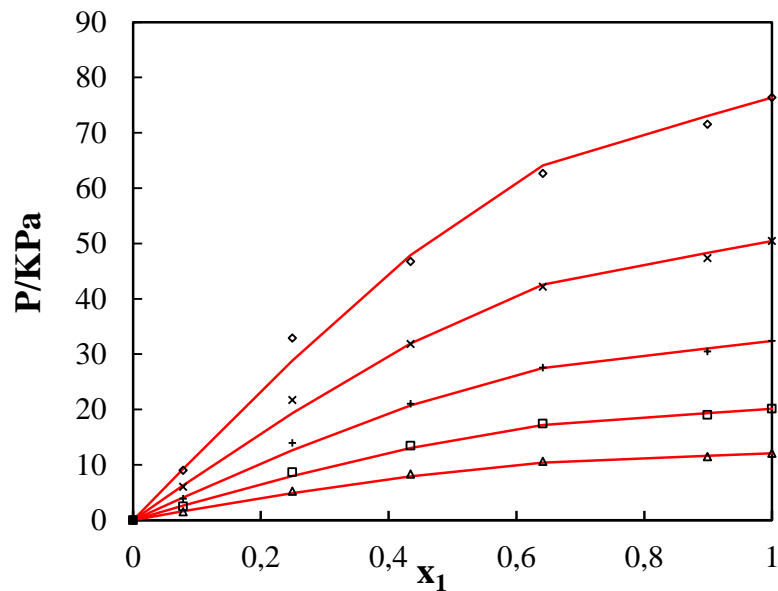


Figure III.30. Modélisation par NRTL (—) du système 1-propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

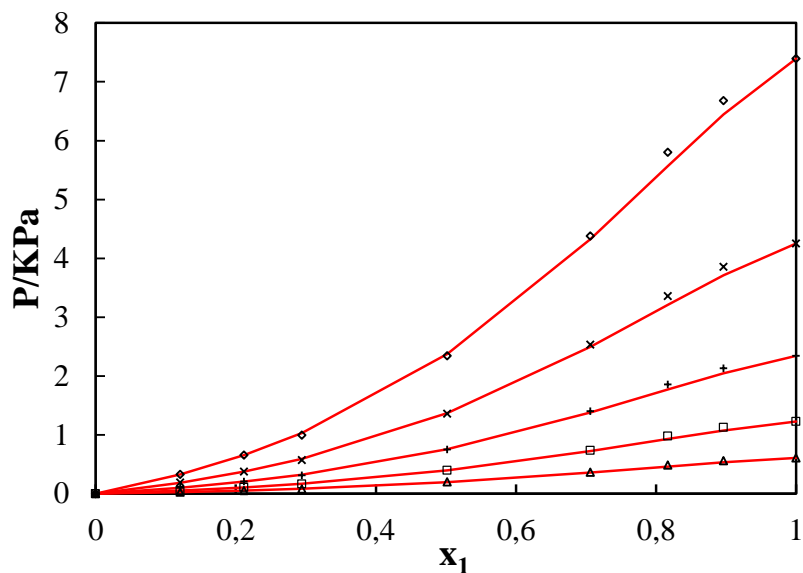


Figure III.31. Modélisation par NRTL (—) du système eau (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: T=273.15K (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

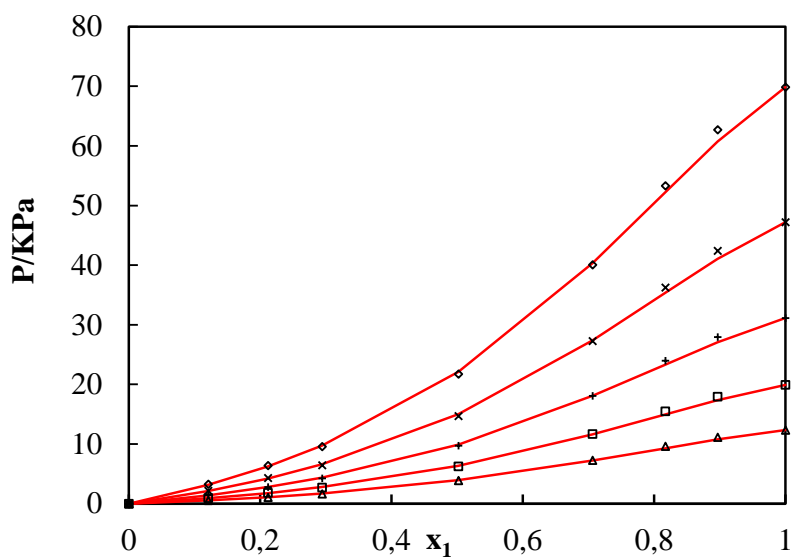


Figure III.32. Modélisation par NRTL (—) du système eau (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: T=323.15K (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

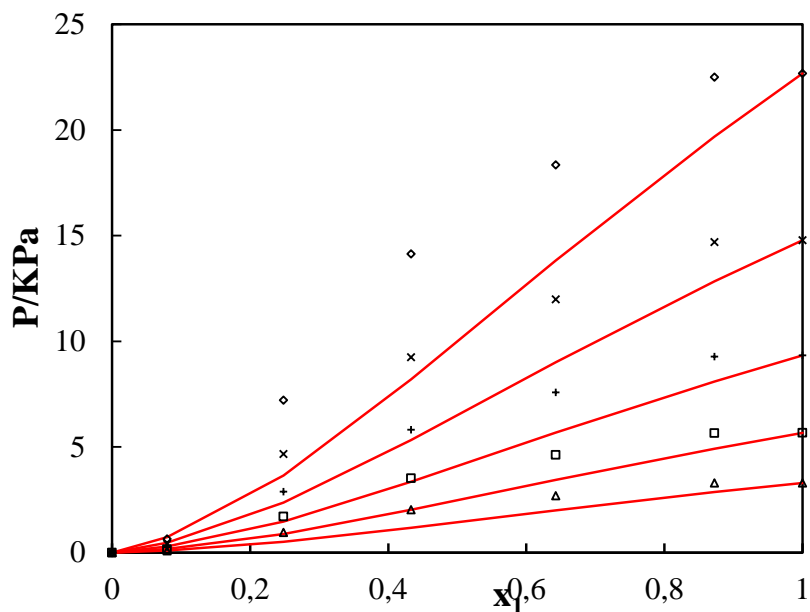


Figure III.33. Modélisation par NRTL (—) du système acetonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

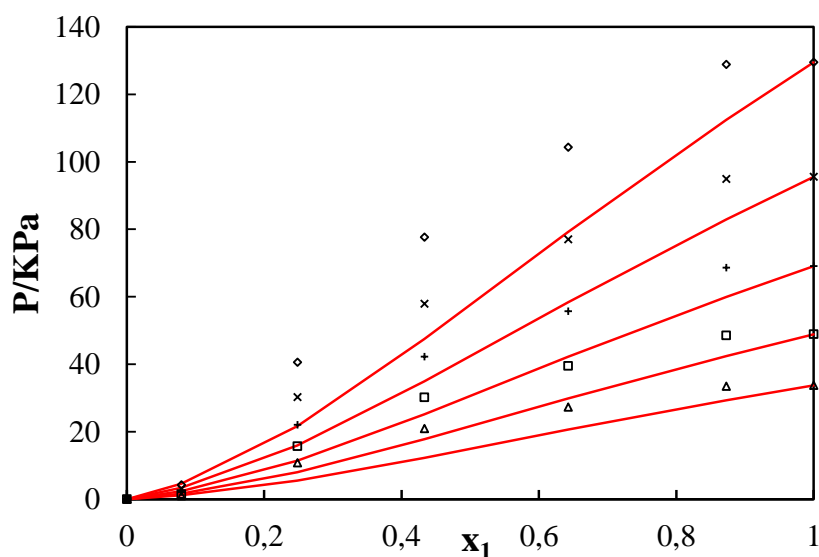


Figure III.34: Modélisation par NRTL (—) du système acetonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

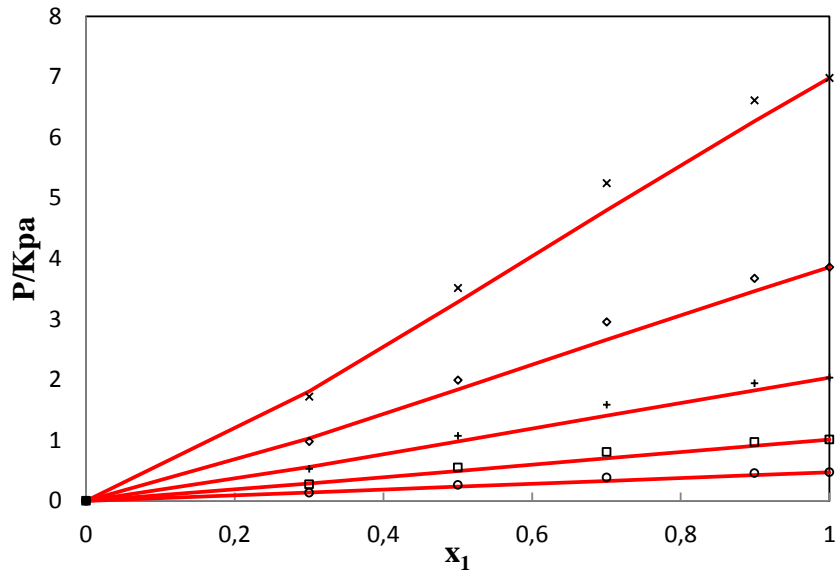


Figure III. 35. Modélisation par NRTL (—) du système 1-Propanol (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

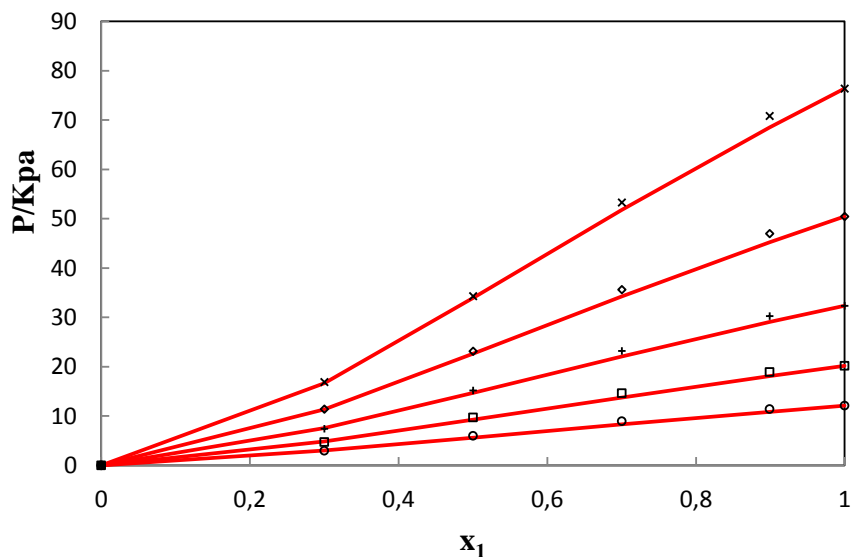


Figure III. 36. Modélisation par NRTL (—) du système 1-Propanol(1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

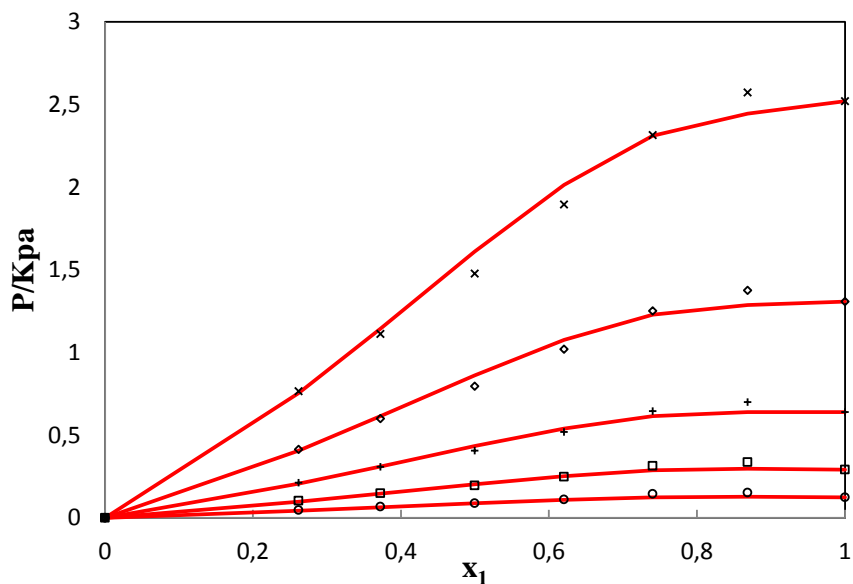


Figure III. 37. Modélisation par NRTL (—) du système 1-Butanol (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=273.15\text{K}$ (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

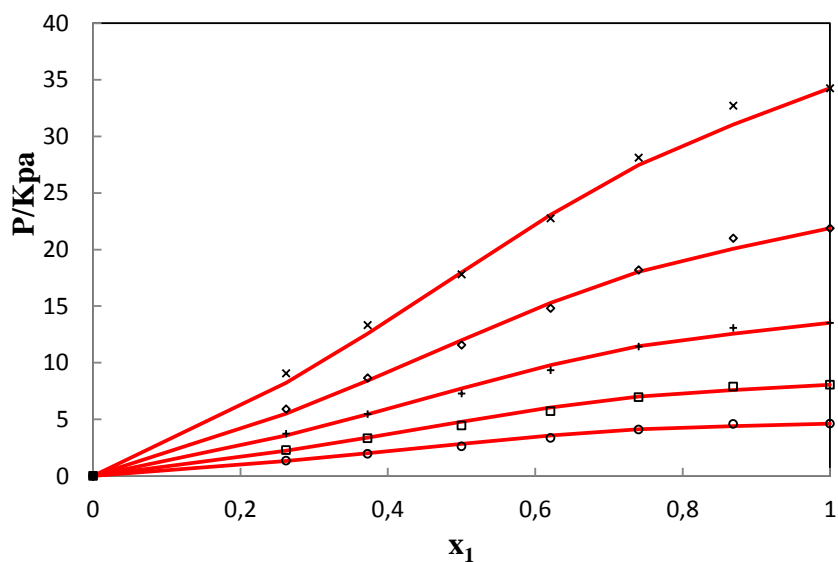


Figure III. 38. Modélisation par NRTL (—) du système 1-Butanol(1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: $T=323.15\text{K}$ (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

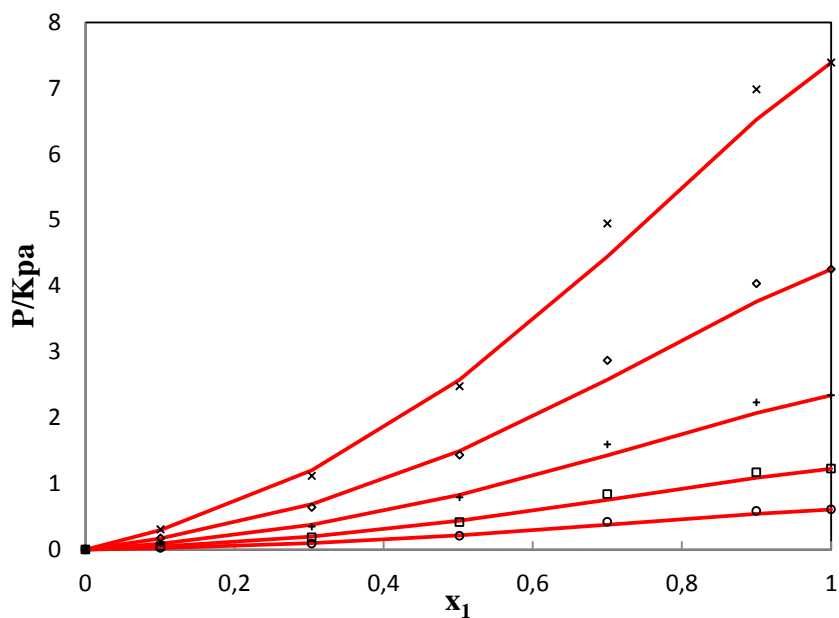


Figure III. 39. Modélisation par NRTL (—) du système Eau (1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: T=273.15K (Δ), 283.15K (\square), 293.15K (+), 303.15K (\times) and 313.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

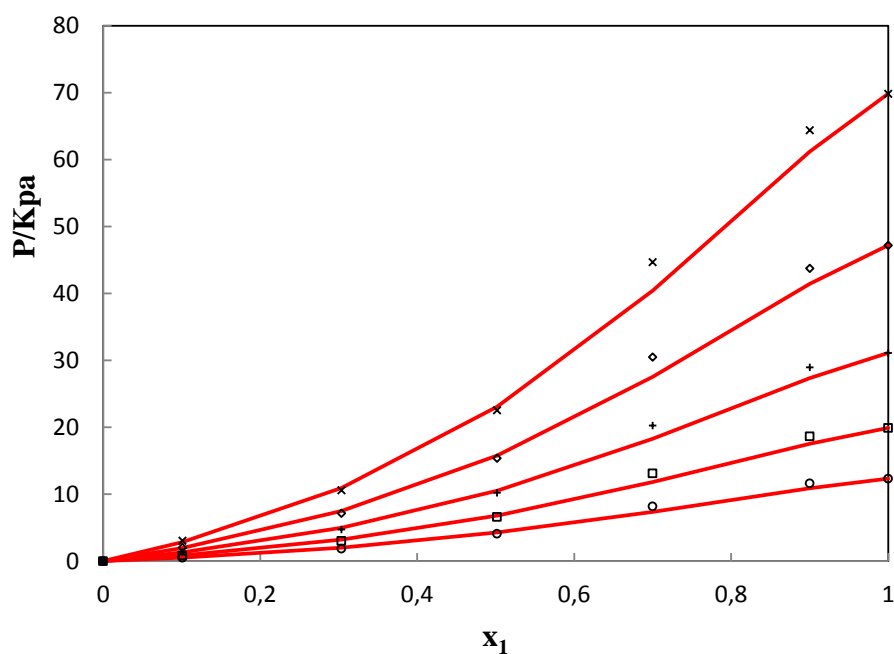


Figure III. 40. Modélisation par NRTL (—) du système Eau(1) + [BMIM][SCN] (2) à différentes températures: T=323.15K (Δ), 333.15K (\square), 343.15K (+), 353.15K (\times) and 363.15K (\diamond); les symboles représentent nos valeurs expérimentales.

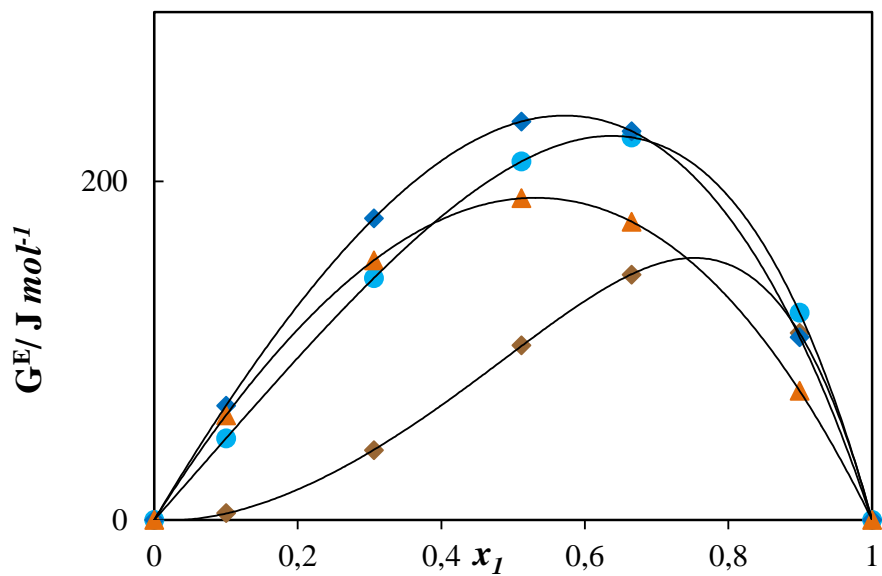


Figure III.41. G^E-x_1 pour le système pyridine (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

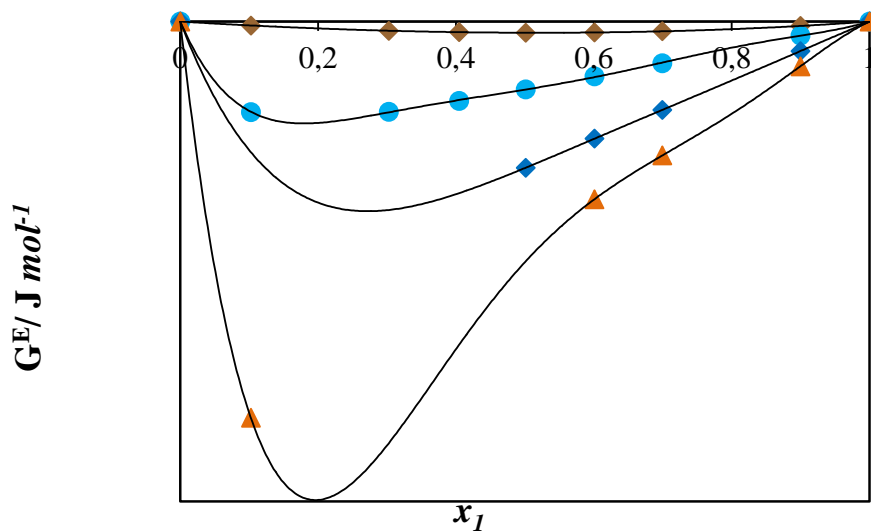


Figure III.42. G^E-x_1 pour le système thiophène (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

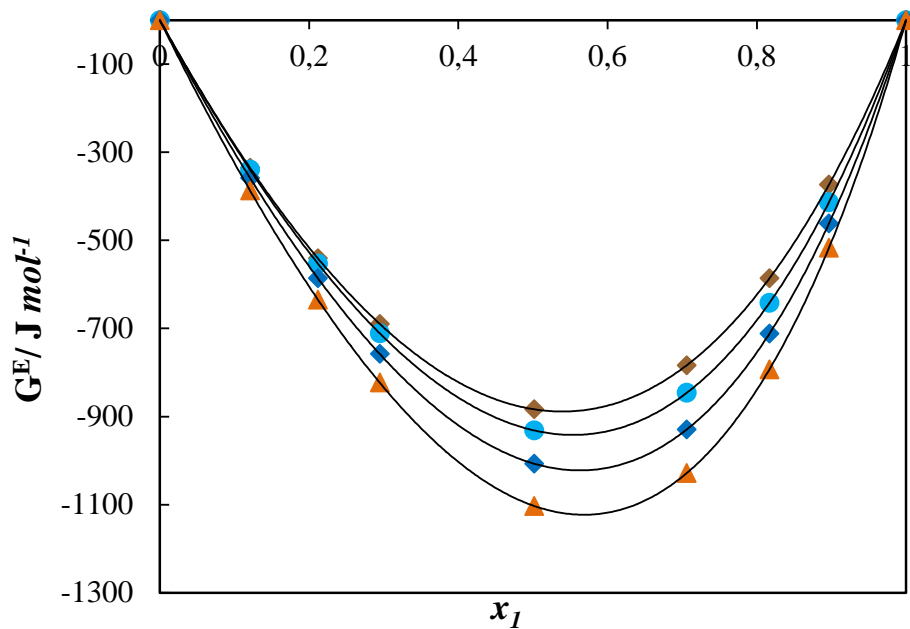


Figure III.43. G^E-x_1 pour le système Eau (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

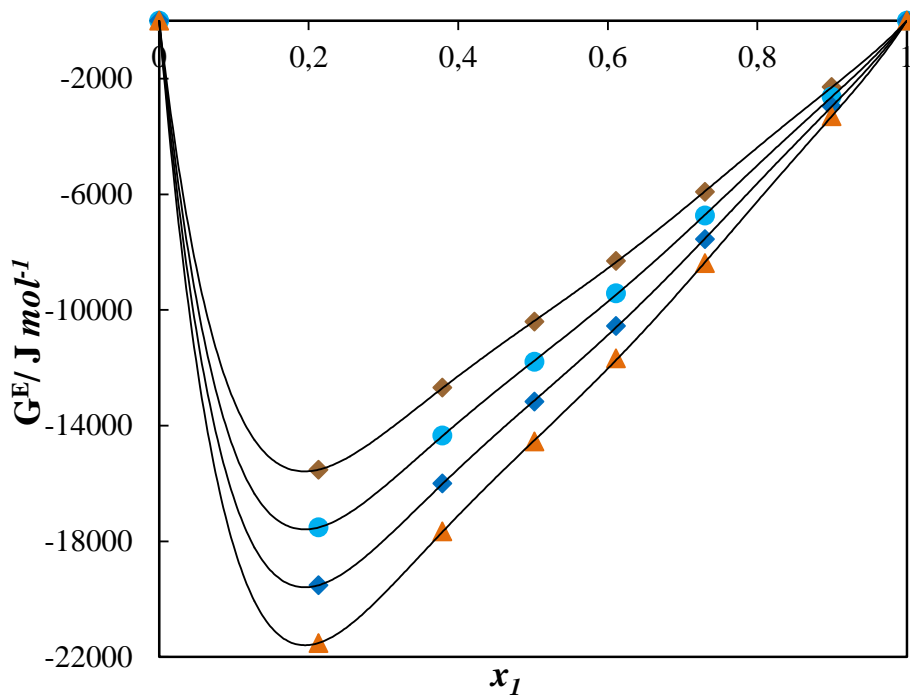


Figure III.44. G^E-x_1 pour le système Méthanol (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

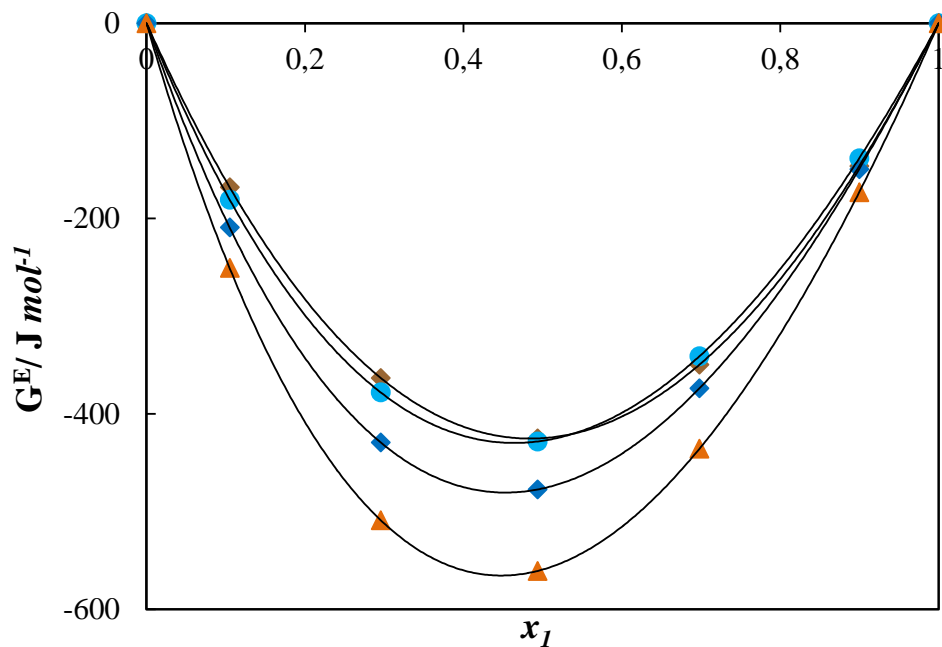


Figure III.45. G^E-x_1 pour le système Ethanol (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

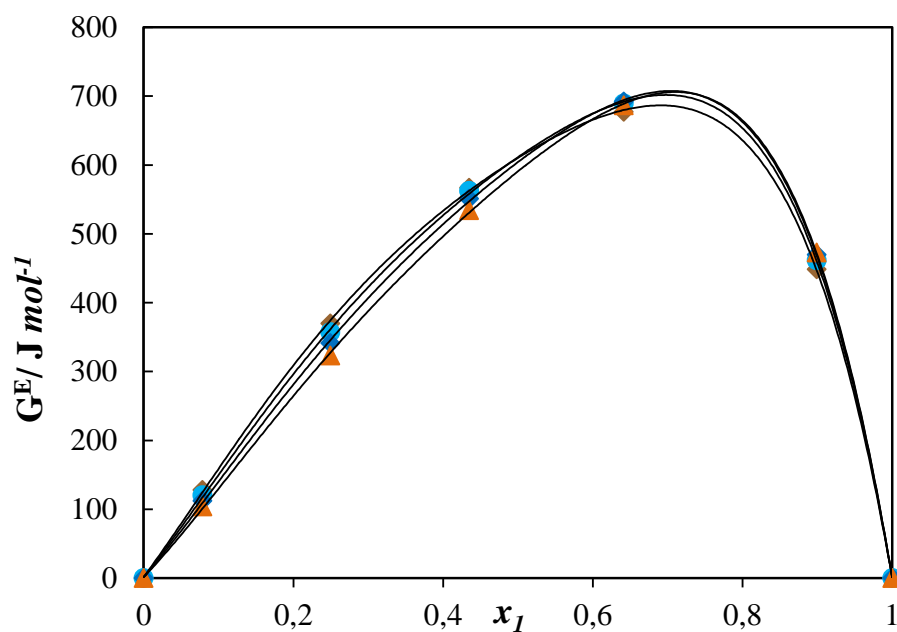


Figure III.46. G^E-x_1 pour le système 1-Propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

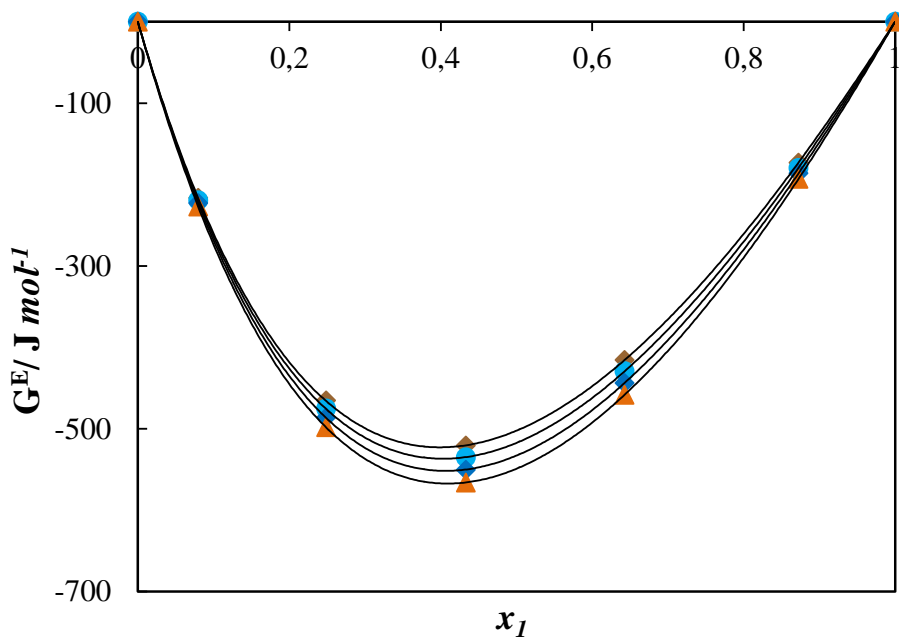


Figure III.47. G^E-x_1 pour le système Acétonitrile (1) + [EMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

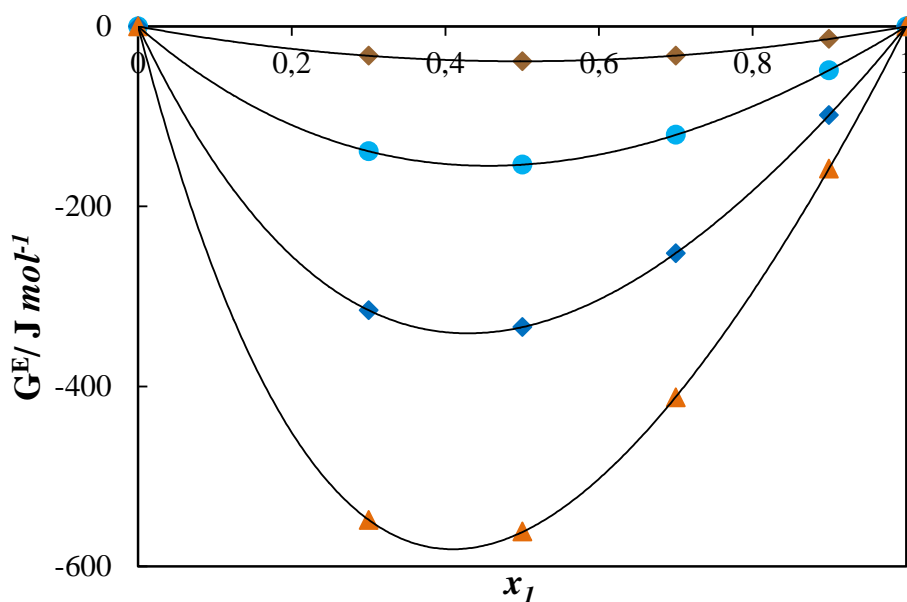


Figure III.48. G^E-x_1 pour le système 1-Propanol (1) + [BMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

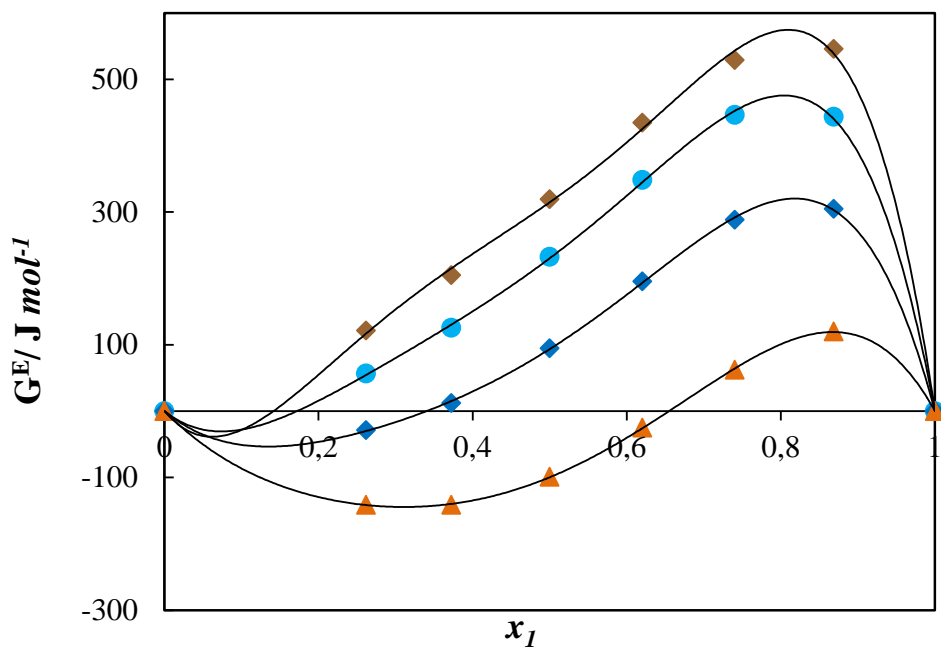


Figure III.49. G^E-x_1 pour le système 1-Butanol (1) + [BMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

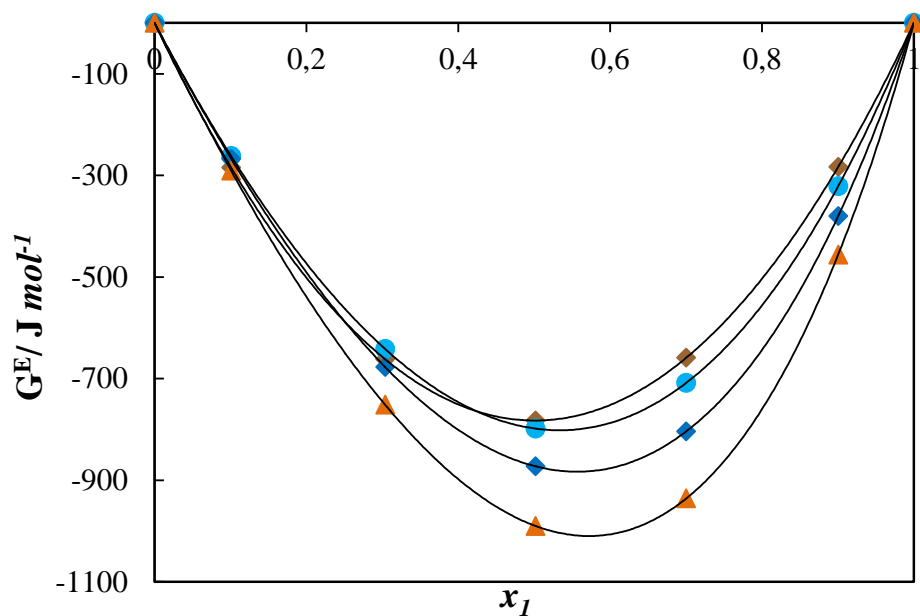


Figure III.50. G^E-x_1 pour le système Eau (1) + [BMIM][SCN] (2) aux quatre températures : 273.15 K ; 303.15 K ; 333.15 K ; 363.15 K.

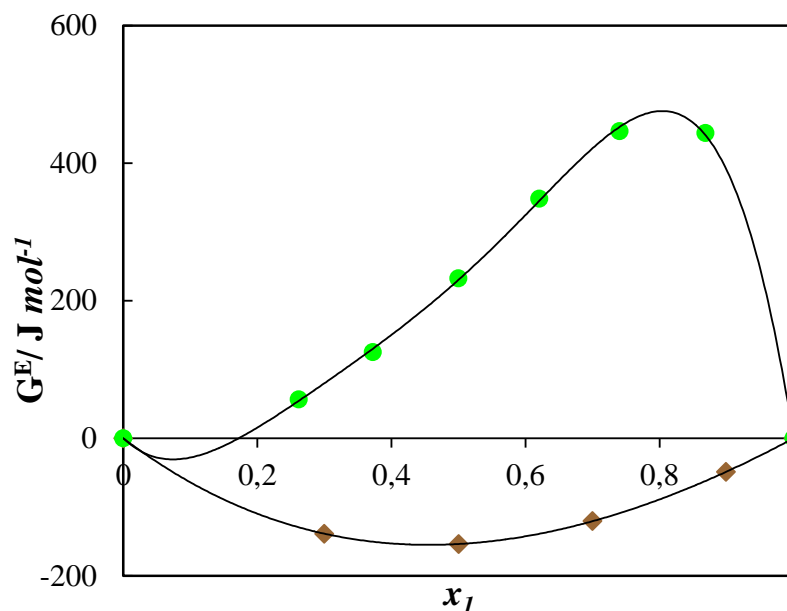


Figure III.51. Comparaison des G^E-x_1 pour les systèmes 1-Propanol (1) + [BMIM][SCN] (2), et 1-Butanol (1) + [BMIM][SCN] (2) la température $T = 303.15 \text{ K}$.

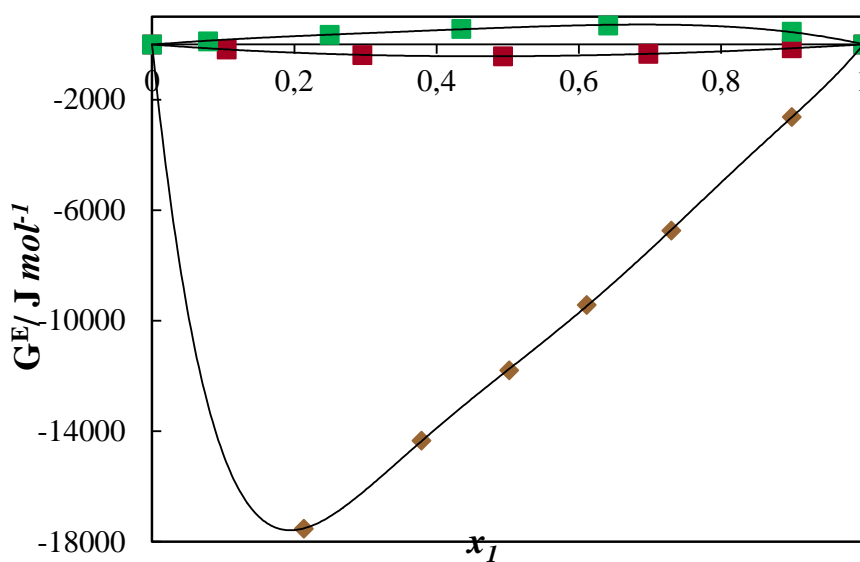


Figure III.52. Comparaison des G^E-x_1 pour les systèmes Méthanol (1) + [EMIM][SCN] (2), Ethanol (1) + [EMIM][SCN] (2), et 1-Propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) la température $T = 303.15 \text{ K}$.

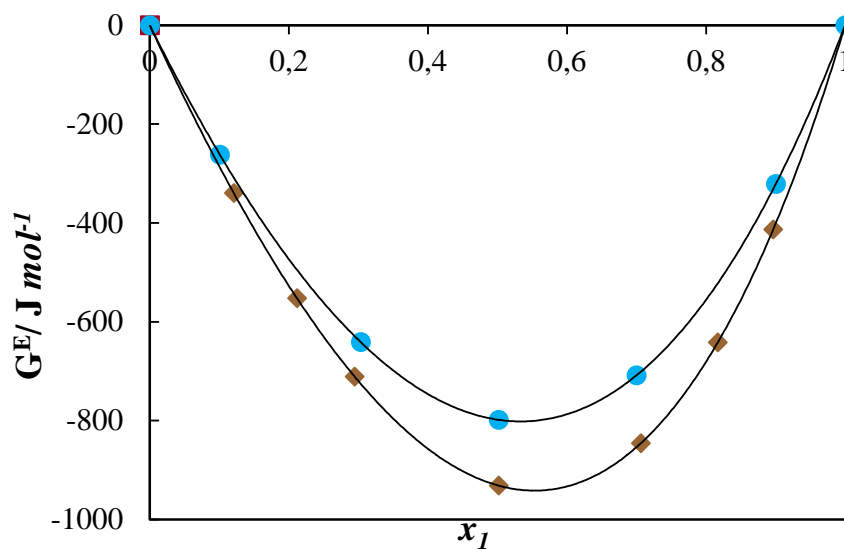


Figure III.53. Comparaison des G^E-x_1 pour les système Eau (1) + [EMIM][SCN] (2) et Eau (1) + [BMIM][SCN] (2) la température $T = 303.15$ K.

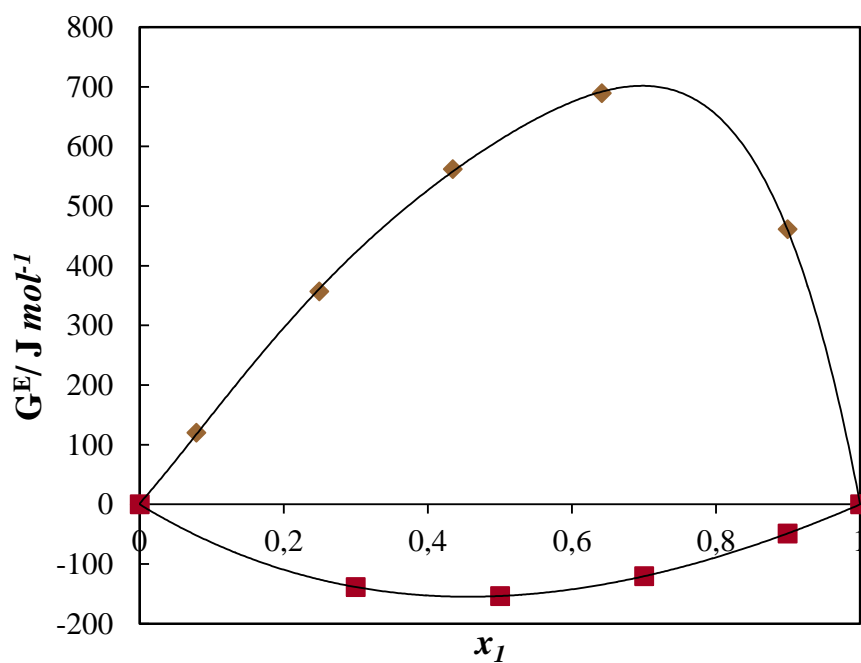


Figure III.54. Comparaison des G^E-x_1 pour les systèmes 1-Propanol (1) + [EMIM][SCN] (2) et 1-Propanol (1) + [BMIM][SCN] (2) la température $T = 303.15$ K.

Références bibliographiques

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

Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites. *Mol. Phys.* **1988**, 65, 1057.

Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1709.

Chen, Y. ; Mutelet, F. ; Jaubert, J.N. Modeling the Solubility of Carbon Dioxide in Imidazolium-Based Ionic Liquids with the PC-SAFT Equation of State. *J. Phys. Chem.* **2012**, B 116, 49, 14375–14388.

Domanska, U. ; Wlazlo, M. Effect of the cation and anion of the ionic liquid on desulfurization of model fuels. *Fuel.* **2014**, 134, 114-125.

Freire, M.G. ; Teles, A.R.R. ; Rocha, M.A.A. ; Schroder, B. ; Neves, C. ; Carvalho, P.J. ; Evtuguin, D.V. ; Santos, L. ; Coutinho, J.A.P. *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, 56, 4813–4822.

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.

Gross, J. ; Sadowski, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT equation of State to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 5510–5515.

Gross J. ; Spuhl O. ; Tumakaka F. ; Sadowski G. Modeling copolymer systems using the Perturbed-Chain SAFT equation of state. *Ind. Eng. Chem.* **2003**, 42, 1266–1274.

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.

Ijardar, S.P.; Malek, N.I. Experimental and theoretical excess molar properties of imidazolium based ionic liquids with molecular organic solvents 1-Hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate with cyclic ethers. *The journal of Chemical Thermodynamics*. **2014**, 71, 236-248.

Kato, R.; Gmehling, J. Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria of binary systems containing the ionic liquids [EMIM][(CF₃SO₂)₂N], [BMIM][(CF₃SO₂)₂N], [MMIM][(CH₃)₂PO₄] and oxygenated organic compounds respectively water. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 231, 38-43.

Liebert, V.; Nebig, S.; Gmehling, J. Experimental and predicted phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*. **2008**, 268, 14-20.

Renon, H.; Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.* **1968**, 14, 135-144.

Revelli, A. L, Etude Thermodynamique des Liquides Ioniques: Applications à la protection de l'Environnement'. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. *Inst. Nat. Polytech, Lorraine*. **2010**

Van Niekerk, D.; Castro-Marciano, F.; Colina, C.M. ; Mathews, J.P. *Energy Fuels* .**2011**, 25, 2559–2564.

Vidal, J. Thermodynamique, Application Au Génie Chimique et à L'industrie Pétrolière, Edition Technip. **1997**

Von Solms, N. ; Michelsen, M . L. ; Kontogeorgis G. M. Computational and physical performance of a modified pc-saft equation of state for highly asymmetric and associating mixtures. *Ind. Eng. Chem.* **2003**, 42, 1098–1105.

Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *J. Stat. Phys.* **1984**, 35, 19.

Wertheim, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *J. Stat. Phys.* **1986**, 42,477

Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37,2917–2928.

Zuniga-Morena, A. ; Galicia-Luna, L.A. ;Betancourt-Cardenas, F.F. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 236, 193–204.

Conclusion

Générale

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été réalisés dans le cadre d'une thèse en codirection entre le Laboratoire Matériaux et Interfaces de l'Université Claude Bernard-Lyon 1 (France), et le Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Ils concernent l'investigation expérimentale et la modélisation des équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires contenant les liquides ioniques.

Le but de ce travail est double. D'une part, il contribue à enrichir la littérature en données expérimentales originales nécessaires pour l'industrie chimique et la recherche scientifique, et d'autre part, la validation des modèles et équations d'état pour la représentation des propriétés thermodynamiques des systèmes contenant les liquides ioniques.

Dans un premier temps, les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des dix systèmes binaires suivants : Thiophène + [EMIM][SCN], Pyridine + [EMIM][SCN], Eau + [EMIM][SCN], Méthanol + [EMIM][SCN], Ethanol + [EMIM][SCN], 1-Propanol + [EMIM][SCN], Acétonitrile + [EMIM][SCN], Eau + [BMIM][SCN], 1-Propanol + [BMIM][SCN], et 1-Butanol + [BMIM][SCN], ont été déterminés expérimentalement. Cette étude a été effectuée à l'aide d'un appareil statique. Les diagrammes isothermes $P-x(y)$ obtenus ont permis de révéler les différents comportements de ces systèmes et de mettre en évidence les interactions présentes entre les molécules des mélanges binaires.

Par ailleurs, les données expérimentales obtenues ont été utilisées afin d'estimer les paramètres d'interaction du modèle de coefficient d'activité NRTL et de l'équation d'état PC-SAFT. L'application de ces modèle/équation a permis de représenter les diagrammes $P-x(y)$ pour les systèmes binaires étudiés malgré leur complexité en termes de structures et interactions. Les enthalpies libres d'excès ont, également été déduites, et leurs valeurs/grandeurs discutées.

Ces travaux de recherche ont fait l'objet de trois publications internationales (dont une parue) et de plusieurs communications. Ils seront complétés, à l'avenir, par la détermination des propriétés calorimétriques (enthalpies d'excès de mélange,

capacités calorifiques, ...), et thermophysiques (densités, volumes d'excès, coefficients de compressibilité, ...) afin d'enrichir les banques de données relatives à ces systèmes.

Un autre axe sera également à l'étude : Il concernera la détermination des isothermes de solubilité du CO₂ dans les mélanges aqueux contenant les liquides ioniques.

Annexes

Annexe 1

Tableau (A1.1). Tensions de vapeur expérimentales du *Thiophène* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$P/P (\%)$
1.84	274.99	23.283	3.104	0.47
11.81	284.96	40.173	5.356	-0.43
21.79	294.94	66.347	8.846	-1.11
31.75	304.90	107.968	14.394	0.86
41.75	314.90	166.511	22.200	0.87
51.81	324.96	246.625	32.881	-0.21
51.81	324.96	246.664	32.886	0.20
61.96	335.11	360.865	48.111	0.06
71.98	345.13	509.257	67.895	-0.2
71.98	345.13	509.084	67.872	-0.23
81.99	355.14	705.546	94.065	0.05
81.99	355.14	705.546	94.065	0.05
92.01	365.16	955.311	127.364	0.06
 Ecart moyen 				0.37

Tableau (A1.2). Tensions de vapeur expérimentales de la *Pyridine* et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mm Hg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
-8.11	265.04	2.569	0.343	0.10
1.84	274.99	5.077	0.676	-0.11
11.81	284.96	9.543	1.272	0.26
21.77	294.92	16.958	2.261	-0.10
31.75	304.90	29.017	3.869	-0.11
41.79	314.94	47.760	6.368	-0.42
51.74	324.89	75.317	10.041	-1.07
61.94	335.09	120.091	16.011	1.40
71.98	345.13	179.501	23.932	0.98
81.99	355.14	259.079	34.541	-0.24
92.03	365.18	368.831	49.173	-0.64
 Ecart moyen 				0.49

Tableau (A1.3). Tensions de vapeur expérimentales de l'eau et écarts par rapport aux valeurs calculées par l'équation d'Antoine.

$t_{\text{exp}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{exp}} / \text{K}$	$P_{\text{exp}} / \text{mmHg}$	$P_{\text{exp}} / \text{kPa}$	$\delta P/P (\%)$
-0.26	272.89	4.491	0.599	0.26
-0.26	272.89	4.491	0.599	0.26
-0.20	272.95	4.511	0.601	0.31
9.87	283.02	9.061	1.208	-0.73
9.87	283.02	9.127	1.217	-0.01
9.87	283.02	9.121	1.216	-0.06
19.89	293.04	17.435	2.324	-0.12
19.89	293.04	17.446	2.326	-0.12
29.94	303.09	31.686	4.225	-0.34
29.94	303.09	31.711	4.228	-0.27
29.94	303.09	31.714	4.228	-0.26
39.94	313.09	55.303	7.373	0.93
39.94	313.09	55.319	7.375	0.12
49.97	323.12	92.621	12.348	0.17
49.97	323.12	92.620	12.348	0.17
59.96	333.11	149.679	19.955	0.40
59.96	333.11	149.646	19.951	0.38
70.03	342.18	234.321	31.240	0.26
80.07	353.22	355.851	47.442	0.17
80.07	353.22	355.942	47.455	0.19
90.17	363.32	525.893	70.113	-0.31
90.17	363.32	526.151	70.148	-0.26
90.17	363.32	525.668	70.083	-0.35
 Ecart moyen 				0.24

Annexe2

Tableau (A2.1). Equilibre liquide-vapeur de Thiophène (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P(Pa)	x_1	P(Pa)
<i>T = 273.15 K</i>			
0.1017	462.3	0.6009	2430
0.1847	827.7	0.6991	2717
0.3026	1244	0.8995	2770
0.4044	1548	1.0000	2778
0.5009	1888.9		
<i>T = 283.15 K</i>			
0.1017	836.1	0.6009	4362
0.1847	1493	0.6991	4769
0.3026	2233	0.8995	4893
0.4044	2884	1.0000	4893
0.5009	3551		
<i>T = 293.15 K</i>			
0.1017	1438	0.6009	7397
0.1847	2561	0.6991	7997
0.3026	3811	0.8995	8236
0.4044	5013	1.0000	8217
0.5009	6151		
<i>T = 303.15 K</i>			
0.1017	2366	0.6009	11940.
0.1847	4206	0.6991	12880
0.3026	6223	0.8995	13290
0.4044	8221	1.0000	13230

0.5009	9963		
<i>T = 313.15 K</i>			
0.1017	3744	0.6009	18470
0.1847	6644	0.6991	20030
0.3026	9775	0.8995	20660
0.4044	12830	1.0000	20520
0.5009	15270		
<i>T = 323.15 K</i>			
0.1017	5724	0.6009	27530
0.1847	10140	0.6991	30180
0.3026	14830	0.8995	31060
0.4044	-	1.0000	30800
0.5009	22340		
<i>T = 333.15 K</i>			
0.1017	8484	0.6009	39730
0.1847	15010	0.6991	44180
0.3026	-	0.8995	45350
0.4044	-	1.0000	44880
0.5009	31430		
<i>T = 343.15 K</i>			
0.1017	12230	0.6009	55700
0.1847	21630	0.6991	63040
0.3026	-	0.8995	64490
0.4044	-	1.0000	63710
0.5009	42760		
<i>T = 353.15 K</i>			
0.1017	17210	0.6009	76110

0.1847	30390	0.6991	87910
0.3026	-	0.8995	89540
0.4044	-	1.0000	88330
0.5009	-		

T = 363.15 K

0.1017	23670	0.6009	101700
0.1847	41770	0.6991	120100
0.3026	-	0.8995	121700
0.4044	-	1.0000	119900
0.5009	-		

Tableau (A2.2). Equilibre liquide-vapeur de la Pyridine (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P(Pa)	x_1	P(Pa)
<i>T = 273.15 K</i>			
0.1008	79	0.6652	440.5
0.1831	146.1	0.8993	563.7
0.3061	191.6	1.0000	599.3
0.5116	335.6		
<i>T = 283.15 K</i>			
0.1008	153.2	0.6652	846.6
0.1831	276.6	0.8993	1070
0.3061	390.9	1.0000	1136
0.5116	646.8		
<i>T = 293.15 K</i>			
0.1008	281.2	0.6652	1541
0.1831	500.6	0.8993	1931
0.3061	737.6	1.0000	2049

0.5116	1173		
	<i>T = 303.15 K</i>		
0.1008	495	0.6652	2675
0.1831	870	0.8993	3336
0.3061	1303	1.0000	3535
0.5116	2017		
	<i>T = 313.15 K</i>		
0.1008	834	0.6652	4450
0.1831	1458	0.8993	5541
0.3061	2176	1.0000	5863
0.5116	3312		
	<i>T = 323.15 K</i>		
0.1008	1355	0.6652	7130.3
0.1831	2365	0.8993	8885
0.3061	3464	1.0000	9383
0.5116	5223		
	<i>T = 333.15 K</i>		
0.1008	2130	0.6652	11050

0.1831	3722	0.8993	13800
--------	------	--------	-------

0.3061	5288	1.0000	14550
--------	------	--------	-------

0.5116	7948		
--------	------	--	--

T = 343.15 K

0.1008	3248	0.6652	16610
--------	------	--------	-------

0.1831	5700	0.8993	20840
--------	------	--------	-------

0.3061	7784	1.0000	21920
--------	------	--------	-------

0.5116	11720		
--------	-------	--	--

T = 353.15 K

0.1008	4822	0.6652	24300
--------	------	--------	-------

0.1831	8516	0.8993	30650
--------	------	--------	-------

0.3061	11100	1.0000	32170
--------	-------	--------	-------

0.5116	16790		
--------	-------	--	--

T = 363.15 K

0.1008	6985	0.6652	34690
--------	------	--------	-------

0.1831	12440	0.8993	44040
--------	-------	--------	-------

0.3061	15390	1.0000	46130
--------	-------	--------	-------

0.5116	23470		
--------	-------	--	--

Tableau (A2.3). Equilibre liquide-vapeur de l'Eau (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes température

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T = 273.15 \text{ K}$			
0.1209	25.8	0.7061	364.4
0.2118	52.5	0.8169	486.3
0.2946	80.5	0.8966	561
0.5018	199.6	1.0000	608.6
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.1209	52.8	0.7061	734.8
0.2118	106.6	0.8169	977.7
0.2946	163.2	0.8966	1124
0.5018	398.2	1.0000	1227.9
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1209	102.1	0.7061	1398.6
0.2118	204.7	0.8169	1857.2
0.2946	312.8	0.8966	2132.6
0.5018	752.7	1.0000	2342.7
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.1209	187.6	0.7061	2530.4
0.2118	374.3	0.8169	3356
0.2946	570.6	0.8966	3855.8
0.5018	1356.1	1.0000	4253.8
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.1209	329.6	0.7061	4376.3
0.2118	654.8	0.8169	5801
0.2946	995.5	0.8966	6677.8

0.5018	2341.3	1.0000	7391.4
<i>T = 323.15 K</i>			
0.1209	556.5	0.7061	7271.6
0.2118	1101.1	0.8169	9638.3
0.2946	1669.5	0.8966	11128.6
0.5018	3890.7	1.0000	12348
<i>T = 333.15 K</i>			
0.1209	906.4	0.7061	11657
0.2118	1787.2	0.8169	15456.7
0.2946	2702.3	0.8966	17915.5
0.5018	6247.3	1.0000	19914
<i>T = 343.15 K</i>			
0.1209	1429.5	0.7061	18095.5
0.2118	2810	0.8169	24010.8
0.2946	4236.1	0.8966	27956.3
0.5018	9725.4	1.0000	31112.1
<i>T = 353.15 K</i>			
0.1209	2189.4	0.7061	27287.3
0.2118	4291.3	0.8169	36242.7
0.2946	6451.5	0.8966	42410.8
0.5018	14721.7	1.0000	47232.9
<i>T = 363.15 K</i>			
0.1209	3265.7	0.7061	40083.5
0.2118	6384.9	0.8169	53301.7
0.2946	9571.5	0.8966	62711.9
0.5018	21724.8	1.0000	69865.9

Tableau (A2.4). Equilibre liquide-vapeur de l'Acétonitrile (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T = 273.15 \text{ K}$			
0.0795	89	0.6426	2695.5
0.2484	953.8	0.8725	3301.5
0.4331	2023	1.0000	3299.6
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.0795	153.6	0.6426	4614.2
0.2484	1704.8	0.8725	5650.9
0.4331	3513.7	1.0000	5666.2
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.0795	255.5	0.6426	7575.6
0.2484	2885.2	0.8725	9280.3
0.4331	5817.9	1.0000	9326.6
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.0795	411.4	0.6426	11984.9
0.2484	4658	0.8725	14690.7
0.4331	9238.1	1.0000	14785.5
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.0795	643.1	0.6426	18343.7
0.2484	7217.3	0.8725	22504.3
0.4331	14138.1	1.0000	22668.1
$T = 323.15 \text{ K}$			
0.0795	978.5	0.6426	27257.1
0.2484	10787	0.8725	33474

0.4331	20942.5	1.0000	33727.4
--------	---------	--------	---------

T = 333.15 K

0.0795	1452.8	0.6426	39437.4
--------	--------	--------	---------

0.2484	15618.3	0.8725	48489.5
--------	---------	--------	---------

0.4331	30134.5	1.0000	48849.8
--------	---------	--------	---------

T = 343.15 K

0.0795	2109	0.6426	55705.6
--------	------	--------	---------

0.2484	21986	0.8725	68580.3
--------	-------	--------	---------

0.4331	42251.9	1.0000	69056.4
--------	---------	--------	---------

T = 353.15 K

0.0795	2999.2	0.6426	76990.9
--------	--------	--------	---------

0.2484	30184.3	0.8725	94915.5
--------	---------	--------	---------

0.4331	57880.9	1.0000	95501.1
--------	---------	--------	---------

T = 363.15 K

0.0795	4185	0.6426	104326.9
--------	------	--------	----------

0.2484	40522.1	0.8725	128800.4
--------	---------	--------	----------

0.4331	77649.2	1.0000	129466.1
--------	---------	--------	----------

Tableau (A2.5). Equilibre liquide-vapeur du méthanol (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T = 273.15 \text{ K}$			
0.1145	15.5	0.611	2109.8
0.2132	172.2	0.73	2804.9
0.3788	935.3	0.8995	3599.3
0.5021	1513.6	1.0000	4032.2
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.1145	28.8	0.611	3801.9
0.2132	314.5	0.73	5075.2
0.3788	1685.9	0.8995	6552.3
0.5021	2734.5	1.0000	7410.7
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1145	51.1	0.611	6541.5
0.2132	547.1	0.73	8768.5
0.3788	2900.6	0.8995	11396.3
0.5021	4712.5	1.0000	12996
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.1145	87.1	0.611	10803
0.2132	911.5	0.73	14541
0.3788	4788.9	0.8995	19033.4
0.5021	7789.5	1.0000	21861
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.1145	142.6	0.611	17200.5
0.2132	1461.7	0.73	23248.1
0.3788	7621.3	0.8995	30656.4

0.5021	12406.4	1.0000	35430.3
<i>T = 323.15 K</i>			
0.1145	225.9	0.611	26506
0.2132	2265.3	0.73	35972
0.3788	11737.1	0.8995	47795.8
0.5021	19115.7	1.0000	55539.4
<i>T = 333.15 K</i>			
0.1145	346.9	0.611	39664.1
0.2132	3405.2	0.73	54046.1
0.3788	17550.6	0.8995	72363.9
0.5021	28590.5	1.0000	84488.2
<i>T = 343.15 K</i>			
0.1145	518.3	0.611	57804.1
0.2132	4980	0.73	79074.5
0.3788	25555.8	0.8995	106693.7
0.5021	41632.4	1.0000	125090.5
<i>T = 353.15 K</i>			
0.1145	755.2	0.611	82247.3
0.2132	7104.8	0.73	112946.3
0.3788	36329.4	0.8995	153571.5
0.5021	59175.2	1.0000	180712.6
<i>T = 363.15 K</i>			
0.1145	1075.6	0.611	114511.3
0.2132	9911.5	0.73	157844.7
0.3788	50532.2	0.8995	216261.5
0.5021	82286.6	1.0000	255305.3

Tableau (A2.6). Equilibre liquide-vapeur de l’Ethanol (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T = 273.15 \text{ K}$			
0.1049	85.2	0.6978	1278.3
0.2957	521	0.8995	1746.8
0.4935	919.5	1.0000	1565
$T = 283.15 \text{ K}$			
0.1049	161	0.6978	2662.5
0.2957	1063.5	0.8995	3422.3
0.4935	1767.3	1.0000	3111
$T = 293.15 \text{ K}$			
0.1049	291.6	0.6978	5116.4
0.2957	2020.2	0.8995	6319.5
0.4935	3217.3	1.0000	5846
$T = 303.15 \text{ K}$			
0.1049	508.1	0.6978	9185.6
0.2957	3608.9	0.8995	11081.3
0.4935	5583.8	1.0000	10458
$T = 313.15 \text{ K}$			
0.1049	855.1	0.6978	15563.7
0.2957	6113.9	0.8995	18568
0.4935	9290	1.0000	17907
$T = 323.15 \text{ K}$			
0.1049	1394	0.6978	25091.7
0.2957	9890.9	0.8995	29888.7

0.4935	14886.1	1.0000	29491
<i>T = 333.15 K</i>			
0.1049	2208.1	0.6978	38750.5
0.2957	15369.2	0.8995	46427.5
0.4935	23065.5	1.0000	46906
<i>T = 343.15 K</i>			
0.1049	3406.5	0.6978	57645.4
0.2957	23050.3	0.8995	69862.5
0.4935	34679.2	1.0000	72301
<i>T = 353.15 K</i>			
0.1049	5129.7	0.6978	82986.6
0.2957	33503.9	0.8995	102177.1
0.4935	50746.2	1.0000	108341
<i>T = 363.15 K</i>			
0.1049	7555.1	0.6978	116064.8
0.2957	47361.6	0.8995	145664.1
0.4935	72460.6	1.0000	158244

Tableau (A2.7). Equilibre liquide-vapeur du 1-Propanol (1) avec [EMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T=273.15\text{ K}$			
0.0785	74.1	0.6413	426.3
0.2494	223	0.8992	460.7
0.4345	353	1.0000	473
$T=283.15\text{ K}$			
0.0785	148.3	0.6413	916.1
0.2494	463.6	0.8992	978.7
0.4345	750.9	1.0000	1011.6
$T=293.15\text{ K}$			
0.0785	282.2	0.6413	1837
0.2494	911.3	0.8992	1953.9
0.4345	1488.9	1.0000	2031.7
$T=303.15\text{ K}$			
0.0785	513.4	0.6413	3467.8
0.2494	1704.1	0.8992	3692.9
0.4345	2778.2	1.0000	3860.1
$T=313.15\text{ K}$			
0.0785	896.7	0.6413	6209.8
0.2494	3047.4	0.8992	6648.9
0.4345	4915.7	1.0000	6982.5
$T=323.15\text{ K}$			
0.0785	1510.2	0.6413	10614.7
0.2494	5235.9	0.8992	11465.3

0.4345	8301.7	1.0000	12090.5
<i>T=333.15 K</i>			
0.0785	2460.7	0.6413	17413
0.2494	8677.9	0.8992	19022.1
0.4345	13455.5	1.0000	20134
<i>T=343.15 K</i>			
0.0785	3890.8	0.6413	27539.2
0.2494	13922.6	0.8992	30485.6
0.4345	21028.2	1.0000	32375.1
<i>T=353.15 K</i>			
0.0785	5986.5	0.6413	42154.3
0.2494	21687.6	0.8992	47356.8
0.4345	31812.5	1.0000	50443.1
<i>T=363.15 K</i>			
0.0785	8984	0.6413	62662.7
0.2494	32889.7	0.8992	71519.4
0.4345	46749.1	1.0000	76387.1

Tableau (A2.8).Equilibre liquide-vapeur de l'eau (1) avec [BMIM][SCN] (2) à différentes température.

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T=273.15\text{ K}$			
0.1009	24.1	0.7001	418.7
0.3036	89.27	0.9002	581.8
0.5017	204.8	1.0000	608.6
$T=283.15\text{ K}$			
0.1009	49.1	0.7001	840.6
0.3036	182	0.9002	1171.9
0.5017	414.5	1.0000	1227.9
$T=293.15\text{ K}$			
0.1009	94.7	0.7001	1593.4
0.3036	349.9	0.9002	2230
0.5017	790.9	1.0000	2342.7
$T=303.15\text{ K}$			
0.1009	174	0.7001	2871.8
0.3036	639.2	0.9002	4035.3
0.5017	1432.8	1.0000	4253.8
$T=313.15\text{ K}$			
0.1009	305.9	0.7001	4949.3
0.3036	1115.6	0.9002	6983.8
0.5017	2478.8	1.0000	7391.4
$T=323.15\text{ K}$			
0.1009	517.1	0.7001	8196.8
0.3036	1869.9	0.9002	11616

0.5017	4117.2	1.0000	12348
<i>T=333.15 K</i>			
0.1009	843.7	0.7001	13100.2
0.3036	3022.3	0.9002	18645.5
0.5017	6593.8	1.0000	19914
<i>T=343.15 K</i>			
0.1009	1333.5	0.7001	20278
0.3036	4728.4	0.9002	28987.6
0.5017	10221.2	1.0000	31112.1
<i>T=353.15 K</i>			
0.1009	2047.8	0.7001	30497.3
0.3036	7183.4	0.9002	43785.5
0.5017	15385.7	1.0000	47232.9
<i>T = 363.15 K</i>			
0.1009	3063.3	0.7001	44687.3
0.3036	10626.7	0.9002	64434.3
0.5017	22554	1.0000	69865.9

Tableau (A2.9). Equilibre liquide-vapeur du 1-Propanol (1) avec [BMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
<i>T=273.15 K</i>			
0.2999	132.3	0.8991	456.5
0.5002	263.3	1.0000	473
0.7001	386.2		
<i>T=283.15 K</i>			
0.2999	273	0.8991	971.8
0.5002	549.1	1.0000	1011.6
0.7001	806.8		
<i>T=293.15 K</i>			
0.2999	530.6	0.8991	1942.3
0.5002	1075	1.0000	2031.7
0.7001	1585.8		
<i>T=303.15 K</i>			
0.2999	978.4	0.8991	3673.1
0.5002	1991.7	1.0000	3860.1
0.7001	2953.7		
<i>T=313.15 K</i>			
0.2999	1722	0.8991	6613.9
0.5002	3514.5	1.0000	6982.5
0.7001	5245.6		
<i>T=323.15 K</i>			
0.2999	2907.5	0.8991	11401.6
0.5002	5939.8	1.0000	12090.5

0.7001	8929.5		
<i>T=333.15 K</i>			
0.2999	4730.6	0.8991	18905.3
0.5002	9660.3	1.0000	20134
0.7001	14636.2		
<i>T=343.15 K</i>			
0.2999	7444.8	0.8991	30273.3
0.5002	15180.9	1.0000	32375.1
0.7001	23189.5		
<i>T=353.15 K</i>			
0.2999	11370.5	0.8991	46979.1
0.5002	23132	1.0000	50443.1
0.7001	35635.4		
<i>T=363.15 K</i>			
0.2999	16901.9	0.8991	70866.2
0.5002	34281.9	1.0000	76387.1
0.7001	53269.6		

Tableau (A2.10). Equilibre liquide-vapeur du 1-Butanol (1) avec [BMIM][SCN] (2) à différentes températures

x_1	P/Pa	x_1	P/Pa
$T=273.15\text{ K}$			
0.2618	46.8	0.7401	144.4
0.3722	67.6	0.8686	152.2
0.4999	88.6	1.0000	124
0.6205	111.8		
$T=283.15\text{ K}$			
0.2618	103.2	0.7401	314.8
0.3722	149.1	0.8686	337
0.4999	196.4	1.0000	292.6
0.6205	249.5		
$T=293.15\text{ K}$			
0.2618	212.8	0.7401	645.4
0.3722	308.1	0.8686	700.2
0.4999	407.2	1.0000	639.6
0.6205	519.9		
$T=303.15\text{ K}$			
0.2618	414.2	0.7401	1252.2
0.3722	600.6	0.8686	1375.9
0.4999	796	1.0000	1307.4
0.6205	1019.5		
$T=313.15\text{ K}$			
0.2618	765.5	0.7401	2314
0.3722	1112	0.8686	2572
0.4999	1477.3	1.0000	2519.9

0.6205	1895.6		
<i>T=323.15 K</i>			
0.2618	1351.3	0.7401	4093.5
0.3722	1967	0.8686	4598.4
0.4999	2618	1.0000	4611.6
0.6205	3361.7		
<i>T=333.15 K</i>			
0.2618	229	0.7401	6963.8
0.3722	3340.4	0.8686	7899.1
0.4999	4452.1	1.0000	8061
0.6205	5716.4		
<i>T=343.15 K</i>			
0.2618	3740.9	0.7401	11436.5
0.3722	5469	0.8686	13089.5
0.4999	7297.1	1.0000	13526.3
0.6205	9361.8		
<i>T=353.15 K</i>			
0.2618	5913.1	0.7401	18193.1
0.3722	8664.3	0.8686	20996.9
0.4999	11569.7	1.0000	21882.4
0.6205	14823.3		
<i>T=363.15 K</i>			
0.2618	9072.6	0.7401	28118
0.3722	13324.6	0.8686	32703.4
0.4999	17802.8	1.0000	34258.4
0.6205	22768.7		

Résumé: Le travail présenté dans cette thèse entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les propriétés thermodynamiques des mélanges contenant les liquides ioniques. Les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur des corps purs et de dix mélanges binaires contenant [EMIM][SCN] ou [BMIM][SCN] en présence d'eau, alcools, hydrocarbures et acétonitrile ont été déterminés. Les mesures (T-P-x) ont été effectuées à l'aide de deux appareils statiques à différentes températures. Les pressions de vapeur expérimentales des corps purs et des mélanges ont été ajustées par la méthode des moindres carrés itérative à l'aide de l'équation d'Antoine. Les données expérimentales obtenues ont été corrélées en utilisant le modèle NRTL et l'équation d'état PC-SAFT.

Mots clés: Equilibres liquide-vapeur, liquide ionique, NRTL, PC-SAFT.

Abstract: The presented work is part of a research program on thermodynamic properties of binary mixtures containing ILs. The vapor-liquid equilibria of pure substances and ten binary mixtures containing [EMIM][SCN] or [BMIM][SCN] with water, alcohols, hydrocarbons or acetonitrile have been investigated. The (P-T-x) data have been measured using two original static devices at different temperatures. The experimental vapor pressures of pure substances and mixtures have been fitted using the Antoine equation. The experimental data were correlated with the NRTL model and the PC-SAFT equation of state.

Keywords: Vapor-liquid equilibria, ionic liquid, NRTL, PC-SAFT.

ملخص: العمل المقدم في هذه الأطروحة هو جزء من برنامج بحث على التوازنات : بخار سائل في الخليط الثنائي. في البداية قمنا بدراسة التوازنات بخار سائل للمواد نقية وفي عشرة محاليل ثنائية تحتوي على السوائل الأيونية في وجود الماء، الكحولات، المحروقات والسيئون. وأجرينا حساب (P-T-x) باستخدام جهازين أصليين (statique) عند درجات حرارة مختلفة. تم ضبط ضغط البخار التجريبي للمواد النقية و المحاليل باستخدام معادلة Antoine ثم درسنا النتائج التجريبية باستخدام نموذج NRTL و معادلة PCSAFT.

المفاتيح: التوازنات بخار - السائل، السوائل الأيونية، نموذج NRTL و معادلة PCSAFT



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Measurement and correlation of vapour pressures of pyridine and thiophene with [EMIM][SCN] ionic liquid



Asma Khelassi-Sefaoui^a, Fabrice Mutelet^b, Ilham Mokbel^{c,d}, Jacques Jose^c, Latifa Negadi^{a,*}

^aLATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria

^bLaboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274), Equipe Thermodynamique et Energie, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54000 Nancy, France

^cUMR 5280, Institut des Sciences Analytiques, 5, rue de la Doua-69100 Villeurbanne, France

^dUniversité de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne-Université de Lyon, F-42023 Saint Etienne, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 November 2013

Received in revised form 28 December 2013

Accepted 30 December 2013

Available online 8 January 2014

Keywords:

Ionic liquids

PC-SAFT

Desulfurization

(Vapour + liquid + liquid) equilibria

ABSTRACT

In this work (vapour + liquid) equilibrium (VLE) measurements were performed on binary systems of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate [EMIM][SCN] with thiophene or pyridine at pressures close to the atmospheric pressure using a static device at temperatures between 273 K and 363 K. Experimental data were correlated by the PC-SAFT EoS. The binary interaction parameters k_{ij} were optimised on experimental VLE data. The results obtained for the two binary mixtures studied in this paper indicate that the PC-SAFT EoS can be used to represent systems containing ionic liquids.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Over the past ten years ionic liquids (ILs) are proposed as alternative solvents for organic solvents because ionic liquids have low vapour pressures, are not flammable and present high thermal and chemical stability. The physicochemical and thermal properties of ILs could be adjustable by changing cation and anion combination. Ionic liquids based on the 1-alkyl-3-methylimidazolium cation, $[C_n\text{MIM}]^+$ are among the most popular and commonly studied ILs.

Due to their unique physico-chemical properties, ILs are used in various separation processes such as extraction of carbohydrates from biomass, separation of aromatic hydrocarbons from aliphatic hydrocarbons and particularly for removal of sulfur and nitrogen from compounds from fuel oil [1–6].

The performance of a solvent in an extraction process may be evaluated through two parameters, the selectivity and the distribution factor. Numerous articles present (liquid + liquid) equilibrium of ternary systems (IL + aliphatic + organic compound) [7–13]. Through the work of Alonso *et al.* [9–13], we can clearly see that the increasing of the alkyl chain length grafted on the cation leads to an increase of the solute distribution ratio but a decrease of the selectivity. The choice of the anion plays an important role on the performance of the extraction [14]. In their previous article,

Domanska *et al.* showed that most of the imidazolium based ILs have a selectivity lower than 30 [15]. Kedra-Krolick *et al.* [4] have demonstrated that thiocyanate and phosphonate based ionic liquids are particularly interesting for the denitrogenation and the desulfuration of a gasoline. The selectivity of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate and 1.3 dimethylimidazolium phosphonate are particularly large (higher than 1500) at low thiophene (or pyridine) molar fraction. This work shows that a three steps desulfuration leads to a complete denitrogenation and 95% of sulfured compounds are extracted. Recently, Krolkowski *et al.* studied the (liquid + liquid) equilibrium of ternary systems (pyrrolidinium based IL + thiophene + heptanes). The authors showed that the separation of thiophene from aliphatics by extraction with different 1-butyl-3-methylpyrrolidinium tricyanomethanide is feasible, as can be concluded from the results for the selectivities and the distribution ratios [16].

(Liquid + vapour) and/or (liquid + liquid) equilibria are observed with binary systems (thiophene + IL) and (pyridine + IL). Phase diagrams of such system strongly depend on the structure of the IL. Thermodynamic models based on the gamma-phi method such as NRTL or UNIQUAC may be used to represent with good accuracy the (liquid + vapour) or the (liquid + liquid) equilibria of systems containing ILs. Recently, numerous papers showed that PC-SAFT equation of state is a powerful tool to represent phase diagrams of systems containing ILs [17–18]. Parameters of these models are determined using accurate experimental data.

* Corresponding author. Tel./fax: +213 43 28 65 30.

E-mail addresses: lnegadi@mail.univ-tlemcen.dz, latifanegadi@yahoo.fr (L. Negadi).

In this work, accurate phase equilibrium data (P, T, x) for a wide range of temperatures and pressures are reported for pure pyridine or thiophene and their binary systems with 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate, [EMIM][SCN]. The PC-SAFT equation of state has been used to correlate the (vapour + liquid) equilibria of the binary mixtures (thiophene + [EMIM][SCN]) and (pyridine + [EMIM][SCN]).

2. Experimental

2.1. Material

The chemicals used in this study were [EMIM][SCN], pyridine and thiophene. The suppliers, CAS#, and purities of the pure components are shown in table 1. All the chemicals were used without further purification. In any case, the volatile impurities are eliminated during the degassing operation which is carried out in the static device during the vapour pressure determination.

2.2. Apparatus and experimental procedure

Vapour pressure measurements were carried out by means of a static apparatus which was described in details in several articles [19,20].

Briefly, the apparatus is equipped with a differential manometer from MKS, type 670 model 616A, and a Rosemount pressure sensor (model 1151 DPE 22S2). The measurement range of the apparatus is comprised between 0.5 Pa and 200 kPa for the pressure and between $T = 233$ K and 463 K for the temperature. The uncertainty of the measurements is estimated to be: $\sigma(T) = 0.02$ K for the temperature range $203 \leq T/K \leq 463$, $\sigma(P) = 0.1$ Pa + $0.03P$ for pressures lower than 600 Pa; $\sigma(P) = 0.01P$ over the pressure range $600 < P/\text{Pa} < 1300$; and $\sigma(P) = 0.003P$ for pressures over 1300 Pa. Mixtures were prepared by mass and thoroughly degassed by distillation. The estimated uncertainty in composition is $\sigma(x_i) = 0.0005$.

3. PC-SAFT modelling

The Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) EoS has been developed in 2001 by Gross and Sadowski [21]. They derived a dispersion expression for chain molecules and used a hard-chain reference fluid, to compare with other classical SAFT EoS that use a hard-sphere reference meaning that the dispersion term accounts for attraction between spherical segments, not for attraction between hard chains.

The PC-SAFT equation is usually written in terms of the residual Helmholtz energy. Each term in the equation represents different microscopic contributions to the total free energy of the fluid. The equation writes:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc}, \quad (1)$$

where \tilde{a}^{res} is the residual Helmholtz energy of the system. The superscripts hc, disp and assoc refer to a reference hard chain contribution, a dispersion contribution and an associating contribution, respectively. The use of these different terms depends on the particular system under study, according to its physical nature.

TABLE 1

Provenance and purity of the chemicals used in this work.

Chemical name	CAS #	Supplier	Mass fraction purity
[EMIM][SCN]	331717-63-6	Sigma-Aldrich	>0.99
Pyridine	110-86-1	Sigma-Aldrich	>0.99
Thiophene	110-02-1	Sigma-Aldrich	>0.99

The hard chain terms come from Wertheim's theory, provided and defined by Gross and Sadowski:

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m}\tilde{a}^{hs} - \sum_{i=1}^{n_c} x_i (m_i - 1) \ln g_{ij}^{hs}. \quad (2)$$

It depends on the radial pair distribution function for segments in the hard-sphere system (g_{ij}^{hs}), on the hard-sphere contribution (\tilde{a}^{hs}) and on the mean segment number (\bar{m}).

The dispersion contribution to the Helmholtz energy \tilde{a}^{disp} accounts for Van der Waals forces. In this work, we use the dispersion expression defined by Gross and Sadowski:

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi\bar{\rho}I_1\bar{m}^2\varepsilon\sigma^3 - \pi\bar{\rho}\bar{m}C_1I_2\bar{m}^2\varepsilon^2\sigma^3, \quad (3)$$

where $\bar{\rho}$ is number density, the coefficient C_1 depends on the mean segment number (\bar{m}) and on the reduced density (η), I_1 and I_2 are power series which depend on η and m , σ , ε are the pure component PC-SAFT parameters.

For evaluating the VLE of non associative fluids, inclusion of \tilde{a}^{hc} and \tilde{a}^{disp} in the PC-SAFT approach is sufficient. Three parameters, the segment number (m), the segment energy parameter (ε/k_B), and the segment diameter (σ) are required to characterise each compound. However, in numerous substances such as alkanol, amine or acid solution, hydrogen bonding contributes dominantly to the non-ideality of these solutions and its contribution should be taken into account. The Helmholtz energy due to association \tilde{a}^{assoc} is defined by:

$$\tilde{a}^{assoc} = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right], \quad (4)$$

where X^{A_i} is the mole fraction of molecules i not bonded at site A , M_i is the number of association sites on each molecule and \sum_{A_i} represents a sum over all associating sites on each molecule. The parameter X^{A_i} is given by:

$$X^{A_i} = \left[1 + N_{AV} \sum_j \sum_{B_j} \rho_j X^{B_j} \Delta^{A_i B_j} \right]^{-1}, \quad (5)$$

where ρ_j is the molar density of component j , $\Delta^{A_i B_j}$ is the association strength which depends on the association energy $\varepsilon^{A_i B_j}$ and the association volume $k^{A_i B_j}$ between associating substances i and j .

Hence, if one of the substances in a mixture is non-associating, $k^{A_i B_j}$ and $\Delta^{A_i B_j}$ will vanish consequently. More details about PC-SAFT have been described in our previous publication [18].

4. Results and discussion

4.1. Experimental data

The experimental vapour pressures of the pure compounds, pyridine and thiophene were fitted to the Antoine equation:

$$\log_{10} P/\text{torr} = A - \frac{B}{C + t/^\circ\text{C}}. \quad (6)$$

The objective function Q was the sum of the squared relative deviations in pressure:

$$Q = \sum \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2. \quad (7)$$

For pure pyridine and thiophene, Antoine parameters are listed in table 2, along with the temperature range and the overall mean relative deviation in pressure.

For pure pyridine and thiophene, our vapour pressure data are in good agreement with those reported in literature over the temperature range investigated [22].

TABLE 2

Coefficients A, B, C and overall mean relative deviation in pressure of the Antoine equation (equation (1)).

Compound	Temperature/K	A	B	C	100 ($\delta P/P$)
Pyridine	283.98–363.86	7.47744	1608.01	235.6151	0.49
Thiophene	274.99–365.16	6.88076	1202.29	216.1614	0.36

$$100\delta P/P = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 100 \left(\frac{P_{\text{calc}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right); u(T) = 0.01 \text{ K.}$$

For the two binary mixtures, the vapour pressures were measured at temperatures between 273 K and 363 K. The (P – T – x) data are reported in table 3.

As can be seen, the binary system containing thiophene presents a lack of miscibility for temperatures $T \geq 323.15$ K and for composition $0.30 < x_1 < 0.41$, therefore it was impossible to obtain (P – T – x) data for these conditions.

TABLE 3

(Vapour + liquid) equilibria for [EMIM][SCN] (1) with pyridine (2), and thiophene (2) at several temperatures.

Pyridine		Thiophene	
x_1^c	P/Pa^b	x_1^c	P/Pa^b
$T = 273.15 \text{ K}^a$			
0.1000	66.7	0.1024	65.1
0.3061	191.6	0.3026	1244.4
0.5116	335.6	0.4044	1547.5
0.6652	440.5	0.5009	1888.9
0.8993	563.7	0.6009	2429.9
1.0000	599.3	0.6991	2717.4
		0.8995	2769.7
		1.0000	2777.6
$T = 283.15 \text{ K}^a$			
0.1000	131	0.1024	116.7
0.3061	390.9	0.3026	2233.1
0.5116	646.8	0.4044	2883.7
0.6652	846.6	0.5009	3551.1
0.8993	1069.7	0.6009	4362.3
1.0000	1136.2	0.6991	4768.6
		0.8995	4892.6
		1.0000	4893.2
$T = 293.15 \text{ K}^a$			
0.1000	242.8	0.1024	198.9
0.3061	737.6	0.3026	3810.8
0.5116	1172.7	0.4044	5013.4
0.6652	1541.3	0.5009	6150.8
0.8993	1931.2	0.6009	7396.6
1.0000	2049.2	0.6991	7997.1
		0.8995	8236
		1.0000	8216.7
$T = 303.15 \text{ K}^a$			
0.1000	427.8	0.1024	324.8
0.3061	1303	0.3026	6222.8
0.5116	2016.8	0.4044	8221.5
0.6652	2674.9	0.5009	9963.4
0.8993	3336.4	0.6009	11940.4
1.0000	3535.3	0.6991	12884.6
		0.8995	13289.6
		1.0000	13228.6
$T = 313.15 \text{ K}^a$			
0.1000	720.7	0.1024	510.5
0.3061	2176.4	0.3026	9774.6
0.5116	3311.9	0.4044	12829.9
0.6652	4450.1	0.5009	15269.2
0.8993	5541.4	0.6009	18472.1
1.0000	5862.5	0.6991	20033.4
		0.8995	20658.0

TABLE 3 (continued)

Pyridine		Thiophene	
x_1^c	P/Pa^b	x_1^c	P/Pa^b
		1.0000	20520.1
$T = 323.15 \text{ K}^a$			
0.1000	1167.1	0.1024	775.7
0.3061	3463.8	0.3026	14834.7
0.5116	5223	0.4044	
0.6652	7130.3	0.5009	22339.7
0.8993	8885.4	0.6009	27534.7
1.0000	9383.2	0.6991	30175.5
		0.8995	31064.8
		1.0000	30797.8
$T = 333.15 \text{ K}^a$			
0.1000	1824.5	0.1024	1143.5
0.3061	5287.8	0.3026	
0.5116	7947.8	0.4044	
0.6652	11047.3	0.5009	31427.3
0.8993	13802.7	0.6009	39727.6
1.0000	14547.9	0.6991	44177.4
		0.8995	45354.3
		1.0000	44883.7
$T = 343.15 \text{ K}^a$			
0.1000	2763.9	0.1024	1640.6
0.3061	7784.1	0.3026	
0.5116	11717.1	0.4044	
0.6652	16608.2	0.5009	42757.1
0.8993	20836.7	0.6009	55695
1.0000	21917.4	0.6991	63043.3
		0.8995	64488.6
		1.0000	63712.7
$T = 353.15 \text{ K}^a$			
0.1000	4070.2	0.1024	2297.3
0.3061	11099.8	0.3026	
0.5116	16793.3	0.4044	
0.6652	24300.5	0.5009	
0.8993	30651.1	0.6009	76114.1
1.0000	32173.3	0.6991	87912.7
		0.8995	89541.5
		1.0000	88326.1
$T = 363.15 \text{ K}^a$			
0.1000	5843.1	0.1024	3147.1
0.3061	15390.0	0.3026	
0.5116	23468.4	0.4044	
0.6652	34695.0	0.5009	
0.8993	44039.4	0.6009	101682.7
1.0000	46127.9	0.6991	120055.8
		0.8995	121690.1
		1.0000	119862.9

^a $u(T) = \pm 0.01 \text{ K}$.

^b $u(P) = \pm 0.15 \text{ Pa}$ for $P < 13.3 \text{ Pa}$, $u(P) = \pm 0.05 \text{ Pa}$ for $13.3 < P/\text{Pa} < 200$, $u(P) = \pm 0.005$ for $200 < P/\text{Pa} < 1000$, $u(P) = \pm 0.002 \text{ Pa}$ for $1000 < P/\text{Pa} < 200 \cdot 10^3$.

^c $u(x_1) = \pm 0.0002$.

4.2. Modelling

The PC-SAFT parameters of the pure ILs are determined using the densities of [EMIM][SCN] taken from the literature [23]. These parameters are determined using experimental densities in order to minimize the following objective function (OF):

$$OF = \sum_{i=1}^{npts} \left(\frac{\rho_i^{\text{sat,exp}} - \rho_i^{\text{sat,cal}}}{\rho_i^{\text{sat,exp}}} \right)^2, \quad (6)$$

which takes into account the deviations between calculated and experimental liquid densities. In few words, the set of PC-SAFT molecular parameters of [EMIM][SCN] are determined considering them as self-associating compounds. Three non-associating parameters m , σ and ε/k_B are estimated by a fitting procedure on pure-component data with equation (6). Furthermore, the two

TABLE 4
Optimized PC-SAFT parameters of pure [EMIM][SCN], of pyridine, thiophene.

ILs	$M_w \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma/(\text{nm})$	$(\varepsilon/k_B)/(\text{K})$	m	$K_{HB} (-)$	$(\varepsilon_{HB}/k_B)/(\text{K})$	AAD on density/%
[EMIM][SCN]	169.2500	0.42200	383.80	3.0500	0.002250	3450.00	0.32
Thiophene	84.1420	0.35655	301.73	2.3644	0.000000	0.00000	
Pyridine	79.1014	0.38066	250.65	2.0352	0.189332	1890.30	

TABLE 5
 k_{ij} interaction parameters of binary mixtures at different temperatures.

ILs	Compound	T/K	k_{ij}	AAD on mole fraction/%	
[EMIM][SCN]	Pyridine	273.15	0.0263	1.92	
		283.15	0.0264	1.61	
		293.15	0.0271	2.28	
		303.15	0.0262	3.02	
		313.15	0.0247	3.50	
		323.15	0.0235	3.90	
		333.15	0.0222	4.17	
		343.15	0.0199	4.81	
		353.15	0.0162	5.97	
		363.15	0.0120	7.20	
		Thiophene	273.15	0.0069	18.15
			283.15	0.0108	18.20
			293.15	0.0143	19.30
			303.15	0.0167	20.81
313.15	0.0184		23.25		
323.15	0.0189		23.42		
333.15	0.0193		24.41		
343.15	0.0194		25.91		
353.15	0.0227		26.85		
363.15	0.0245		27.57		

self-associating parameters ($\varepsilon^{A_i B_j}$ and $k^{A_i B_j}$) are assumed constant and taken from those values of 1-alkanols (i.e., $\varepsilon^{A_i B_j} = 3450 \text{ K}$ and $k^{A_i B_j} = 0.00225$) in order to reduce the number of molecular parameters to be adjusted [18]. The set of PC-SAFT parameters for pyridine, thiophene was taken from the literature [24–26] and presented in table 4. Binary mixtures are classically depicted with Berthelot–Lorentz combining rule and a binary interaction parameter (k_{ij}) is thus introduced to present the dispersive-cross energy parameter by the equation $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} (1 - k_{ij})$. The interaction parameters k_{ij} of binary systems are obtained by minimizing the deviations on mole fraction between experimental VLE data and the calculated values. The corresponding values with absolute average deviations on molar fraction are presented in table 5. The binary

system {Pyridine + [EMIM][SCN]} is studied over a large range of temperature from 273 K to 363 K. Experimental data and calculated values using the PC-SAFT model are presented in figures 1–2. In the case of the binary system {Pyridine + [EMIM][SCN]}, good agreement between the calculated values and experimental VLE data is observed. Figures 3–4 present the phase diagrams obtained for {thiophene + [EMIM][SCN]} as compared to experimental data. VLE and VLE are observed in this binary system. Along the 3-phase line, the mole fraction of thiophene in the liquid phase rich in IL changes from 0.62 to 0.70 with the temperature increases from 273 K to 363 K. Good agreement between calculated values and experimental (vapour + liquid) data is observed. Nevertheless, a large absolute average deviation is observed. This is mainly due to the fact that the

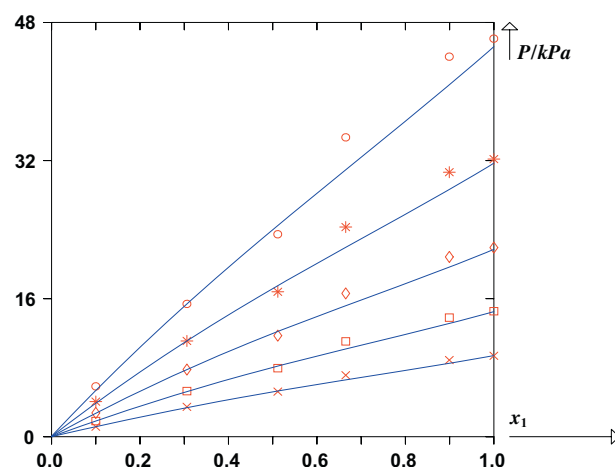


FIGURE 2. Experimental VLE data for the binary systems investigated {Pyridine + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 323.15 \text{ K}$ (\times), 333.15 K (\square), 343.15 K (\diamond), 353.15 K ($*$) and 363.15 K (\circ).

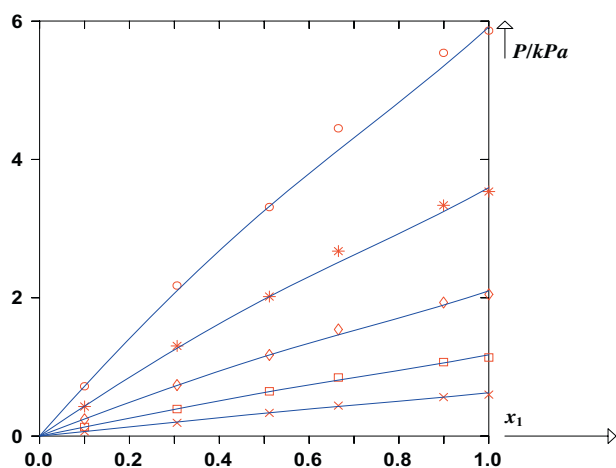


FIGURE 1. Experimental VLE data for the binary systems investigated {Pyridine + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 273.15 \text{ K}$ (\times), 283.15 K (\square), 293.15 K (\diamond), 303.15 K ($*$) and 313.15 K (\circ).

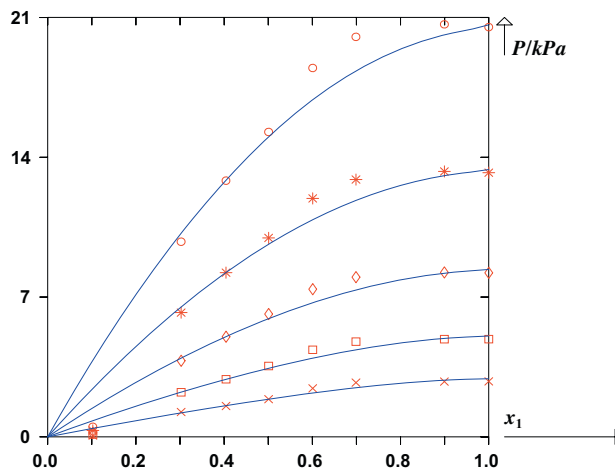


FIGURE 3. Experimental VLE data for the binary systems investigated {Thiophene + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 273.15 \text{ K}$ (\times), 283.15 K (\square), 293.15 K (\diamond), 303.15 K ($*$) and 313.15 K (\circ).

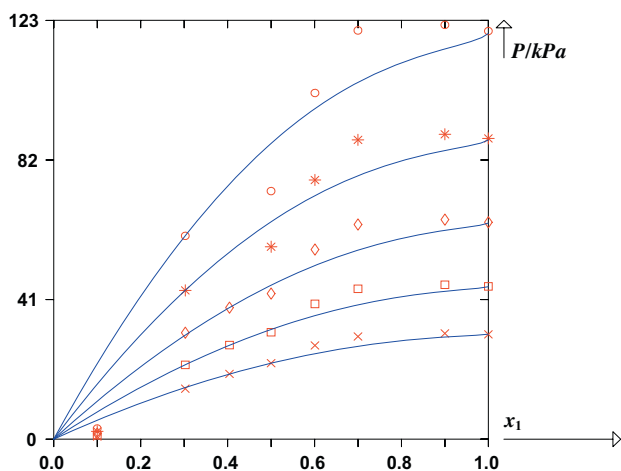


FIGURE 4. Experimental VLE data for the binary systems investigated {Thiophene + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 323.15\text{ K}$ (\times), 333.15 K (\square), 343.15 K (\diamond), 353.15 K ($*$) and 363.15 K (\circ).

PC-SAFT model has a difficulty to represent the VLLE of the binary mixture {thiophene + [EMIM][SCN]}. The thermodynamic model predicts (vapour + liquid) equilibria whereas (liquid + liquid) equilibria is experimentally observed.

5. Conclusions

(Vapour + liquid) equilibria for mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate with pyridine or thiophene have been measured. Additionally, a thermodynamic model based on the PC-SAFT equation of state was used with success in the correlation of the measured data and the model provides a good description of the experimental VLE data.

Acknowledgement

This work has been done in the framework of the international project PHC Tassili (Ref. 09 MDU 761).

References

- [1] E.R.E. Hassan, F. Mutelet, S. Pontvianne, J.C. Moise, *Environ. Sci. Technol.* 47 (6) (2013) 2809–2816.
- [2] E.R.E. Hassan, F. Mutelet, J.C. Moise, *RSC Adv.* 3 (2013) 20219–20226.
- [3] K. Kedra-Krolik, F. Mutelet, J.N. Jaubert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 2296–2306.
- [4] K. Kedra-Krolik, F. Mutelet, J.C. Moise, J.N. Jaubert, *Energy Fuels* 25 (4) (2011) 1559–1565.
- [5] G.W. Meindersma, A.R. Hansmeier, A.B. de Haan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7530–7540.
- [6] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, O. Rodriguez, A. Soto, *J. Chem. Eng. Data* 52 (2007) 1729–1732.
- [7] A.L. Revelli, F. Mutelet, J.N. Jaubert, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 177–181.
- [8] A.L. Revelli, F. Mutelet, J.N. Jaubert, *J. Phys. Chem. B* 114 (13) (2010) 4600–4608.
- [9] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *Fluid Phase Equilib.* 270 (1–2) (2008) 97–102.
- [10] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Eng. Data* 53 (8) (2008) 1750–1755.
- [11] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (6) (2008) 966–972.
- [12] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *Fluid Phase Equilib.* 263 (2) (2008) 176–181.
- [13] L. Alonso, A. Arce, M. Francisco, A. Soto, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2) (2008) 265–270.
- [14] F. Mutelet, V. Ortega-Villa, J.C. Moise, J.N. Jaubert, W.E. Acree Jr., *J. Chem. Eng. Data* 56 (9) (2011) 3598–3606.
- [15] U. Domanska, E.V. Lukoshko, M. Krolikowski, *J. Chem. Thermodyn.* 61 (2013) 126–131.
- [16] M. Krolikowski, K. Walczak, U. Domanska, *J. Chem. Thermodyn.* 65 (2013) 168–173.
- [17] K. Padaszynski, U. Domanska, *J. Phys. Chem. B* 116 (16) (2012) 5002–5018.
- [18] Y. Chen, F. Mutelet, J.N. Jaubert, *J. Phys. Chem. B* 116 (49) (2012) 14375–14388.
- [19] A. Belabbaci, I. Mokbel, A. Ait Kaci, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (1) (2011) 17–21.
- [20] N. Chiali-Baba-Ahmed, I. Mokbel, J. Jose, L. Negadi, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (5) (2011) 719–724.
- [21] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [22] T. Boublik, V. Fried, E. Hala, *The Vapour Pressures of Pure Substances*, second ed., Elsevier, Amsterdam, 1984, ISBN 0-444-42266-8, pp. 1–972.
- [23] M.G. Freire, A.R.R. Teles, M.A.A. Rocha, B. Schroder, C. Neves, P.J. Carvalho, D.V. Evtuguin, L. Santos, J.A.P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4813–4822.
- [24] D. Van Niekerk, F. Castro-Marciano, C.M. Colina, J.P. Mathews, *Energy Fuels* 25 (2011) 2559–2564.
- [25] A. Zuniga-Morena, L.A. Galicia-Luna, F.F. Betancourt-Cardenas, *Fluid Phase Equilib.* 236 (2005) 193–204.
- [26] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5510–5515.



Contents lists available at ScienceDirect

J. Chem. Thermodynamics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jct

Corrigendum

Corrigendum to “Measurement and correlation of vapour pressures of pyridine and thiophene with [EMIM][SCN] ionic liquid” [J. Chem. Thermodyn. 72 (2014) 134–138]

Asma Khelassi-Sefaoui ^a, Fabrice Mutelet ^b, Latifa Negadi ^{a,*}, Ilham Mokbel ^{c,d}, Jacques Jose ^c^aLATA2M, Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, University of Tlemcen, Post Office Box 119, Tlemcen 13000, Algeria^bLaboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274), Equipe Thermodynamique et Energie, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Université de Lorraine, 1 rue Grandville, 54000 Nancy, France^cUMR 5280, Institut des Sciences Analytiques-5, rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France^dUniversité de Saint Etienne, Jean Monnet, F-42023 Saint Etienne – Université de Lyon, F-42023 Saint Etienne, France

It has come to our attention that in our paper published in The Journal of Chemical Thermodynamics (J. Chem. Thermodynamics 72 (2014) 134–138), there is an error reported in the title of [table 3](#) concerning the numeration of the compounds. The compounds

are correctly defined (thiophene (1), pyridine (1) and [EMIM][SCN] (2)) and reported in [table 3](#).

On the other hand, vapour pressures of thiophene (1) and pyridine (1) at mole fraction around $x_1 = 0.1$ seem to be abnormally

TABLE 3
(Vapour + liquid) equilibria for [EMIM][SCN] (2) with pyridine (1), and thiophene (1) at several temperatures.

T/K	x_1	P/kPa	U(P)/kPa	T/K	x_1	P/kPa	U(P)/kPa
<i>Pyridine (1)</i>				<i>Thiophene (2)</i>			
273.15	0.1008	0.0790	0.0025	273.15	0.1017	0.4623	0.0140
273.15	0.1831	0.1461	0.0045	273.15	0.1847	0.8277	0.0083
273.15	0.3061	0.1916	0.0058	273.15	0.3026	1.244	0.012
273.15	0.5116	0.3356	0.0102	273.15	0.4044	1.548	0.005
273.15	0.6652	0.4405	0.0133	273.15	0.5009	1.889	0.006
273.15	0.8993	0.5637	0.0170	273.15	0.6009	2.430	0.007
273.15	1.0000	0.5993	0.0181	273.15	0.6991	2.717	0.008
				273.15	0.8995	2.770	0.008
				273.15	1.0000	2.778	0.008
283.15	0.1008	0.1532	0.0047	283.15	0.1017	0.8361	0.0084
283.15	0.1831	0.2766	0.0084	283.15	0.1847	1.493	0.004
283.15	0.3061	0.3909	0.0118	283.15	0.3026	2.233	0.007
283.15	0.5116	0.6468	0.0065	283.15	0.4044	2.884	0.009
283.15	0.6652	0.8466	0.0085	283.15	0.5009	3.551	0.011
283.15	0.8993	1.070	0.011	283.15	0.6009	4.362	0.013
283.15	1.0000	1.136	0.011	283.15	0.6991	4.769	0.014
				283.15	0.8995	4.893	0.015
				283.15	1.0000	4.893	0.015
293.15	0.1008	0.2812	0.0085	293.15	0.1017	1.438	0.004
293.15	0.1831	0.5006	0.0151	293.15	0.1847	2.561	0.008
293.15	0.3061	0.7376	0.0074	293.15	0.3026	3.811	0.011
293.15	0.5116	1.173	0.012	293.15	0.4044	5.013	0.015

DOI of original article: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2013.12.033>

* Corresponding author. Tel.: +213 43 21 63 71.

E-mail addresses: latifanegadi@yahoo.fr, L_negadi@mail.univ-tlemcen.dz (L. Negadi).<http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2015.07.043>

0021-9614/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

TABLE 3 (continued)

T/K	x_1	P/kPa	U(P)/kPa	T/K	x_1	P/kPa	U(P)/kPa
293.15	0.6652	1.541	0.005	293.15	0.5009	6.151	0.018
293.15	0.8993	1.931	0.006	293.15	0.6009	7.397	0.022
293.15	1.0000	2.049	0.006	293.15	0.6991	7.997	0.024
				293.15	0.8995	8.236	0.025
				293.15	1.0000	8.217	0.025
303.15	0.1008	0.4950	0.0150	303.15	0.1017	2.366	0.007
303.15	0.1831	0.8700	0.0087	303.15	0.1847	4.206	0.013
303.15	0.3061	1.303	0.013	303.15	0.3026	6.223	0.019
303.15	0.5116	2.017	0.006	303.15	0.4044	8.221	0.025
303.15	0.6652	2.675	0.008	303.15	0.5009	9.963	0.030
303.15	0.8993	3.336	0.010	303.15	0.6009	11.94	0.04
303.15	1.0000	3.535	0.011	303.15	0.6991	12.88	0.04
				303.15	0.8995	13.29	0.04
				303.15	1.0000	13.23	0.04
313.15	0.1008	0.8340	0.008	313.15	0.1017	3.744	0.011
313.15	0.1831	1.458	0.004	313.15	0.1847	6.644	0.020
313.15	0.3061	2.176	0.006	313.15	0.3026	9.775	0.030
313.15	0.5116	3.312	0.010	313.15	0.4044	12.83	0.04
313.15	0.6652	4.450	0.013	313.15	0.5009	15.27	0.05
313.15	0.8993	5.541	0.017	313.15	0.6009	18.47	0.06
313.15	1.0000	5.863	0.018	313.15	0.6991	20.03	0.06
				313.15	0.8995	20.66	0.06
				313.15	1.0000	20.52	0.06
323.15	0.1008	1.355	0.004	323.15	0.1017	5.724	0.017
323.15	0.1831	2.365	0.007	323.15	0.1847	10.14	0.03
323.15	0.3061	3.464	0.010	323.15	0.3026	14.83	0.04
323.15	0.5116	5.223	0.016	323.15	0.4044		
323.15	0.6652	7.130	0.021	323.15	0.5009	22.34	0.07
323.15	0.8993	8.885	0.027	323.15	0.6009	27.53	0.09
323.15	1.0000	9.383	0.028	323.15	0.6991	30.18	0.10
				323.15	0.8995	31.06	0.10
				323.15	1.0000	30.80	0.09
333.15	0.1008	2.130	0.006	333.15	0.1017	8.484	0.025
333.15	0.1831	3.722	0.011	333.15	0.1847	15.01	0.04
333.15	0.3061	5.288	0.016	333.15	0.3026		
333.15	0.5116	7.948	0.024	333.15	0.4044		
333.15	0.6652	11.05	0.03	333.15	0.5009	31.43	0.09
333.15	0.8993	13.80	0.04	333.15	0.6009	39.73	0.12
333.15	1.0000	14.55	0.04	333.15	0.6991	44.18	0.13
				333.15	0.8995	45.35	0.14
				333.15	1.0000	44.88	0.13
343.15	0.1008	3.248	0.010	343.15	0.1017	12.23	0.04
343.15	0.1831	5.700	0.017	343.15	0.1847	21.63	0.06
343.15	0.3061	7.784	0.023	343.15	0.3026		
343.15	0.5116	11.72	0.035	343.15	0.4044		
343.15	0.6652	16.61	0.05	343.15	0.5009	42.76	0.13
343.15	0.8993	20.84	0.06	343.15	0.6009	55.70	0.17
343.15	1.0000	21.92	0.06	343.15	0.6991	63.04	0.19
				343.15	0.8995	64.49	0.19
				343.15	1.0000	63.71	0.19
353.15	0.1008	4.822	0.014	353.15	0.1017	17.21	0.05
353.15	0.1831	8.516	0.026	353.15	0.1847	30.39	0.09
353.15	0.3061	11.10	0.03	353.15	0.3026		
353.15	0.5116	16.79	0.05	353.15	0.4044		
353.15	0.6652	24.30	0.07	353.15	0.5009		
353.15	0.8993	30.65	0.09	353.15	0.6009	76.11	0.23
353.15	1.0000	32.17	0.10	353.15	0.6991	87.91	0.26
				353.15	0.8995	89.54	0.27
				353.15	1.0000	88.33	0.26
363.15	0.1008	6.985	0.021	363.15	0.1017	23.67	0.07
363.15	0.1831	12.44	0.04	363.15	0.1847	41.77	0.12
363.15	0.3061	15.39	0.05	363.15	0.3026		
363.15	0.5116	23.47	0.07	363.15	0.4044		
363.15	0.6652	34.69	0.10	363.15	0.5009		
363.15	0.8993	44.04	0.13	363.15	0.6009	101.7	0.3
363.15	1.0000	46.13	0.14	363.15	0.6991	120.1	0.4
				363.15	0.8995	121.7	0.4
				363.15	1.0000	119.9	0.4

$U(T) = 0.02$ K; $U(P) = 0.1 + 0.03 * P/\text{Pa}$ for $P < 600$ Pa; $U(P) = 0.01 * P/\text{Pa}$ for P in the range (600 to 1300) Pa; $U(P/\text{Pa}) = 0.003 * P/\text{Pa}$ for P over 1300 Pa; $U(x_i) = 0.0005$; and 0.95 level of confidence.

TABLE 5
 k_{ij} interaction parameters of binary mixtures at different temperatures.

lIs	Compound	T/K	k_{ij}	AAD% on mole fraction		
[EMIM][SCN]	Pyridine	273.15	0.0263	5.90		
		283.15	0.0264	5.82		
		293.15	0.0271	5.50		
		303.15	0.0262	5.60		
		313.15	0.0247	6.04		
		323.15	0.0235	7.21		
		333.15	0.0222	6.83		
		343.15	0.0199	8.93		
		353.15	0.0162	9.65		
		363.15	0.0120	9.76		
		Thiophene	Thiophene	273.15	0.0069	12.03
				283.15	0.0108	15.74
				293.15	0.0143	15.80
303.15	0.0167			15.95		
313.15	0.0184			16.21		
323.15	0.0189			16.60		
333.15	0.0193			16.64		
343.15	0.0194			23.98		
353.15	0.0227			24.25		
363.15	0.0245			24.56		

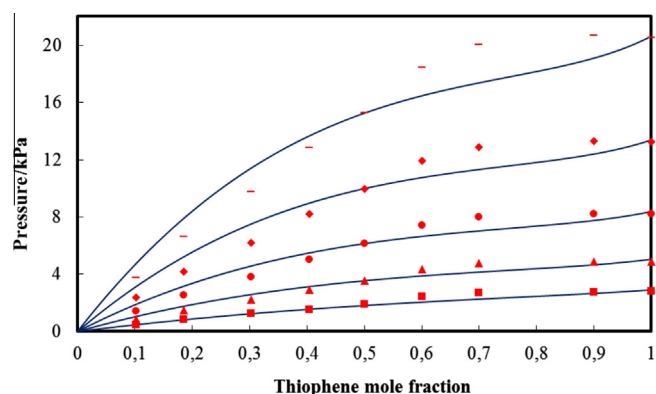


FIGURE 3. Plot of pressure against thiophene mole fraction to illustrate the experimental VLE values for the binary system {thiophene + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 273.15$ K (■), $T = 283.15$ K (▲), $T = 293.15$ K (●), $T = 303.15$ K (◆), $T = 313.15$ K (◻).

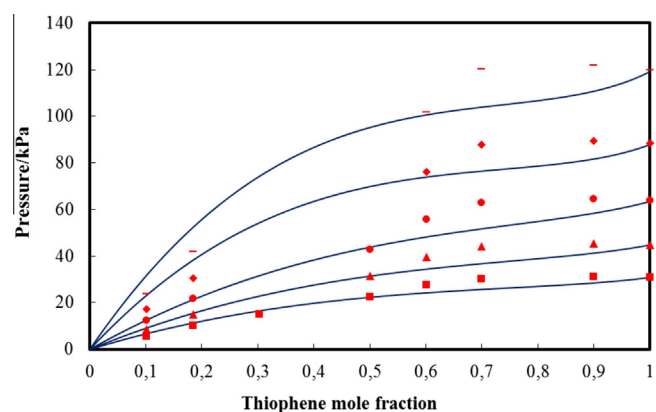


FIGURE 4. Plot of pressure against thiophene mole fraction to illustrate the experimental VLE values for the binary system {thiophene + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 323.15$ K (■), $T = 333.15$ K (▲), $T = 343.15$ K (●), $T = 353.15$ K (◆), $T = 363.15$ K (◻).

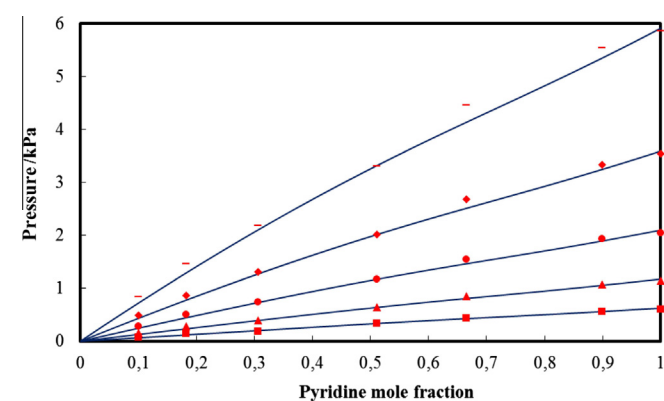


FIGURE 1. Plot of pressure against pyridine mole fraction to illustrate the experimental VLE values for the binary system {pyridine + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 273.15$ K (■), $T = 283.15$ K (▲), $T = 293.15$ K (●), $T = 303.15$ K (◆), $T = 313.15$ K (◻).

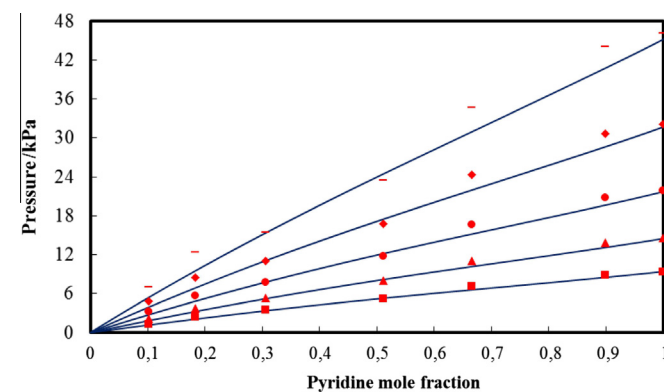


FIGURE 2. Plot of pressure against pyridine mole fraction to illustrate the experimental VLE values for the binary system {pyridine + [EMIM][SCN]} at different temperatures: $T = 323.15$ K (■), $T = 333.15$ K (▲), $T = 343.15$ K (●), $T = 353.15$ K (◆), $T = 363.15$ K (◻).

low. We checked this fraction in the whole temperature range by carrying out once again the measurements. Vapour pressures at mole fraction of about $x_1 = 0.2$ are supplementary data added in [table 3](#). It actually appears that the previous vapour pressures of thiophene (1) + [EMIM][SCN] (2) at $x_1 = 0.1$, are too low (at all the temperature range). The last correction of the paper concerns the uncertainties. The new values along with the correct expanded uncertainty (0.95 level of confidence) are now reported in [table 3](#).

Additionally, as some experimental values were corrected, calculation results using PC-SAFT EOS ([table 5](#)), and [figures 1–4](#) have been updated.