



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID -TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Théorique et Computationnelle

Par :

Melle BENYOUCEF Hafsa

Sur le thème

**Etude thermodynamique à l'aide des équations d'état
des mélanges binaires biodiesel / gazole : esters / n-alcane**

Soutenu le 07 novembre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr. CHARIF Imad Eddine	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mme. GHELLAI Saadia	MCB	ESSA Tlemcen	Examineur
Mme. AYAD Amel	MCB	Université de Tlemcen	Examineur
Mme. BELABBACI Aouicha	MCB	Université de Tlemcen	Encadrant

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

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Dans un premier lieu je remercie infiniment mon dieu tout puissant, qui m'a donné le courage d'accomplir ce modeste travail, et de surmonter toutes les difficultés. Aussi je remercie particulièrement mes parents qui m'ont beaucoup encouragée et qui m'ont donné tous les moyens pour terminer mes études.

Ce mémoire a été réalisé dans le laboratoire de recherche "thermodynamique appliquée et modélisation moléculaire LATA2M" du Département de chimie, Faculté des sciences, Université Abou-Bekr Belkaïd, Tlemcen.

*J'adresse mes plus sincères remerciements à « **Mme BELABBACI Aouicha** » Maître de Conférence B à l'université de Tlemcen, pour sa disponibilité, et la patience et l'aide qu'elle m'apportée qui sans sa méthodologie, ses orientations et ses conseils précieux, ce travail n'aurait pas été accompli.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur « **MEKELLECHE Sidi Mohamed** », Professeur à l'Université de Tlemcen qui m'a ouvert la porte pour cette spécialité (Chimie Théorique et Computationnelle). Je le remercie également pour son compréhension. Trouvez ici l'expression de mes profonds respects.*

*Je voudrais remercier Monsieur « **CHARIF Imad Eddine** » maître de conférences A à l'université de Tlemcen qui a accepté de présider ce jury. Je tiens également à remercier « **Mme AYAD Amel** » maître de conférences B à L'université de Tlemcen et « **Mme GHELLAI Saadia** » maître de conférences B à l'Ecole supérieure des sciences appliqués de*

Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Enfin je remercie toutes et tous les personnes qui m'ont aidé dans les différentes étapes de cette étude.

Merci à tous

Dédicaces

Je dédie ce travail :

- ❖ *A mes très chers parents pour leurs sacrifices.*
- ❖ *A mes frères et mes sœurs*
- ❖ *A toute ma grande famille*
- ❖ *A mes amis*
- ❖ *A Tous les membres de ma promotion de Chimie Théorique et Computationnelle que je souhaite le succès.*
- ❖ *A toutes personnes qui m'ont encouragé ou aidé au long de mes études*

SOMMAIRE

Introduction	1
Références	6
 Chapitre I : Les esters alcooliques d'acide gras d'huile végétale EMHV /EEHV	
 I.1 Les biocarburants	10
I.1.1 Biocarburants de première génération	12
I.1.2 Biocarburants de deuxième génération	12
I.1.3 Biocarburants de troisième génération	13
I.1.4 Historique de biodiesel de première génération.....	14
I.2 Ester alcoolique d'acide gras d'huile végétale	15
I.2.1 Définition de biodiesel	15
I.2.2 Nature chimique des esters d'acides gras d'huiles végétales.....	17
I.2.3 Définition des acides gras.....	17
I.2.4 Nomenclature	18
I.2.5 Les huiles végétales.....	18
I.3 Production de biodiesel	19
I.3.1 Production de l'huile.....	20
I.3.2 La transesterification de l'huile	20
I.4 Propriétés physicochimiques des biodiesels : EMHV/EEHV	21
I.5 Utilisation du biodiesel EMHV/EEHV.....	21
Références.....	23

Chapitre II : Généralités

II.1 Définition de quelques notions thermodynamique.....	26
• Mélange binaire.....	26
• Fractions molaires.....	26
• La notion de variance.....	26
• Diagramme de phases.....	26
• Courbe de rosée.....	26
• Courbe d'ébullition.....	26
II.2 Les équilibre liquide-vapeur.....	27
II.3 Méthodes du calcul des équilibres liquide-vapeur	28
II.3.1 Que-est-ce qu'une équation d'état.....	28
II.3.2 L'équation de van der Waals.....	28
II.3.3 Équation d'état de Redlich-Kwong (1949).....	31
II.3.4 Équation d'état de Soave -Redlich-Kwong (1972).....	32

• La notion de facteur acentrique.....	33
• La fonction d'attraction de Soave.....	33
II.3.5 Équation d'état de Peng-Robinson (1976).....	34
II.3.6 Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory	35
• Modèle moléculaire	36
• Description de modèle	36
• Contribution de chaîne dure	36
• Contribution de dispersion	38
• Contribution d'association	39
Références.....	41

Chapitre III : Modélisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur à l'aide des équations d'état des systèmes binaires : {EMHV + n-alcane} et {EEHV + n-alcane}

III.1 Introduction	43
III.2 Calculs des équilibres liquide – vapeur à l'aide des équations d'état	45
III.3 Résultats et discussion	48
III.3.1 Etude d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaire : {esters méthyliques + n-dodécane} et {esters éthyliques + n-dodécane}	48
III.3.2 Etude comparative entre les systèmes binaires : {esters méthyliques + n-tétradécane} et {esters méthyliques + n-dodécane}	54
Références.....	60
Conclusion	61

Introduction

Depuis la maîtrise du feu jusqu'à celle de l'atome, le développement des sociétés humaines s'est largement fondé sur la conquête de l'énergie. Dans tous les pays, l'énergie est ainsi progressivement devenue un vaste domaine qui peut être abordé sous des angles multiples. L'un des facteurs essentiels du développement économique et social, au même titre que le capital, le travail ou les ressources naturelles, et nul ne saurait désormais s'en passer. **(Gicquel et al, 2013)**

Cependant le développement rapide dans le domaine de l'énergie a eu un côté négatif sur l'environnement et en particulier sur l'atmosphère, ce qui a conduit à des changements climatiques causé par l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'air. La pollution atmosphérique en particulier dans les grandes villes industrielles ou la circulation des véhicules automobiles est intense, affecte la vie de millions de personnes réparties dans le monde entier.

Les sources de biomasse, en particulier les huiles végétales, ont attiré beaucoup d'attention en tant que source d'énergie alternative car elles sont renouvelables, disponibles localement et se sont révélées être un carburant plus propre. De nombreuses recherches ont été menées sur les possibilités d'utiliser les huiles végétales comme carburant diesel. **(Al-Widyan et al, 2002)**

Le biodiesel est connu sous le nom « esters méthyliques d'acides gras (EMAG) ou esters éthyliques d'acides gras (EEAG) » **(Knothe et al, 2010)**, est considéré comme le biocarburant renouvelable le plus prometteur qui puisse satisfaire les demande d'énergie grâce à sa production d'énergie nette robuste avec moins d'impact sur l'environnement et également une alternative ou un complément efficace au carburant diesel existant pour alimenter les moteurs à allumage par compression. **(Srinivasan et al, 2019)**

De cette manière, le biodiesel est une alternative pertinente pour remplacer les carburants fossiles dans le monde. Grace à ses caractéristiques très proches de celles du diesel fossile et à la large gamme de matières premières disponibles pour sa production. Le biodiesel a une énorme potentialité pour faire partie d'un mélange énergétique. En raison de sa parfaite miscibilité dans le gazole, le biodiesel peut être

mélangé avec ce dernier dans des proportions variables (**Sahraoui, 2018**). Le biodiesel est essentiellement composé d'esters méthyliques ou éthyliques d'acides gras obtenus par des procédés de transestérification d'huiles végétales ou de graisses animales avec du méthanol ou de l'éthanol. (**Pimentel et al, 2006**)

La description des équilibres liquide - vapeur par des modèles thermodynamiques des systèmes binaires biodiesel/gazole, dans une large gamme de température et de pression est indispensable, pour une meilleure compréhension de comportement de ces systèmes, pour la conception et la réalisation de nombreux procédés.

La modélisation est un outil qui pouvant être utilisé pour orienter des vérifications expérimentales avant la construction effective d'une unité de production pour cela il est très important d'avoir des méthodes convenables pour estimer les grandeurs thermodynamiques dans des conditions inaccessibles expérimentalement ou tout simplement pour pallier aux manques de données. (**Sahraoui, 2018**)

En thermodynamique, L'équation d'état est une relation fondamentale pour la compréhension du comportement des fluides et des mélanges de fluides.

L'équation de van der Waals, a été proposée par van der Waals dans sa thèse de doctorat en 1873. Depuis longtemps les chercheurs et les ingénieurs ont été attirés par cette équation d'état, en raison de sa simplicité et de sa flexibilité d'ingénierie. (**Kontogeorgis, 2019**)

En général, les équations d'état peuvent être classées en trois familles :

1) Les équations dérivant de l'équation de van der Waals :

- ✓ Les équations cubiques : Ces équations conservent le terme répulsif de van der Waals et modifient de façon empirique le terme attractif :
 - L'équation de Redlich-Kwong (Redlich et Kwong, 1949).
 - L'équation de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972).
 - L'équation de Peng-Robinson (Peng et Robinson, 1976).

- L'équation de Peng-Robinson corrigée par Rauzy-Peneloux (Peneloux et al, 1982).
 - ...
- ✓ Les équations non cubiques : sont des équations d'état qui modifient le terme répulsif de l'équation de van der waals, telles que :
- L'équation de Guggenheim (Guggeheim, 1965).
 - L'équation de Carnahan-Starling (Carnahan et Starlling, 1969).
 - L'équation d'état de Boublik (Boublik, 1981).
 - ...
- 2) Les équations pour les molécules en chaines : ces équations ont été proposées dans le but de représenter correctement les équilibres liquide-vapeur des composés longs a haut poids moléculaires tels que les polymères :
- Perturbed Hard Chain Theory PHCT (Beret et al, 1975).
 - Perturbed Anisotropic Chain Theory PACT (Vimalchand et al, 1985, 1986).
 - ...
- 3) Les équations pour les fluides associés, telles que :
- Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory APACT (Ikonomou et al, 1986).
 - Statistique Associating Fluide Theory SAFT (Chapman 1989, 1990).
 - Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory PC-SAFT (Gross et Sadowski, 2001).
 - ...

Comme la prédiction des propriétés du composé pur est le point de départ pour le développement d'une équation d'état pour les mélanges, les paramètres additionnels doivent être obtenus à partir des données supplémentaires relatives au composé pur. Elles nécessitent aussi une ou plusieurs règles de mélanges, pour les

règles combinées ajustables. Toutes, la prédiction d'équilibres entre phases est limitée par la précision de l'équation d'état, et la méthode utilisée pour obtenir leurs paramètres ajustables pour les règles du mélange et les règles combinées. **(Belabbaci, 2004).**

Notre travail consiste à la modélisation des équilibres liquide-vapeur de plusieurs mélanges binaires formés par des esters d'acide gras d'huile végétale et des gazoles à l'aide de :

- Deux équations d'état cubiques SRK et PR, issues de la théorie de fluide de van der Waals, incluant moins de paramètres. A cause de leur simplicité de point de vue mathématique sont largement utilisées en ingénierie pétrolière.
- L'équation d'état PC-SAFT, basée sur les théories des fluides et sur les résultats de la thermodynamique statistique. Cette équation, beaucoup plus complexe par sa structure, repose sur des bases théoriques plus rigoureuses.

A ces trois équations d'état, les règles de mélange quadratiques ont été appliquées avec un seul paramètre d'interaction binaire k_{ij} ,

La structure de ce manuscrit est divisée en trois chapitres :

- ✓ Dans une première partie (chapitre I), nous présentons en premier lieu une généralité sur les biocarburants comme des sources alternatives et leurs générations, par la suite la définition des esters d'acide gras d'huile végétale et leurs propriétés.
- ✓ Dans le second chapitre, nous rapportons brièvement quelques notions de base de la thermodynamique, et les principales équations utilisées dans le cadre de ce travail à savoir : Soave-Redlich-Kwong (1972), Peng-Robinson (1976), ainsi que l'équation PC-SAFT l'une des versions de l'équation d'état Statistical Associating Fluid Theory (SAFT).

✓ Le troisième chapitre est consacré à la représentation des résultats de la modélisation des digrammes d'équilibres liquide-vapeur isothermes des onze systèmes binaires suivants :

- Dodécanoate de méthyle (1) + dodécane (2)
- Tetradécanoate de méthyle (1) + dodécane (2)
- Hexadécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)
- Octanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)
- Hexanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)
- Hexadécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)
- Tétradécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)
- Dodécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)
- Hexanoate d'éthyle(1) + n-dodecane (2)
- Decanoate d'éthyle (1) + n-dodecane (2)
- Tetradecanoate d'éthyle (1) + n-dodecane(2)

Ce mémoire termine par une conclusion générale.

Références

- Al-Widyan, M. I., & Al-Shyoukh, A. O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresource Technology*, 85(3), 253–256. **2002**.
- Belabbaci, A. Prédiction des équilibres entre phases des systèmes binaires à l'aide des équations d'état, thèse de magister. **2004**.
- Beret S., Prausnitz J. M. Perturbed Hard-Chain Theory: An Equation of State for Fluids Containing Small or Large Molecules, *AIChE J.* **1975**, 26, 1123.
- Boublik T. Statistical Thermodynamics of Nonspherical Molecule Fluids, *Ber. Bunsenges. hys. Chem.* **1981**, 85, 1038.
- Carnahan N. F., Starling K. E. Equation of State for Nonattracting Rigid Spheres, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 635.
- 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.
- Chapman W. G., Gubbins K. E., Jackson G., Radosz M. SAFT equation of state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilibria*. **1989**, 52, 31-38.
- Gicquel R, Gicquel M. Introduction aux problèmes énergétiques globaux. Presses des MINES, 326 p.9782356710444. **2013**.
- 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.
- Guggenheim E. A. Variations on van der Waals' Equation of State for High Densities, *Mol. Phys.* **1965**, 9, 199.
- Ikonomou G. D., Donohue M. D. Thermodynamics of Hydrogen-Bonded Molecules: The Associated Perturbed Anisotropic Chain Theory, *AIChE J.* **1986**, 32, 1716.

Knothe G, Krah J, Van Gerpen J. The biodiesel handbook. Amsterdam: Elsevier; **2010**.

Kontogeorgis, G. M., Privat, R., & Jaubert, J.-N. Taking Another Look at the van der Waals Equation of State—Almost 150 Years Later. *Journal of Chemical & Engineering Data*. (2019).

Péneloux, A. ; Rauzy, E. ; Fréze, R. A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes. *Fluid Phase Equilibria* **1982**, 8, 7-23.

Peng, D. Y. ; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59-64.

Pimentel F, M., Ribeiro, G. M. G. S., da Cruz, R. S., Stragevitch, L., Pacheco Filho, J. G. A., & Teixeira, L. S. G. (2006). Determination of biodiesel content when blended with mineral diesel fuel using infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Microchemical Journal*, 82(2), 201–206.

Redlich, O. ; Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions. *Chem. Rev.* **1949**, 44, 233-244.

Sahraoui, L. Caractérisation Thermodynamique Des Binaires Esters Méthyliques/n-Alcanes Représentatifs Des Mélanges Biodiesel/Gazole. PhD Thesis, **2018**.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.* **1972**, 27, 1197-1203.

Srinivasan, G. R., Shankar, V., & Jambulingam, R. (2019). Experimental study on influence of dominant fatty acid esters in engine characteristics of waste beef tallow biodiesel. *Energy Exploration & Exploitation*, 37(3), 1098–1124.

Vilmalchand P., Celmins I., Donohue M. D. VLE Calculations for Mixtures Containing Multipolar Compounds Using the Perturbed Anisotropic Chain Theory, *AIChE J.* **1986**, 32, 1735.

Vilmalchand P., Donohue M. D. Thermodynamics of Quadrupolar Molecules: The Perturbed-Anisotropic-Chain Theory, Ind. Eng. Chem. Fundam. **1985**, 24, 246.

Chapitre I

Les esters alcooliques d'acide gras d'huile végétale EMHV/EEHV

L'énergie est une composante essentielle de l'univers. Elle est considérée comme une forme d'existence car elle est essentielle dans tous les secteurs d'activité. Elle permet la croissance économique et l'amélioration du niveau de vie des communautés.

Dès la révolution industrielle (1760-1840) et suite aux progrès technologiques atteints à ce jour, la demande d'énergie dans le monde augmente à cause de déséquilibre entre l'offre et la demande dans le secteur de l'énergie. Par ailleurs, les énergies sont classées selon leur source et leur durabilité en deux catégories : Energie renouvelable et Energie non renouvelable.

Dans le domaine de l'énergie, il y a peu d'organisations internationales dans le monde qui s'occupent principalement des sources d'énergie comparativement dans d'autres domaines notamment politiques (commerce, sécurité, développement et l'environnement). **(Van de Graaf et al, 2009)**

La première organisation internationale de l'énergie la plus connue dans le monde est sans aucun doute l'Agence internationale de l'énergie (AIE). Selon le rapport de cette Agence internationale, le monde aura besoin de 50% d'énergie en plus en 2030 par rapport à la situation d'aujourd'hui. Par ailleurs, il est mentionné dans la littérature qu'au cours des 30 dernières années, le secteur des transports a connu une croissance régulière, en particulier en raison du nombre croissant de véhicules dans le monde. **(Atabania et al, 2012)**

L'utilisation de combustibles fossiles, par les humaines exercent une influence croissante sur la température et le climat de la terre.

Les problèmes énergétiques qui se posent à l'échelle mondiale mobilisent un nombre de chercheurs sans cesse croissant afin de proposer des énergies de remplacement en général renouvelables **(Graille et al, 1982)**. Ainsi, l'analyse du cycle de vie (ACV) a été explicitement employée dans le cadre législatif en Europe et aux Etats-Unis afin de quantifier les bénéfices tirés des filières biocarburants vis-à-vis des

objectifs de réduction d'émissions des gaz à effet de serre (GES) et d'indépendance énergétique. **(Menten, 2013)**

L'amélioration de l'efficacité énergétique est considérée comme l'une des mesures les plus prometteuses pour réduire les émissions mondiales de CO₂ **(Siitonen et al, 2010)**. Parmi les solutions pour la lutte contre les résultats de changement climatique c'est de remplacer les carburants d'origine fossile par des carburants alternatifs ou biocarburants.

I.1. Biocarburants

Dès 1900, Rudolf Diesel signalait déjà la possibilité d'utiliser les huiles végétales ou animales dans ses moteurs. Ces travaux ont été repris par la suite, notamment au cours de la deuxième guerre mondiale (1939-1945). **(Graille et al, 1982)**

Du point de vue du biologiste, la biomasse représente toutes les matières organiques d'origine animale et végétale présentes sur terre. Cette biomasse peut être exploitée pour remplacer des énergies fossiles polluantes par une source d'énergie propre et renouvelable. La production d'énergie à partir de sources renouvelables « biomasse » constitue une alternative économiquement fiable et suffisamment prometteuse. Elle devient possible dans la mesure où la matière première organique pour la production de biocarburant peut bénéficier de subventions locales. Cette technique bien maîtrisée peut contribuer au développement durable et à la création de nouveaux emplois. **(Rajaeifar et al, 2017)**

Les biocarburants sont donc issus de matières organiques (biomasse) essentiellement végétales. La biomasse ainsi exploitée est renouvelable à la différence des énergies fossiles tels que le pétrole, le gaz naturel et le charbon qui sont en cours d'épuisement donc non renouvelables. En outre, ce n'est pas son seul atout : elle présente le plus fort potentiel de croissance parmi les différentes sources d'énergie renouvelables et elle est produite localement. **(Ballerini, 2007)**

Les carburants produits par cette technique sont appelés « carburants verts ». L'expression « biocarburant » vient du grec « bios » signifiant vie ou vivant et du latin « carbo » signifiant « charbon » ou « carbone ». On emploie également les expressions « carburant vert » et « agrocarburants ». Les biocarburants sont donc des carburants produits à partir de matériaux organiques non-fossiles renouvelables. Leur production peut se faire de différents procédés : a) des huiles et d'alcools (obtenu par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé) ; b) de carburants gazeux obtenus à partir de la biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane) ; c) de charbon de bois. (Hamad, 2009)

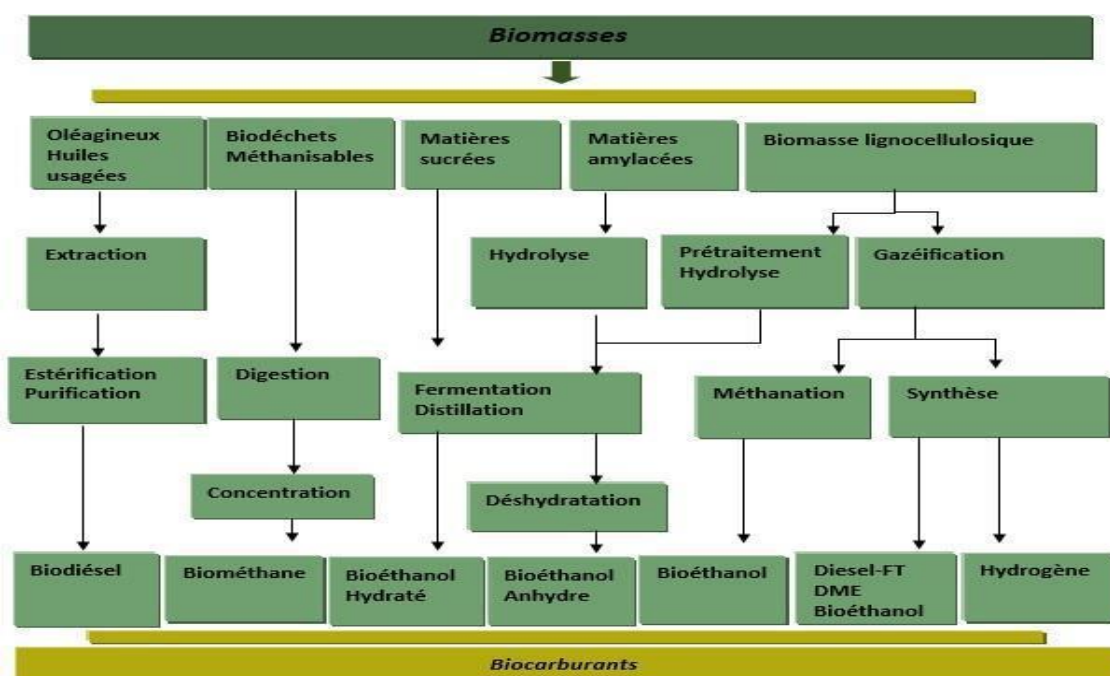


Figure I. 1. Diagramme de synthèse des biocarburants à partir de la biomasse.

Les 10 biocarburants cités par la CE (Communauté Européenne) sont : bioéthanol, biodiesel (esters HV), biogaz, biométhanol, biodiméthyléther (bio-DME), bio-ETBE, bio-MTBE, biocarburants synthétiques, biohydrogène, huiles végétales pures. (Poitrat, 2005)

Par ailleurs, on distingue les biocarburants de première et de seconde génération. Cette appellation est utilisée pour différencier a) les carburants issus d'une agriculture à finalité alimentaire, b) des carburants issus de source lignocellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) (Hamad, 2009). Avec les sources

mentionnées précédemment il faut ajouter la biomasse algale (micro et macro algues) qui constituerait une autre voie très prometteuse de biocarburants dits de troisième génération.

I.1.1. Biocarburants de première génération

Les deux filières principales de biocarburants liquides sont aujourd'hui la production de bioéthanol obtenue grâce à la fermentation de produits végétaux (blé, maïs, betterave, canne à sucre, etc.) et de biodiesel à partir d'huiles (dont les principales sont celles de colza, tournesol, soja et palme). Il existe également une filière dédiée au biogaz (bio-méthane) qui peut remplacer le gaz naturel. Quant à la filière basée sur le charbon de bois, elle est très peu utilisée. Ces différentes filières produisent des biocarburants dits « **de première génération** ». (Persillet, 2012)

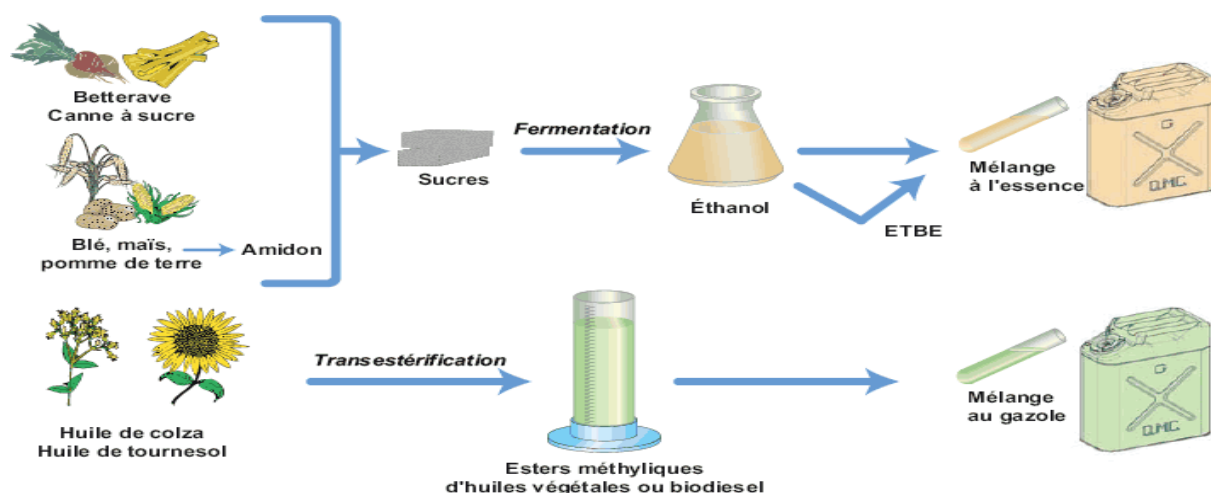


Figure I. 2. Biocarburants de première génération

I.1.2. Biocarburants de deuxième génération

Les biocarburants de seconde génération sont obtenus à partir de la biomasse lignocellulosique constituée des résidus agricoles et forestiers (bois, paille, fourrage, etc.), de cultures à croissance rapide et des sous-produits de transformation qui ne rentreraient pas en concurrence directe avec les cultures destinées à l'alimentation

humaine et/ou animale. Une nouvelle stratégie utilise des composés aromatiques à partir de déchets de bois. (Sahraoui, 2018)

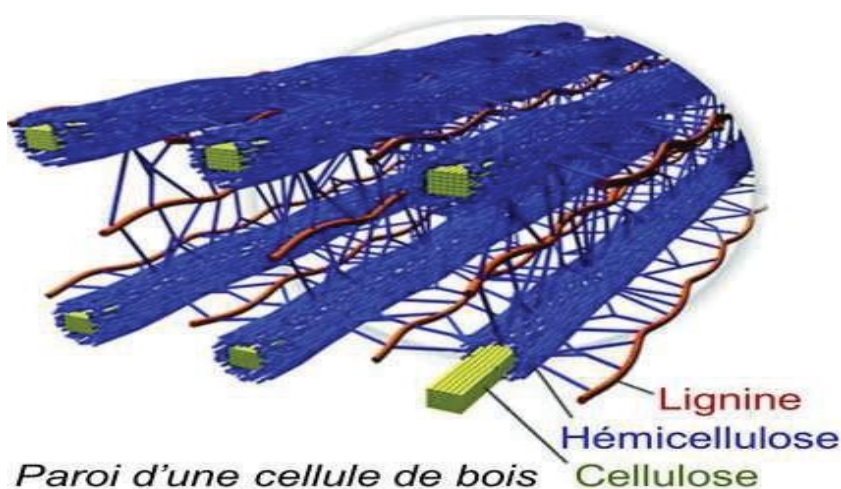


Figure I.3. Constitution de la biomasse

I.1.3. Biocarburants de troisième génération

Les biocarburants de troisième génération peuvent être obtenus par conversion de la biomasse algale (micro ou macro algues, ou organismes marins). La biomasse algale est un peu particulière car des milliers d'espèces sont encore méconnues. A partir de cette biomasse, le potentiel d'obtention de carburants est important, mais qui est pour l'instant limité par des contraintes d'ordre économique. (Ramirez, 2013)

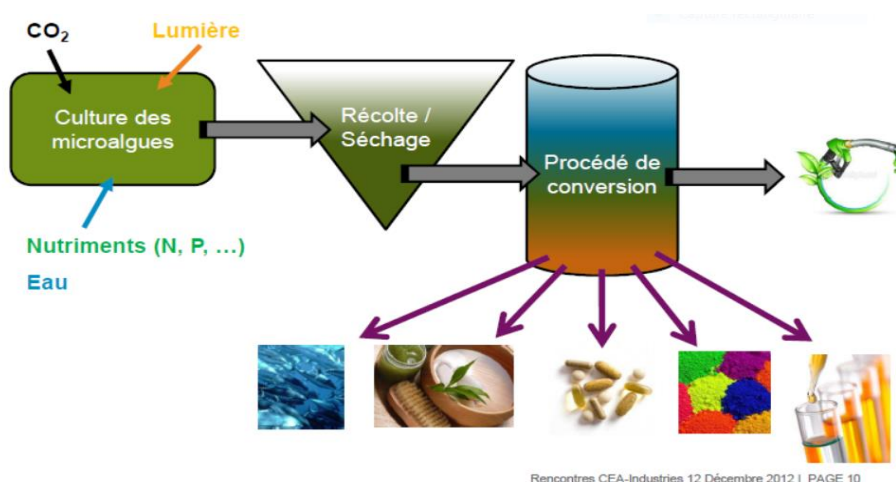


Figure I.4. Biocarburant de troisième génération

En résumé, les biocarburants se classent dans le tableau I.1 comme suit par génération.

Tableau I-1. Classification des biocarburants (Srivastava et al, 2018)

Carburants	Matières premières
1. Première génération	
Bioalcools :	
- Ethanol, propanol, butanol	- Amidons à base de blé, sucre, canne à sucre, mélasse, pommes de terre.
- Biodiesel	- Huiles et graisses, y compris graisses animales, huiles végétales, huiles de noix et chanvre.
- Diesel vert	- A base d'hydrocraquage et de matière grasse.
2. Deuxième génération	
- Ethanol	- Biomasse lignocellulosique, bagasse.
- Biobutanol	- Biomasse lignocellulosique, bagasse.
3. Troisième génération	
- Bio-oil	- Algues.

Après cet aperçu sur les générations de biocarburants, nous donnons plus de détails sur le biodiesel de première génération.

I.1.4. Historique de biodiesel de première génération

Le processus de fabrication de carburant à partir de matières premières de biomasse, utilisé au 19e siècle est essentiellement le même que celui d'aujourd'hui. Du point de vue historique, l'avènement du biodiesel est plus politico-économique que technologique. Il faut rappeler qu'au début du 20e siècle, il y a eu l'introduction de l'essence comme carburant pour automobile. Les compagnies pétrolières ont été obligées de raffiner autant de pétrole brut pour fournir de l'essence qu'il leur restait

avec un surplus de distillat, ce qui est un excellent carburant pour moteurs diesel et beaucoup moins cher que le carburant à partir d'huiles végétales. Cependant, les perspectives d'épuisement des ressources non renouvelables ont été toujours des préoccupations et particulièrement pour le pétrole. Par ailleurs, les agriculteurs ont de leur côté cherché de nouveaux débouchés pour leurs produits. Par conséquent, les travaux se sont poursuivis sur l'utilisation des huiles végétales comme carburant. La production de biodiesel à partir d'huiles végétales n'est pas un processus nouveau. La conversion d'huiles végétales ou de graisses animales en esters monoalkyliques ou en biodiesel est connue sous le terme « transestérification ». De même, la transestérification des triglycérides dans les huiles est un processus ancien.

En effet, Duffy et Patrick ont dirigé des travaux sur la transestérification dès 1853. Il est rapporté dans la littérature que « Life for the moteur diesel » a commencé en 1893 lorsque le célèbre inventeur allemand, Rudolph Diesel, a publié un article intitulé «La théorie et la construction d'un moteur thermique rationnel». (Demirbas, 2009)

L'idée d'utilisation de l'huile végétale comme substitut du gazole a été démontrée par l'inventeur du moteur diesel, Rudolph Diesel, vers 1900, lorsque l'huile végétale a été proposée comme carburant pour les moteurs. Les huiles végétales ont un bon pouvoir calorifique et fournissent des gaz d'échappement presque sans soufre et composés polycycliques aromatiques. En raison du fait que les huiles végétales sont produites à partir de plantes, leur combustion conduit à un CO₂ entièrement recyclable. (Stavarache et al, 2004)

I.2 Ester alcoolique d'acide gras d'huile végétale

I.2.1 Définition de biodiesel

Le biodiesel est un carburant produit à partir des matières premières qui peuvent être des huiles végétales ou des graisses animales.

Dans le cas des huiles végétales comme une matière première, le biodiesel peut appeler aussi :

- *Esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV)*
- *Esters éthyliques d'huiles végétales (EEHV)*

Le biodiesel peut remplacer le diesel d'origine pétrolier dans les moteurs des véhicules lourds (camions et engins) et légers (voitures). Leurs sources doivent répondre à deux critères très importants :1) Bas prix de production. 2) Une large échelle de production. **(Hamad, 2009)**

Le biodiesel peut être également utilisé en mélange avec le pétrodiesel dans les proportions suivantes : 20% de biodiesel et de 80% de pétrodiesel.

Les normes relatives à ces deux composants sont indiquées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Comparaison entre les biodiesels et le pétro diesel avec les normes. **(Bettahar et al, 2016)**

	Biodiesel HF (50%)	Biodiesel de mélange	Petrodiesel Naftal (conforme à la norme NA8111)	Normes internationales de biodiesel
Densité	0,886	0,874	0,831	0,86-0,9
Viscosité	5,33	4,53	4,32	1,9-6 D445
Point éclair	186	178	67	101 Min
Point d'écoulement	0	-3	-9	- 15 ÷10 ASTM D6751
Point de congélation	-1	-1	-	-3 ÷12 ASTM D6751
Indice de cétane	58	51	54,1	51Min
Indice de réfraction	1,4557	1,4535	-	-
Indice d'acide	0,48	0,7	-	0,8 max

I.2.2 Nature chimique des esters d'acides gras d'huiles végétales

Les esters d'acide gras d'huile végétale. Sont obtenus à partir de la réaction entre un alcool et les acides des huiles végétales.

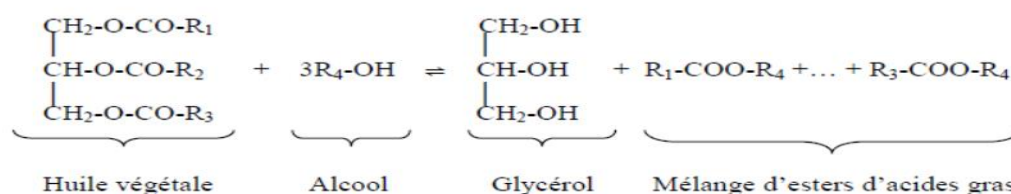


Figure I.5. Réaction d'obtention d'une huile végétale.

I.2.3 Définition des acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques aliphatiques à chaîne linéaire. La définition la plus large inclut toutes les longueurs de chaîne carbonée mais la plupart des acides gras d'origine naturelle ont une chaîne comprenant entre 4 (C₄) et 22 (C₂₂) atomes de carbone. Il existe plus de mille acides gras mais seulement une vingtaine d'entre eux se retrouvent de façon significative dans les huiles et graisses. Les acides gras les plus courants sont les C₁₆ et C₁₈. En deçà de cette longueur, on parle d'acide gras à courte ou moyenne chaîne et au-delà, d'acide gras à longue chaîne de carbone. (Diallo, 2010)

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux Etats-Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja, ils sont les plus grands producteurs de l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza (Pinto et al, 2005). L'Algérie est un pays situé dans une zone géographique menacé par le changement climatique,

même si elle ne fait pas partie des pays pollueurs, l'Algérie a une volonté de réduire les émissions de gaz à effet de serre et de réduire notre dépendance actuelle aux produits pétroliers cela a ouvert la voie au développement des biocarburants parce que le secteur du transport est le plus polluant en Algérie, alors que Les biocarburants de deuxième génération semblent intéressants à développer en Algérie. (Aziza, 2010)

I.2.4 Nomenclature

Les acides gras font partie de la famille des lipides, molécules organiques insolubles dans l'eau. Les lipides ont fait l'objet de nombreuses classifications. Celle de Hennen (1995) classe ces molécules en 6 catégories de substances : les triglycérides, les glycérophospholipides, les sphingolipides, les terpénoïdes, les stérols et stéroïdes et enfin les acides gras. (Cuvelier et al, 2004)

I.2.5 Les huiles végétales

Les oléagineux sont des plantes contenant des graines qui servent à produire industriellement de l'huile donc les huiles végétales sont des corps gras extraits à partir des différentes graines (amandes, fruits secs), elles sont majoritairement composées de triacylglycérols (trois fonctions ester) communément appelés triglycérides. Parmi les plantes cultivées, nous citons : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général toutes les graines contiennent de l'huile. (Agbezo, 2011)

A titre de rappel, la formule semi-développée d'un triglycéride est présentée dans le schéma ci-dessous. Les radicaux R, R' et R'' étant des chaînes carbonées linéaires.

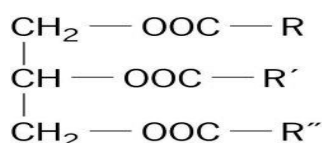


Tableau I.3. Caractéristiques physicochimiques de quelques huiles d'origine végétale (Vaitilingom, 1992).

	Densité (20°)	Viscosité 20° C(cSt)	Point fusion (C°)	Point de trouble (C°)	Point éclair (C°)
Arachide	0,914	85	0 / -3	9	258
Colza	0,916	77	0 / -2	-11	320
Coprah	0,915	30-37	23/26	20/28	
Coton	0,921	73	2 / -2	-1	243
Olive	0,914	80-95	0 / -3		
Palme	0,915	95-106	23/50	31	280
Purghere	0,920	55			260
Soja	0,920	58-63	-20 / -23	-4	330
Tournesol	0,925	55-61	-16 / -18	-5	319

I.3 Production de biodiesel

La production de biodiesel à partir de grains oléagineux comprend deux phases importantes, sont la production de l'huile à partir des grains et la transformation de cette huile en biodiesel.

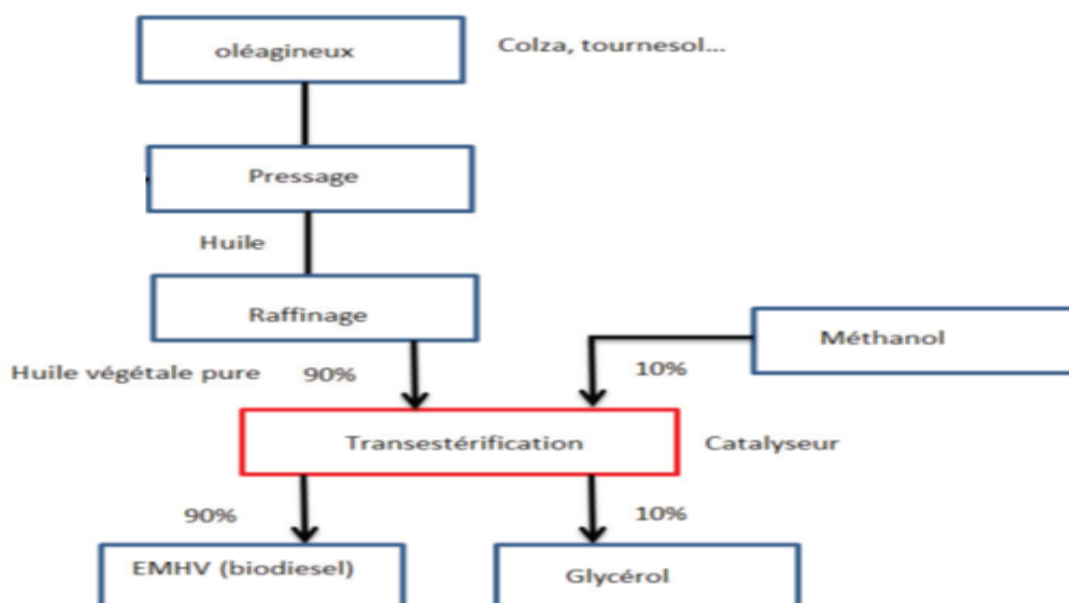


Figure I.6. Etapes d'obtention du biodiesel à partir d'oléagineux

I.3.1 Production de l'huile :

Cette première phase est identique à celle requise pour produire de l'huile végétale destinée à la consommation humaine. Elle est réalisée par pressage, à froid ou à chaud, ou par extraction à l'aide d'un solvant. **(Brodeur et al, 2008)**

➤ Par pressage

Le pressage à froid, utilisé principalement pour les olives et les noix, permet d'extraire l'huile par pressages successifs à une température inférieure à 80°C. Le rendement de cette méthode est faible, le contenu en matière grasse du résidu de pressage (le tourteau) demeurant entre 6 et 12 %. Sous pressage à chaud, les graines sont préchauffées à 90°C puis pressées par une vis sans fin où la température atteindra jusqu'à 120°C. Le rendement est ainsi amélioré, la teneur en matière grasse dans le tourteau étant de l'ordre de 4 à 6 %. **(Brodeur et al, 2008)**

➤ Par extraction

Le procédé d'extraction consiste à retirer l'huile du grain à l'aide d'un solvant. Les graines doivent être préalablement dépoussiérées et le plus souvent décortiquées ou dépelliculées. Les lipides sont ensuite extraits par solubilisation dans un solvant organique (comme l'hexane) chauffé à 50 - 60°C puis, par percolation à contre-courant du solvant pendant 4 à 5 heures. Le mélange d'huile et de solvant ainsi obtenu est distillé par chauffage (115 - 120°C) sous aspiration et injection de vapeur. Le rendement de cette méthode est grandement supérieur au rendement obtenu par pressage, car elle produit des tourteaux déshuilés contenant de 0,5 à 2,5 % de matière grasse. **(Brodeur et al, 2008)**

I.3.2 La transesterification de l'huile

La transesterification ou alcoololyse est la réaction la plus utilisée pour la transformation chimique des huiles végétales. La réaction réversible a lieu en présence d'un alcool et peut être catalysée, généralement par une base ou un acide. Chaque molécule de triglycéride ainsi traitée génère trois molécules d'esters et une molécule de glycérol. Le pourcentage et le type d'acides gras présents dans l'huile détermineront les types et quantités d'esters que l'on retrouvera à la fin de la

réaction. La production du glycérol, qui est par la suite séparé des esters, permet d'éviter la formation d'acroléine lors de la combustion de ces derniers dans le moteur. Par ailleurs, le glycérol possède une valeur marchande, surtout lorsqu'il est pur. Sa récupération à la fin de la réaction peut contribuer ainsi à réduire le coût global de production du biodiesel. Le glycérol peut, être valorisé par des procédés chimiques et enzymatiques en éthers, éthanol ou acide citrique, etc. (Nikiema, 2008)

I.4 Propriétés physicochimiques des biodiesels : EMHV/EEHV

Les esters méthyliques/éthyliques d'huile végétale (EMHV/EEHV) présentent généralement les caractéristiques suivantes : (Sahraoui, 2018) et (Khairi, 2016)

- ✓ Sont biodégradables.
- ✓ Sont insolubles dans l'eau.
- ✓ Sont parfaitement miscible dans le gazole.
- ✓ Ont la couleur et l'odeur de l'huile végétale utilisée.
- ✓ Ont une température d'ébullition relativement élevée et une pression de vapeur très faible.
- ✓ Ont une viscosité élevée par rapport aux solvants organiques traditionnels mais une tension superficielle équivalente. La viscosité des EMHV est fortement réduite par rapport à celle de l'huile végétale d'origine. Par exemple, les viscosités cinématiques des EM d'huiles de soja et de colza sont respectivement 7 et 8 fois plus petites que celles des huiles de soja.
- ✓ La combustion de ces biodiesels produit moins de soufre et moins de composés aromatiques, moins de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures non brûlés.

I.5 Utilisation du biodiesel EMHV/EEHV

Généralement, le biodiesel ou les mélanges des biodiesels peuvent être distribués et utilisés de la même manière que le diesel produit à partir de pétrole brut fossile (Majer et al, 2009). Le biodiesel est l'une des meilleures sources d'énergie renouvelable, non seulement produit moins d'impact sur l'environnement mais aussi parce qu'il offre l'avantage de la durabilité, étant biodégradable et non toxique

(Hilioti, 2017). Donc la principale utilisation de biodiesel est comme des biocarburants dans des moteurs à combustion interne à allumage par compression. Les biodiesels trouvent plusieurs utilisations comme solvants. L'utilisation la plus répandue est celle d'agent nettoyant pour les pièces métalliques et en imprimerie. Les biodiesels peuvent remplacer les solvants traditionnels dans la formulation des agents de démoulage du béton dans le domaine de la construction mais aussi dans celle des fluidifiants pour le bitume dont le rôle est de ramollir le bitume pendant son stockage et sa mise en œuvre. **(Diallo, 2010)**

Références

- Agbezo, D. Adaptation d'un moteur diesel à l'utilisation d'huile végétale pure (HVP) comme carburant : application au prototype « Flexy Energy » Mémoire pour l'obtention du master en Génie électrique, **2011**.
- Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S. A Comprehensive Review on Biodiesel as an Alternative Energy Resource and Its Characteristics. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16 (4), 2070–2093.
- Aziza, M, A. Perspectives de développement de la bioénergie en Algérie.CDER, Bulletin des Energies Renouvelables - N° 17. **2010**.
- Ballerini, D. Le Plein de Biocarburants?: Enjeux et Réalités; Editions Technip, **2007**.
- Bettahar, Z.; Cheknane, B.; Boutemak, K. Etude de La Transestérification d'un Mélange Des Huiles Usagées Pour La Production Du Biodiesel. *Rev. Energ. Renouvelables* **2016**, 19 (4), 603–613.
- Brodeur, C.; Cloutier, J.; Crowley, D.; Desmeules, X.; Pigeon, S.; Saint-Arnaud, R. M. La Production de Biodiesel à Partir de Cultures Oléagineuses. *Cent. Réf. En Agric. Agroaliment. Qué.* **2008**.
- Cuvelier, C.; Cabaraux, J.-F.; Dufrasne, I.; Hornick, J.-L.; Istasse, L. Acides gras : nomenclature et sources alimentaires. *Ann. Médecine Vét.* **2004**, 148 (3).
- Demirbas, A. Biofuels Securing the Planet's Future Energy Needs. *Energy Convers. Manag.* **2009**, 50 (9), 2239–2249.
- Diallo, F. B.; Bégin, D.; Gérin, M.; Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail; Direction des communications. La substitution des solvants par les esters méthyliques d'acides gras d'huiles végétales; IRSST, Direction des communications: Montréal, **2010**.

Graille, J.; Lozano, P.; Pioch, D.; Geneste, P.; Guida, A. Esters méthyliques ou éthyliques comme carburant diesel de substitution. *Oléagineux* **1982**.

Hamad, B. Transestérification Des Huiles Végétales Par l'éthanol En Conditions Douces Par Catalyses Hétérogènes Acide et Basique. PhD Thesis, **2009**.

Hilioti, Z.; Michailof, C. M.; Valasiadis, D.; Iliopoulou, E. F.; Koidou, V.; Lappas, A. A. Characterization of Castor Plant-Derived Biochars and Their Effects as Soil Amendments on Seedlings. *Biomass Bioenergy* **2017**, 105, 96–106.

Khari Karim. Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs. thèse de doctorat de l'Ecole des Mines de Nantes. **2016**.

Majer, S.; Mueller-Langer, F.; Zeller, V.; Kaltschmitt, M. Implications of Biodiesel Production and Utilisation on Global Climate—a Literature Review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2009**, 111 (8), 747–762.

Menten, F. M. Nouvelles approches pour l'évaluation environnementale des biocarburants avancés. phdthesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, **2013**.

Nikiema, J.; Heitz, M. Le Biodiesel. II. Production—Une Synthèse. *Can. J. Civ. Eng.* **2008**, 35 (1), 107–117.

Persillet, V. Les Biocarburants de Première Génération: Un Bilan Mondial Mitigé. *INRA Sci. Soc.* 2012, No. 1/2012, mars **2012**, 1–7.

Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. de P.; Andrade, J. B. de. Biodiesel: An Overview. *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, 16 (6b), 1313–1330.

Poitrat Etienne ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie) Lyon 29 avril **2005**.

Rajaeifar, M. A.; Abdi, R.; Tabatabaei, M. Expanded Polystyrene Waste Application for Improving Biodiesel Environmental Performance Parameters from Life Cycle Assessment Point of View. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, 74, 278–298.

Ramirez, L. Production de Bio-Carburants de 3ème Génération à Partir de Microalgues. PhD Thesis, **2013**.

Sahraoui, L. Caractérisation Thermodynamique Des Binaires Esters Méthyliques/n-Alcanes Représentatifs Des Mélanges Biodiesel/Gazole. PhD Thesis, **2018**.

Siitonen, S.; Tuomaala, M.; Ahtila, P. Variables Affecting Energy Efficiency and CO₂ Emissions in the Steel Industry. *Energy Policy* **2010**, 38 (5), 2477–2485.

Srivastava Neha, Manish Srivastava, P.K. Mishra, S.N. Upadhyay, Pramod W. Ramteke, Vijaj Kumar Gupta. Livre: Sustainable Approaches for Biofuels Production Technologies. **2018**.

Stavarache, C.; Vinatoru, M.; Nishimura, R.; Maeda, Y. Fatty Acids Methyl Esters from Vegetable Oil by Means of Ultrasonic Energy. *Ultrason. Sonochem.* **2005**, 12 (5), 367–372.

Vaitilingom, G. Huiles Vegetales-Biocombustible Diesel : Influence de La Nature Des Huiles et En Particulier de Leur Composition En Acides Gras Sur La Qualite Carburant. These de doctorat, Orléans, **1992**.

Van de Graaf, T.; Lesage, D. The International Energy Agency after 35 Years: Reform Needs and Institutional Adaptability. *Rev. Int. Organ.* **2009**, 4 (3), 293 317.

Chapitre II

Généralités

II.1 Définition de quelques notions thermodynamique :

- **Mélange binaire :**

Mélange constitue de deux compose A et B peuvent chacun subir un changement d'état

- **Fractions molaires :**

On définit un mélange binaire comme un mélange composé de deux entités en phase liquide ou en phase gazeuse.

x_A et x_B : les fractions molaires du corps A et du corps B dans la phase liquide.

y_A et y_B : les fractions molaires dans la phase vapeur.

- **La notion de variance :**

Considérons un système comprenant « N » constituants ne réagissant pas entre eux et répartis dans « ϕ » phases en équilibre. On appelle variance ou degré de liberté de ce système, le nombre minimal de variables intensives indépendantes qu'il faut fixer arbitrairement pour que l'état du système soit entièrement déterminé. (Foussard, 2005)

- **Diagramme de phases :**

Diagramme de phases, est une représentation graphique utilisée en thermodynamique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables.

- **Courbe de rosée :**

Ensemble des points de début de liquéfaction de la phase gazeuse (première goutte de liquide)/ensemble des points de fin de vaporisation de la phase liquide (dernière goutte de liquide).

- **Courbe d'ébullition :**

Ensemble des points de début de vaporisation de la phase liquide (première bulle de vapeur)/ensemble des points de fin de liquéfaction de la phase gazeuse (dernière bulle de vapeur).

II.2 Les 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 :

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

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 de coefficients d'activité. Les expressions des fugacités pour chaque phase sont employées et la constante d'équilibre s'explicite ainsi par :

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

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 :

$$y_i = \frac{p_i(T)}{p} \cdot x_i \quad i=1, N \quad (\text{II.3})$$

- 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 :

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

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 . (Ayad, 2012)

II.3 Méthodes du calcul des équilibres liquide-vapeur

Dans ce travail, nous avons mis l'accent sur les équations d'état.

II.3.1 Que-est-ce qu'une équation d'état ?

Une équation d'état est une équation qui décrit l'état de la matière sous des conditions physiques. Elle nous fournit la relation mathématique entre des fonctions d'état associées à la matière, comme par exemple la température T , la pression P , et le volume V sous la forme : (belkadi, 2008)

$$f(P; T; V; X) = 0 \quad (\text{II.5})$$

Le terme état désigne l'état physique : solide, liquide ou gaz

II.3.2 L'équation de van der Waals

La première équation d'état capable de prédire et représenter aussi bien les phases liquides que gazeuses a été proposée par van der Waals en 1873, (Van der Waals, 1873). Bien que celle-ci fût dérivée de manière très intuitive, elle permit de

modéliser les comportements des fluides correctement d'un point de vue qualitatif. Selon les hypothèses de van der Waals, la molécule modélisée a un diamètre fini, ceci induisant qu'une partie de volume v n'est pas disponible pour les mouvements moléculaires. Ainsi, si nous considérons un système fermé à volume constant, la pression interne du fluide est produite par les collisions des molécules contre sa paroi. Cependant, le volume disponible n'est pas v mais $v - b$, où b est une constante caractéristique de chaque fluide appelé le covolume (où volume exclu). D'un autre côté, les attractions moléculaires ont tendance à contrecarrer la pression par l'augmentation de la vitesse entre molécules. La baisse de pression est proportionnelle au nombre de molécules par unité de volume et inversement proportionnelle au volume. Ainsi, la diminution de la pression dus aux attractions intermoléculaires est de $(-a/v^2)$. Il est ensuite admis que le volume disponible $(v - b)$ et la pression corrigée $(P + a/v^2)$ obéissent à la loi des gaz parfaits. (Sengers et al, 2000)

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (\text{II.6})$$

Ceci amène une équation d'état à deux termes pour la pression :

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Partie répulsive : } P_{\text{rép}} = \frac{RT}{v - b} \\ \text{Partie attractive : } P_{\text{att}} = -\frac{a}{v^2} \end{array} \right.$$

Correspondant respectivement aux contributions répulsives et attractives à la pression. Bien que les termes originaux de van der Waals ne représentent pas quantitativement les réelles forces répulsives et attractives, il est prouvé que le concept même de séparation de ces termes dans les équations d'état est extrêmement

pertinent pour représenter les propriétés des fluides. D'ailleurs, il s'agit de la pierre angulaire de la théorie de van der Waals généralisée. **(Sengers et al, 2000)**

L'équation originale de van der Waals a deux caractéristiques importantes qui la rendent très pratique à calculer. Premièrement, elle peut être réécrite sous la forme d'un polynôme du troisième degré en volume (d'où le nom d'équation cubique), donc analytiquement facile à résoudre pour calculer les densités. C'est pourquoi le terme « cubique » a été retenu dans les développements qui ont suivi. Deuxièmement, les deux paramètres a et b peuvent être ajustés sur des données expérimentales. Ils peuvent également être déterminés d'après les coordonnées du point critique du fluide étudié défini par les deux équations définissant ce point caractéristique.

Au point critique, l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale. D'où :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (\text{II.8})$$

Après un simple développement algébrique, les valeurs des paramètres a et b peuvent être déduites et sont fonction de la température T_c et pression P_c critiques du fluide considéré.

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

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (\text{II.10})$$

Les valeurs numériques des paramètres adimensionnels Ω_a , Ω_b , et du facteur de compressibilité critique étant :

$$\Omega_a = \frac{27}{64}, \quad \Omega_b = \frac{1}{8} \quad \text{et} \quad Z_c = \frac{3}{8} \quad (\text{II.11})$$

Les équations d'état issues de la théorie de van der Waals peuvent être divisées en deux grandes familles :

- Le premier type regroupe les équations d'état cubiques issues de la théorie de fluide de van der Waals. Ces équations conservent le terme répulsif de van der Waals et modifient de façon empirique le terme attractif.
- La seconde catégorie regroupe l'ensemble des équations basées sur les théories des fluides et sur les résultats de la thermodynamique statistique. Ces équations, beaucoup plus complexes par leur structure, reposent sur des bases théoriques plus rigoureuses.

Dans ce qui suit nous rapportons les principales équations d'état utilisées dans le cadre de ce travail, à savoir les équations SRK, PR et PC-SAFT.

II.3.3 Équation d'état de Redlich-Kwong (1949) :

En 1949, ce modèle tient compte d'une modification empirique du terme attractif de l'équation de van der Waals. (**Redlich, 1949**)

L'équation proposée par Redlich et Kwong (1949) est représentée par :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v + b)} \quad (\text{II.12})$$

$$a = \Omega_a \frac{R^2 T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{II.13})$$

L'équation d'état de Redlich-Kwong peut s'écrire de la manière suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (\text{II.15})$$

$$\alpha(T_r) = \frac{1}{\sqrt{T_r}} \quad (\text{II.16})$$

Comme pour l'équation de van der Waals le covolume b garde la même expression (cf. (II.15)).

Les paramètres Ω_a et Ω_b sont :

$$\Omega_a = 0.42748 \quad \Omega_b = 0.086640 \quad Z_c = \frac{1}{3} \quad (\text{II.17})$$

Exprimée en fonction du facteur de compressibilité, l'équation de Redlich-Kwong a une forme cubique en posant

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad \text{et} \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (\text{II.18})$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.19})$$

II.3.4 Équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (1972)

L'équation de Soave-Redlich-Kwong (SKR) est parmi le grand nombre d'améliorations basées sur le modèle RK, elle a été introduite en 1972 par l'ingénieur italien Giorgio Soave qui a remplacé La fonction attractive ($a/T^{0.5}$) par une

formulation plus complexe faisant intervenir un nouveau paramètre : le facteur acentrique ω (défini et introduit par Pitzer).

La notion de facteur acentrique

Le facteur acentrique, noté ω , est défini par la relation suivante :

$$\omega = \log_{10}(P_r^{sat})_{fluidesimpleT_r=0.7} - \log_{10}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} \quad (\text{II.20})$$

or, pour les fluides simples, $P_r^{sat} = 0.1$ pour $T_r = 0.7$, ainsi :

$$\omega = -\log_{10}(P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad (\text{II.21})$$

La fonction d'attraction de Soave :

Soave faisant intervenir le facteur acentrique est appelée fonction α . Le paramètre d'attraction dépendait uniquement du point critique (T_c ou P_c).

Soave a introduit la fonction α suivante (Soave, 1972) :

$$\alpha(T_r) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{II.22})$$

$$m = M_0 + M_1\omega + M_2\omega^2 \quad (\text{II.23})$$

Avec :

$$M_0 = 0.48, \quad M_1 = 1.574, \quad M_2 = -0.176 \quad (\text{II.24})$$

La fonction m (cf. (II.23)) est donc uniquement dépendante de la molécule considérée par le biais du facteur acentrique.

Exprimée en fonction du facteur de compressibilité, l'équation de Soave-Redlich-Kwong a la forme cubique :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (\text{II.25})$$

La valeur de Ω_a reste inchangée (la même que celle dans l'équation de Redlich-Kwong). L'équation de Soave-Redlich-Kwong conserve la même valeur du facteur de compressibilité critique ($Z_c = 1/3$) qui reste donc trop élevée par rapport aux valeurs expérimentales constatées.

II.3.5 Équation d'état de Peng-Robinson (1976)

En 1976, Peng et Robinson reprennent les travaux de Soave afin d'améliorer l'équation SRK, notamment la prédiction des volumes en phase liquide. La forme de la fonction $\alpha(T_r)$ reste identique à celle proposée par Soave, en revanche, la formulation de la fonction faisant intervenir le facteur acentrique (équation II.23) est différente. Ceci est dû au fait que Peng et Robinson ont optimisé cette fonction sur l'ensemble de la courbe d'équilibre liquide - vapeur expérimentale, tandis que Soave le fit seulement au point critique et à la pression de saturation pour $T_r = 0.7$, selon les valeurs du facteur acentrique. La formulation du terme $a(T)$ de l'équation Peng-Robinson est donnée par l'équation II.26 (**Peng, 1976**):

$$a(T) = 0.45724 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \left\{ 1 + m \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right] \right\}^2 \quad (\text{II.26})$$

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26922\omega^2 \quad (\text{II. 27})$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (\text{II.28})$$

La nouvelle équation d'état proposée par Peng et Robinson en modifiant la dépendance en volume de la partie attractive est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{II.29})$$

Et sous forme cubique :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (\text{II.30})$$

L'équation d'état cubique Peng-Robinson est l'équation dérivée de la théorie de van der Waals la plus aboutie. Elle intègre correctement la fonction d'attraction de Soave tout en l'ayant optimisée sur un domaine de pression de vapeur plus large. Les volumes liquides sont mieux reproduits, notamment ceux des hydrocarbures.

II.3.6 Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)

L'équation d'état PC-SAFT se base sur l'équation d'état SAFT. 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 dur connu sous le nom PC-SAFT. **(Gross, 2001)**

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. Cette équation est appliquée aux mélanges de petites molécules sphériques telles que les gaz, les polymères et solvants non-sphériques.

En 2003, Von Solms et al 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)**

Modèle moléculaire :

L'équation d'état PC-SAFT, considère les molécules comme des chaînes formées de segments sphériques.

- **Description de modèle :**

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

$$d(T) = \int_0^\sigma \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{K * T}\right) \right] dr \quad (\text{II.32})$$

Cette équation en terme, de l'énergie résiduelle d'Helmholtz est donnée :

$$\tilde{a} \equiv \frac{A}{N * K * T} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} \tilde{a}^{assoc} \quad (\text{II.33})$$

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

- **Contribution de chaîne dure :**

Chapman (1988, 1990) ont développé une équation d'état pour les chaînes de sphères dures homonucléaires composées de m segments, basant sur la théorie de perturbation thermodynamique du premier ordre (TPT1) de Wertheim (1984 a et b, 1986 a et b) :

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

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

Où :

$\tilde{a}^{hs}$: L'énergie d'Helmholtz des segments de sphères dure.

x_i : La fraction molaire de la chaîne du composé i .

m_i : Le nombre de segments dans la chaine.

g_{ii}^{hs} : La fonction de distribution radiale pour les segments du composé i dans un système de sphères dures.

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

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

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

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

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3 * \zeta_1 * \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) * \text{Ln}(1 - \zeta_3) \right] \quad (\text{II.37})$$

Le fluide de sphère dure à la fonction de distribution radiale suivante :

$$g_{ij}^{hs}(d_{ij}) = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left(\frac{d_i * d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3 * \zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i * d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2 * \zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^2} \quad (\text{II.38})$$

Où

ζ_n : Sont les fractions de volume partiel données par la relation suivante :

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} * \rho \sum_i x_i * m_i * d_i^n \quad n \in \{0,1,2,3\} \quad (\text{II.39})$$

Où

ρ : est la densité de nombre totale des molécules.

L'expression du diamètre de segment qui dépend de la température est la suivante :

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0,12 * \exp\left(-\frac{3\varepsilon_i}{K * T}\right) \right] \quad (\text{II.40})$$

Ou

σ_i : Le diamètre de segment qui dépend de la température.

ε_i/K : La profondeur du potentiel.

- **Contribution de dispersion :**

La théorie de perturbation de Barker et Henderson peut être utilisée pour calculer la partie attractive des interactions.

L'expression de l'énergie résiduelle libre d'Helmholtz est (**Gross, 2001**) :

$$\tilde{a}^{disp} = \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2$$

$$\tilde{a}^{disp} = -2\pi * \rho * I_1(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon \sigma^2} - \pi * \rho * \bar{m} * C_1 * I_2(\eta, \bar{m}) \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^2} \quad (\text{II.41})$$

Avec :

$$C_1 = \left(1 + Z^{hc} + \rho * \frac{\delta Z^{hc}}{\delta \rho} \right)^{-1}$$

$$C_1 = \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1 - \eta)^4} + (1 - \bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right)^{-1} \quad (\text{II.42})$$

Les abréviations suivantes sont données comme suit :

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^2} = \sum_i \sum_j x_i * x_j * m_i * m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{K * T} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.43})$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^2} = \sum_i \sum_j x_i * x_j * m_i * m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{K * T} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (\text{II.44})$$

Pour une paire de segments, les règles de combinaison conventionnelles de Berthelot-Lorentz sont utilisées pour calculer les paramètres :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{II.45})$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i * \varepsilon_j}(1 - K_{ij}) \quad (\text{II.46})$$

Les séries I_1 et I_2 sont données par :

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

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

Ces deux séries dépendent de la densité et le nombre du segment

Où :

a_i et b_i : Sont les coefficients dépendant du nombre de segment :

$$a_i(\bar{m}) = a_{0,1} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} * \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{1,i}$$

$$b_i(\bar{m}) = a_{0,1} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} * \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2,i}$$

Dans les travaux de Gross et Sadowski (2001), les constantes $a_{0,i}, a_{1,i}, a_{2,i}, b_{0,i}, b_{1,i}, b_{2,i}$ ont été reportées.

- **Contribution d'association :**

L'énergie d'Helmholtz pour le terme d'association (Chapman W.G., 1990 et Huang S.H., 1991) est :

$$\tilde{a}^{\text{assoc}} = \sum_i x_i \sum_i \left(\ln(X_{Ai}) - \frac{X_{Ai}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{II.47})$$

Avec l'expression de la fraction des molécules i qui ne sont pas liées au site d'association A , X_{Ai} est :

$$x_{Ai} = \left(1 + \rho \sum_j x_j \sum_{Bj}^{n \text{ site}} x_{Bj} * \Delta^{AiBj} \right)^{-1} \quad (\text{II.48})$$

Avec

$$\Delta^{AiBj} = g_{ij}^{hs}(d_{ij}) * K^{AiBj} * \sigma_{ij}^3 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{K * T}\right) - 1 \right) \quad (\text{II.49})$$

Où :

ε^{AiBj}/K : L'énergie d'association effectif.

et K^{AiBj} : Le volume d'association effectif

Des règles simples ont été suggérées par Wolbach 1998, pour Ces coefficients d'association croisés :

$$\begin{aligned} \varepsilon^{AiBj} &= \frac{1}{2} (\varepsilon^{AiBi} + \varepsilon^{AjBj}) \\ K^{AiBj} &= \sqrt{K^{AiBi} * K^{AjBj}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_{ii} * \sigma_{jj}}}{\frac{1}{2} * (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3 \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

Références

Ayad A. Contribution à l'étude des diagrammes de phases des mélanges contenant les polymères, thèse de magister, **2012**.

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

Belkadi A. Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulations thermodynamiques, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2008**.

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.

Chapman W. G., Jackson G., Gubbins K. E. Phase Equilibria of Associating Fluids: Chain Molecules with Multiple Bonding Sites, Mol. Phys. **1988**, 65, 1057.

Foussard J-N, Edmond Julien, Thermodynamique, bases et application, Dunod, Paris, **2005**.

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.

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.

Peng, D. Y. ; Robinson, D. B. A New Two-Constant Equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam. **1976**, 15, 59-64.

Redlich, O. ; Kwong, J. N. S. On the Thermodynamics of Solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutions. Chem. Rev, **1949**, 44, 233-244.

Sengers J. V., Kayser R. F., Peters C. J., Equation of state for fluids and fluid mixtures Vol5. IUPAC - Elsevier ,White Jr H. J. **2000**.

Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chem. Eng. Sci. **1972**, 27, 1197-1203.

Van der Waals. The equation of state of gases and liquids. Nobel Lectures in Physics **1873**, 1, 264-265.

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. **1984a**, 35, 19.

Wertheim M. S. Fluids with Highly Directional Attractive Forces: II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations, J. Stat. Phys. **1984b**, 35, 34.

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

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

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

Chapitre III

*Modélisation thermodynamique des
équilibres liquide-vapeur à l'aide des
équations d'état des systèmes binaires :
{EMHV + n-alcane} et {EEHV + n-alcane}*

III.1 Introduction

Il est primordial pour un laboratoire de thermodynamique de posséder des outils de modélisation. En effet, par ce moyen, le chercheur pourra prédire ses données, ajuster ses résultats et comparer avec d'autres auteurs.

Le logiciel SPECS :

- Est un programme pour les calculs de séparation et d'équilibre de phase.
- Il possède une interface conviviale.
- Il intègre différents modèles thermodynamiques et des algorithmes utilisés pour effectuer des calculs d'équilibre de phase pour divers systèmes.

Les calculs sont basés sur des algorithmes originaux rapides et robustes développés dans le centre CERE (Center for Energy Resources Engineering, DTU University).

Le programme SPECS fonctionne avec un grand nombre :

- D'équations d'état (SRK, PR, PC-SAFT...), des modèles d'excès, y compris les modèles originaux développés et corrélés au sein du centre CERE, comme l'équation d'état CPA pour les mélanges des composés associés/non-associés, le modèle UNIQUAC étendu pour les mélanges contenant des électrolytes.
- Des règles de mélanges (Quadratique, Huron Vidal, Wong Sandler...)

L'organigramme suivant présente les principales dispositions du logiciel SPECS :

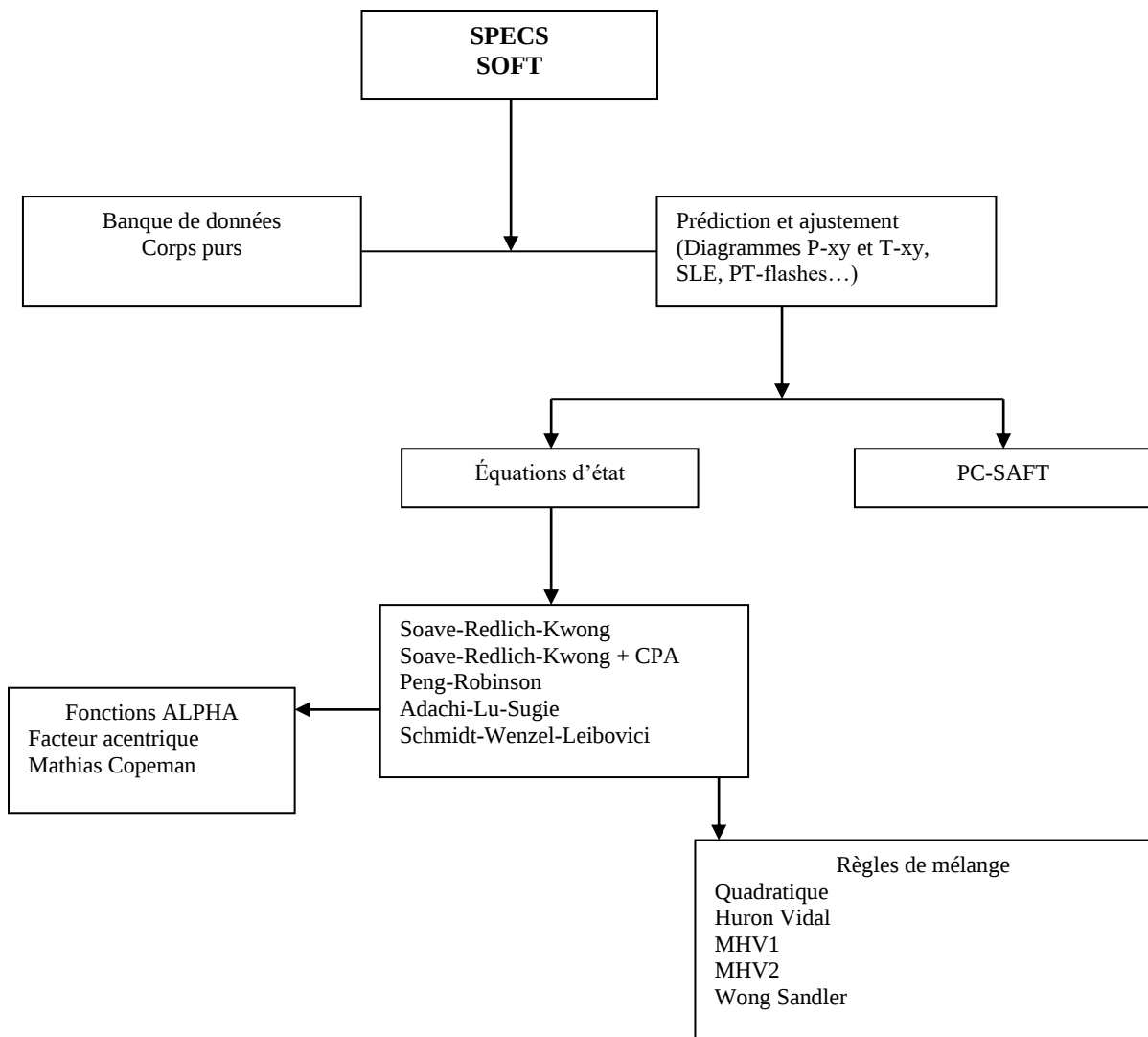


Figure III.1 : Organigramme du logiciel SPECS

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé SPECS pour réaliser tous les travaux de modélisation. Les équations d'état sélectionnées pour effectuer nos calculs sont :

- Soave-Redlich-Kwong (SRK)
- Peng-Robinson (PR)
- Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)

Avec Les règles de mélange quadratiques.

III.2 Calculs des équilibres liquide - vapeur à l'aide des équations d'état

Dans ce travail, pour restituer les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur binaires pour tout l'intervalle de composition, nous avons effectué, le **calcul éclair**.

Les mélanges binaires qui ont été traités sont des esters d'acide gras - n-alcanes : *{EMHV + n-alcane}* et *{EEHV + n-alcane}*.

Ces systèmes binaires sont rapportés dans le **Tableau III.1**.

Tableau III.1 : Les systèmes binaires étudiés.

Systèmes	T [K]	Référence
Hexanoate de méthyle (1) + n-dodécane(2)	353.15	Thèse de doctorat. Lakhdar Sahraoui . Caractérisation thermodynamique des binaires esters méthyliques / n-alcanes représentatifs des mélanges biodiesel / gazole. Université de Lyon; École Militaire Polytechnique (Alger) ,2018.
	383.15	
	423.15	
Octanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	353.15	
	393.15	
	433.15	
Tétradécanoate de méthyle (1) + n dodécane (2)	353.15	
	393.15	
	443.15	
Hexadécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	373.15	
	393.15	
	443.15	
Dodécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	353.15	
	393.15	
	433.15	
Hexadécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)	373.15	
	393.15	
	443.15	
Tétradécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)	353.15	
	393.15	
	443.15	
Dodécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)	353.15	
	393.15	
	433.15	
Hexanoate d'éthyle (1) + n-dodecane (2)	373.15	Mokhtar Benziane, Kamel Khimeche, Ilham Mokbel. Djalal Trache,Najet Yagoubi, Jacques Jose,J Therm Anal Calorim 126, (2016) 845-854.
	393.15	
	453.15	
Decanoate d'éthyle (1) + n-dodecane (2)	373.15	
	393.15	
	453.15	
Tétradécanoate d'éthyle (1) + n-dodécane (2)	373.15	
	393.15	
	453.15	

Pour chaque système étudié, nous avons donc appliqué les équations Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson et PC-SAFT à différente température.

La modélisation des équilibres liquide - vapeur à l'aide des équations d'état choisies nécessite un certain nombre de paramètres (cf, chapitre II), ceux-ci sont rapportés dans le **tableau III.2**.

Pour la modélisation à l'aide des deux équations d'état cubiques SRK et PR, les calculs des isothermes étudiés ont été effectués en introduisant les informations suivantes :

- T : température de l'isotherme
- T_c : température critique
- P_c : pression critique
- ω : Facteur acentrique

Pour la modélisation à l'aide de l'équation d'état PC-SAFT en introduisant en plus aux informations citées précédemment les paramètres suivants pour chaque composé :

- m : longueur de la chaîne
- σ : diamètre des segments
- ε/k : Energie d'interaction

Dans une première étape, afin de vérifier la capacité des équations à prédire les diagrammes liquide-vapeur sans correction, les calculs ont été effectués avec $k_{ij} = 0$.

Dans une deuxième étape, pour les systèmes, où $k_{ij} = 0$ est insuffisant, nous avons introduit, des valeurs appropriées pour k_{ij} .

Les valeurs de k_{ij} obtenus à l'aide des trois équations sont rapportées dans les **Tableaux (III.3) et (III.4)** et les diagrammes isothermes sont représentés dans les **Figures de (III.2) à (III.12)**.

Tableau III.2 : Paramètres des composés étudiés nécessaires pour la modélisation.

	T_c/K ^{a/b}	P_c/Bar ^{a/b}	ω ^{a/b}	$m [-]$ ^c	$\sigma(\text{\AA})$ ^c	$\varepsilon/k (K)$ ^c
Hexanoate de méthyle	601.95	28.57	0.466	4.0423	3.6613	254.25
Octanoate de méthyle	640	23.2	0.576	5.1108	3.6312	246.2
Dodecanoate de méthyle	712.15	16.7	0.6849	6.6486	3.7132	248.18
Tetradecanoate de méthyle	718.1	15.5	0.9498	7.0524	3.8092	254.95
Hexadecanoate de méthyle	754.91	13.31	0.853	7.9542	3.8018	252.66
Hexanoate d'éthyle	615.22	25.310	0.5117	4.6588	3.6274	242.38
Decanoate d'éthyle	688.1	17.88	0.6253	6.0836	3.7416	248.05
Tetradecanoate d'éthyle	738.7	13.23	0.7642	7.3134	3.8467	254.23
n-dodecane	658.2	18.239	0.573	5.3060	3.8959	249.21
n-tetradecane	693	14.4	0.581	5.9002	3.9396	254.21

^a (Juntarachat, 2014), ^b (Díaz, 2015), ^c (Haarmann et al, 2018)

III.3 Résultats et discussion

Afin de vérifier la capacité des équations d'état cubiques simples de point de vue mathématique, nécessitant moins de paramètres pour la compréhension et pour l'étude des équilibres entre phases des systèmes binaires choisies dans ce travail :

- Dans une première étape les calculs ont été effectués à différentes températures à l'aide des deux équations cubiques SRK et PR.
- Puis nous avons calculé des diagrammes isothermes en utilisant l'équation d'état PC-SAFT. Cette équation, beaucoup plus complexe de point de vue mathématique et qui nécessite plus des paramètres par rapport aux équations cubiques.
- Dans une dernière étape nous avons comparé graphiquement les résultats calculés à l'aide des trois équations avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature.

Partie 01 :

III.3.1 Etude d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires : {esters méthyliques + n-dodécane} et {esters éthyliques + n-dodécane}

Nous avons constaté que pour le mélange **Tétradécanoate d'éthyle (1) + n-dodécane(2)** le paramètre $k_{ij} = 0$ était suffisant pour représenter correctement le diagramme (P-x₁-y₁) (**Figure III.2**) à l'aide de l'équation PR à toutes les températures étudiées, et à l'aide de l'équation SRK seulement à T=453.15K. Par contre la modélisation avec PC-SAFT nécessite une correction en introduisant des valeurs très faibles de k_{ij} (0.0057, 0.0057 et 0.0023) à T (373.15K, 393.15K et 453.15K) respectivement.

Dans ce qui suit la modélisation à l'aide de trois équations sans correction est insuffisante, nous avons introduit, des valeurs de k_{ij} très faibles.

Le comportement du système **Octanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)** (**Figure III.3**) est bien représenté à toutes les températures par les trois équations,

nous constatons que les coefficients obtenus à l'aide de PC-SAFT sont inférieurs à ceux obtenus à l'aides des deux équations cubiques (**tableau III.3**).

Hexanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2) (figure III.4) : ce système est bien corrélé par les trois équations. Les valeurs du paramètre d'interaction k_{ij} positives et faibles.

Pour les systèmes **Hexanoate d'éthyle (1) +n-dodécane (2) (figure III.5)** et **décanoate d'éthyle(1) + n-dodécane (2) (figure III.6)** : nous remarquons que toutes les équations donnent des très bonnes prédictions à faible et moyenne températures et la bonne représentation à haute température est avec PC-SAFT.

Nous pouvons conclure que les diagrammes d'équilibre liquide – vapeur pour tous les systèmes étudiés dans cette partie sont correctement représentés à l'aide des trois équations (SRK, PR et PC-SAFT). Il est à signaler que les équations d'état cubiques malgré leur simplicité, ont permis une corrélation des données expérimentales presque identique à celle obtenu avec PC-SAFT.

Tableau III.3 : Paramètres k_{ij} obtenus à l'aide des équations d'état SRK, PR et PC-SAFT pour les systèmes binaires {esters méthyliques + n-dodécane} et {esters éthyliques + n-dodécane}.

Systèmes	T [K]	K_{ij}		
		SRK	PR	PC-SAFT
Hexanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	353.15	0.0268	0.0147	0.0156
	383.15	0.0178	0.0138	0.0143
	423.15	0.0167	0.0108	0.0139
Octanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	353.15	0.0358	0.0148	0.0129
	393.15	0.0348	0.0129	0.0127
	433.15	0.0238	0.0127	0.0113
Hexanoate d'éthyle (1) + n-dodecane (2)	373.15	0.0459	0.0145	0.0101
	393.15	0.0359	0.0105	0.0089
	453.15	0.0312	0.0157	0.0148
Decanoate d'éthyle (1) + n-dodecane (2)	373.15	0.0256	0.0078	0.0147
	393.15	0.0169	0.0032	0.0139
	453.15	0.0134	0.0058	0.0102
Tetradecanoate d'éthyle (1) + n-dodecane (2)	373.15	0.0105	0.0000	0.0057
	393.15	0.0089	0.0000	0.0057
	453.15	0.0000	0.0000	0.0023

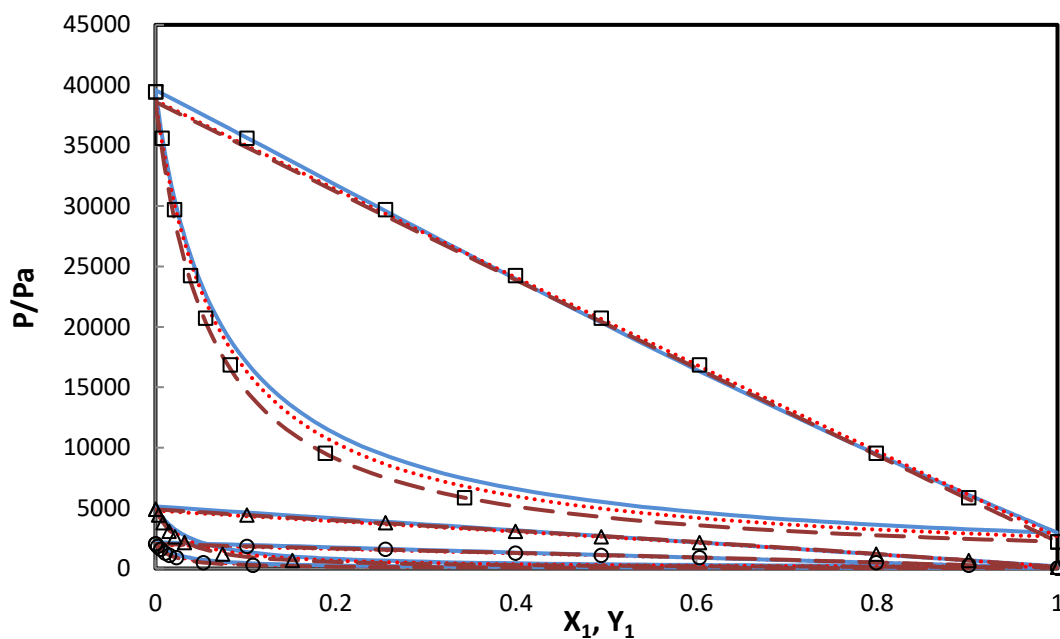


Figure III.2 : Modélisation VLE du système **Tétradécanoate d'éthyle(1) +n-dodécane (2)** en utilisant EoS : — PR, SRK, --- PC SAFT, (373.15K ○, 393.15K Δ, 453.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

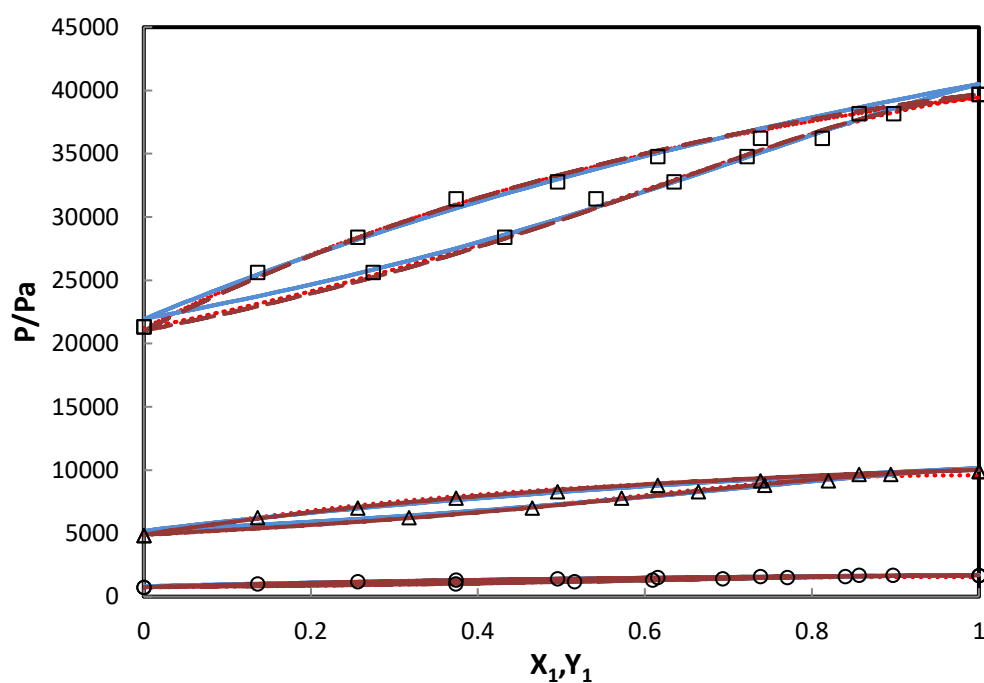


Figure III.3 : Modélisation VLE du système **Octanoate de méthyle (1) +n-dodécane (2)** en utilisant EoS: — PR, SRK, --- PC SAFT, (353.15K ○, 393.15K Δ, 433.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

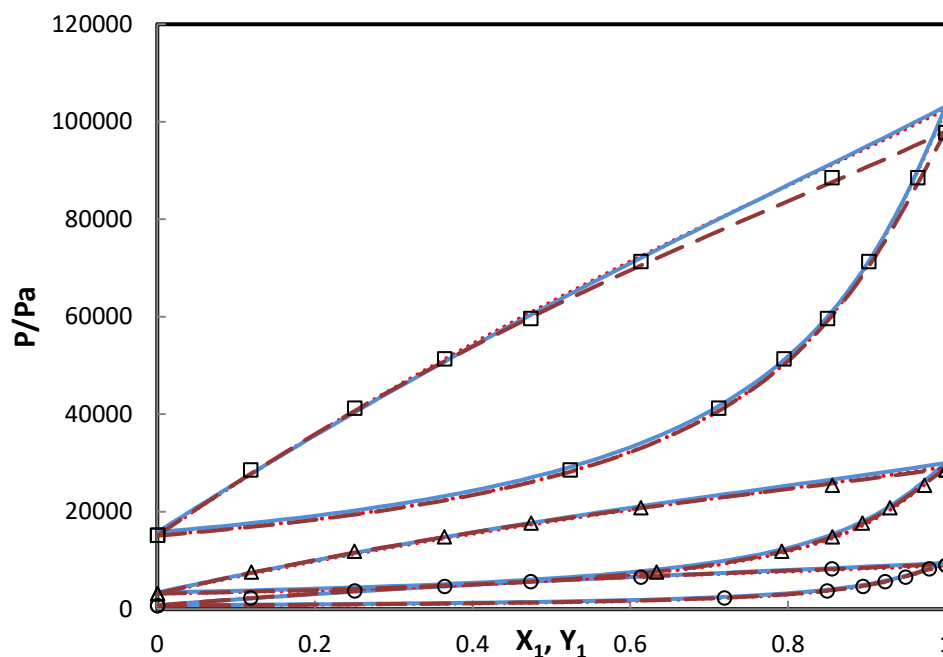


Figure III.4: Modélisation VLE du système **Hexanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)** en utilisant EoS: — PR, SRK, --- PC-SAFT, (353.15K ○, 383.15K △, 423.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

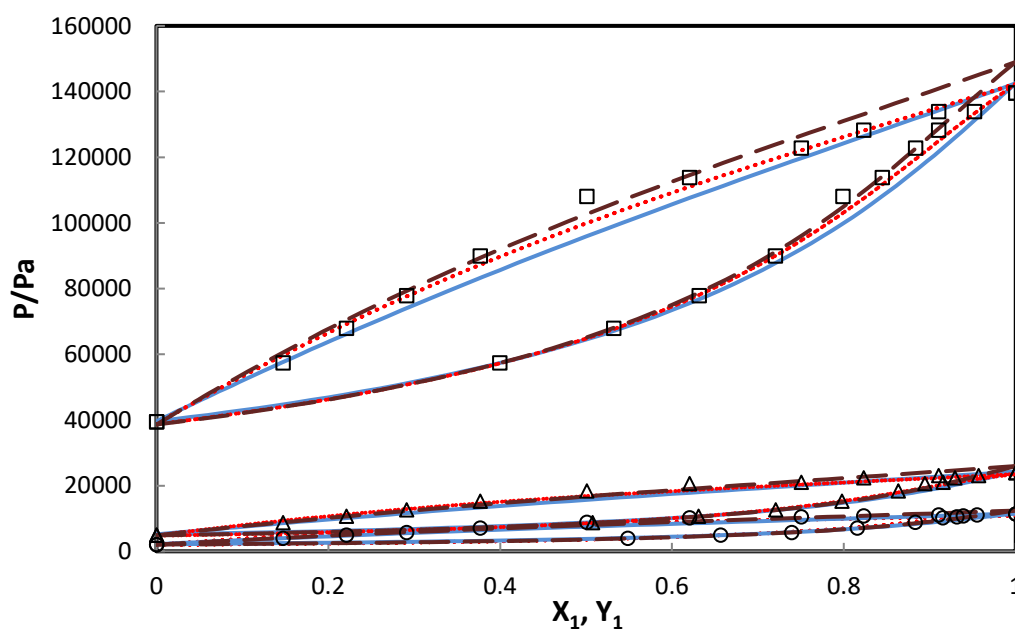


Figure III.5 : Modélisation VLE du système **Hexanoate d'éthyle (1) + n-dodécane (2)** en utilisant EoS: — PR, SRK, --- PC SAFT, (373.15K ○, 393.15K △, 453.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

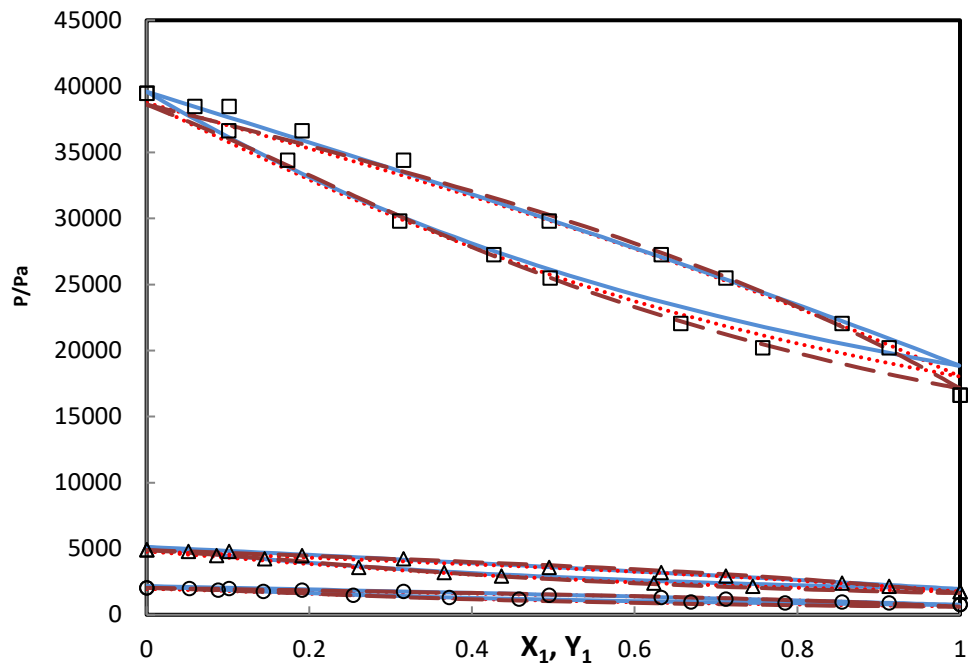


Figure III.6 : Modélisation VLE du système **Décanoate d'éthyle (1) + n-dodécane (2)** en utilisant EoS: — PR, SRK, --- PC SAFT, (373.15K ○, 393.15K Δ, 453.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures

Partie 02 :

III.3.2 Etude comparative entre les systèmes binaires : {esters méthyliques + n-tétradécane} et {esters méthyliques + n-dodécane}

Dans cette deuxième partie, six systèmes binaires contenant trois esters méthyliques et deux alcanes ont été étudiés, il s'agit :

- **Dodécanoate de méthyle + n-tétradécane, + n-dodécane.**
- **Hexadécanoate de méthyle + n-tétradécane, + n-dodécane.**
- **Tétradécanoate de méthyle + n-tétradécane, + n-dodécane.**

Le seul système qui présente une azéotrope c'est le **dodécanoate de méthyle (1) + n-tétradécane (2)**, la **figure III.7** montre que les équations d'états cubiques sont incapables de représenter le comportement azéotropique de ce mélange binaire.

Nous constatons que même pour les deux autres systèmes étudiés dans cette partie: **{hexadécanoate de méthyle (1) + n-tétradécane (2)}** et **{tétradécanoate de méthyle (1) + n-tétradécane (2)}** qui sont illustrés par les **Figures III.8 et III.9** respectivement, ne sont pas correctement reproduites par les deux équations d'états cubiques SRK et PR, la modélisation avec correction de ces mélanges donne des résultats plus mauvais que ceux obtenus avec la modélisation sans correction.

Par contre, la corrélation des diagrammes isothermes de ces mélanges binaires comportant différents EMHV et le tétradécane à l'aide de l'équation d'état PC-SAFT est globalement satisfaisante, avec des faibles valeurs de k_{ij} (**tableau III.4**).

Contrairement aux systèmes {esters méthyliques + n-tétradécane}, les diagrammes isothermes pour les mélanges contenant les mêmes esters méthyliques cités précédemment et le n-dodécane (figures **III.10, III.11 et III.12**) sont bien représentés à toutes les températures par les trois équations d'état (SRK, PR et PC-SAFT).

En résumé, il est à signaler que l'équation d'état PC-SAFT était capable de représenter les courbes d'ébullition et de rosé pour les mélanges binaires comportant les esters méthyliques avec le tétradécane ($C_{14}H_{30}$) ou avec le dodécane ($C_{12}H_{26}$). Les deux équations d'état cubiques (SRK, PR) sont suffisantes pour modéliser les diagrammes d'EMAG + n-dodécane ($C_{12}H_{26}$), par contre, ces équations cubiques sont incapables de représenter les diagrammes isothermes des mélanges contenant le tétradécane ($C_{14}H_{30}$). Ces résultats peuvent être expliqués, d'une part, par l'influence de la longueur de la chaîne de l'alcane utilisé sur le comportement de ces mélanges et d'autre part, par les limitations théoriques des équations d'état cubiques à reproduire le mélange azéotrope,

Tableau III.4: Paramètres k_{ij} obtenus à l'aide des équations d'état SRK, PR et PC-SAFT pour les systèmes binaires esters méthyliques + n-tétradécane, + n-dodécane.

Systèmes	T [K]	K_{ij}		
		SRK	PR	PC- SAFT
Dodécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)	353.15	-	-	0.0111
	393.15	-	-	0.0102
	433.15	-	-	0.0132
Hexadécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2).	373.15	-	-	0.0048
	393.15	-	-	0.0054
	443.15	-	-	0.0104
Tétradécanoate de méthyle (1) + n-Tétradécane (2)	353.15	-	-	0.0048
	393.15	-	-	0.0045
	443.15	-	-	0.0102
Tétradécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	353.15	0.0149	0.0072	0.0137
	393.15	0.0176	0.0102	0.0129
	443.15	0.0179	0.0105	0.0126
Hexadécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)	373.15	0.0139	0.0056	0.0122
	393.15	0.0135	0.0064	0.0118
	443.15	0.0133	0.0071	0.0108
Dodécanoate de méthyle (1) + n-dodécane(2)	353.15	0.0205	0.0057	0.0104
	393.15	0.0212	0.0065	0.0098
	433.15	0.0225	0.0101	0.0089

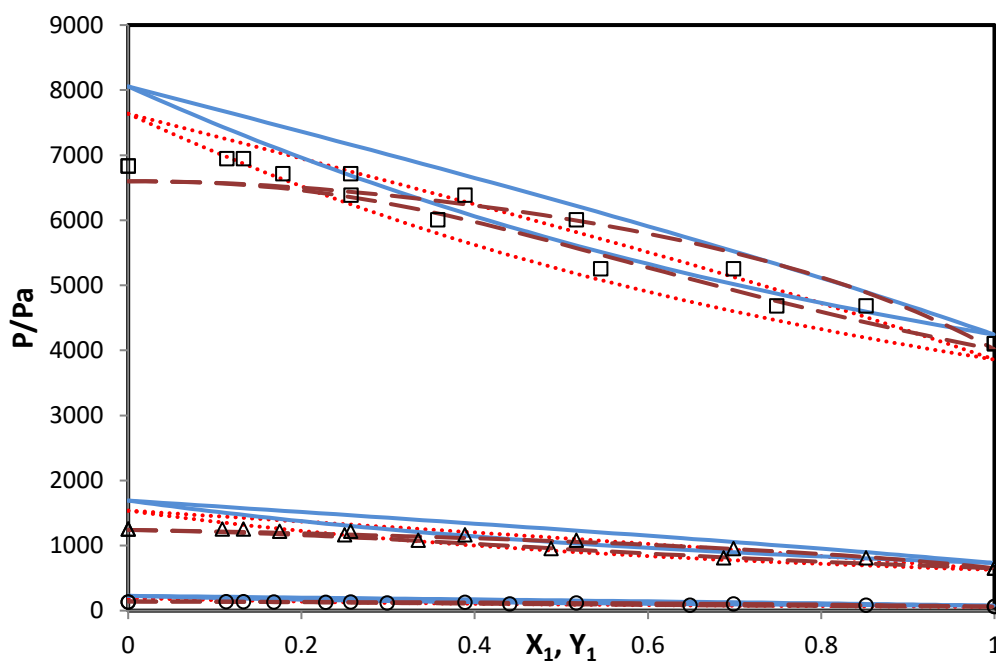


Figure III.7 : Modélisation VLE du système **Dodécanoate de méthyle (1) + n-tétradécane (2)** en utilisant EoS : — PR, SRK, --- PC SAFT, (353.15K ○, 393.15K Δ, 433.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

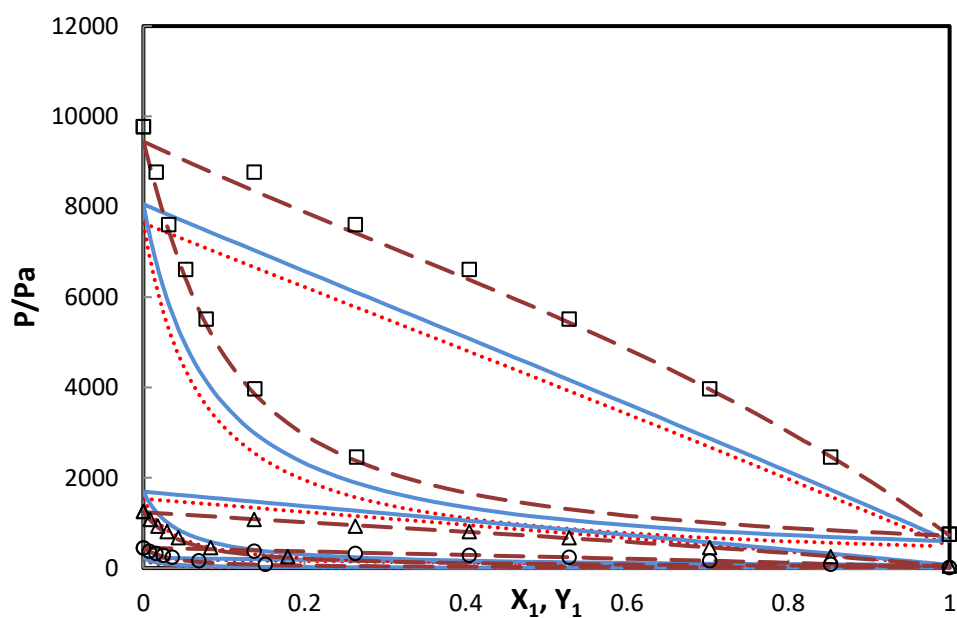


Figure III.8 : Modélisation VLE du système **Hexadécanoate de méthyle (1) + n-tétradécane (2)** en utilisant EoS : — PR, SRK, --- PC SAFT, (373.15K ○, 393.15K Δ, 443.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

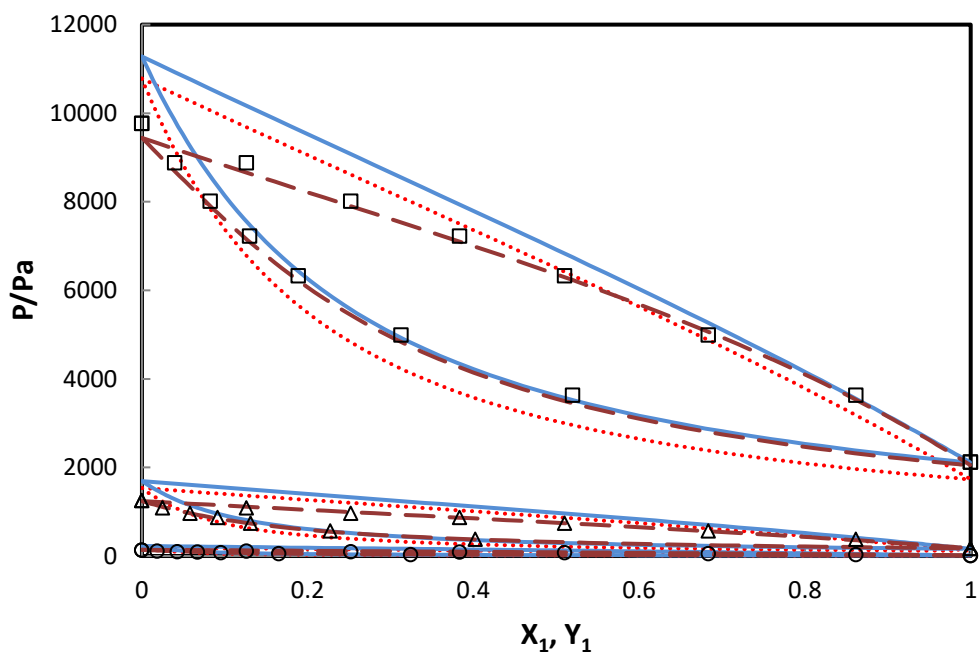


Figure III.9: Modélisation VLE du système **Tétradécanoate de méthyle (1) + n-tétradécane (2)** en utilisant EoS: — PR, ... SRK, - - PC SAFT, (353.15K ○, 393.15K Δ, 443.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

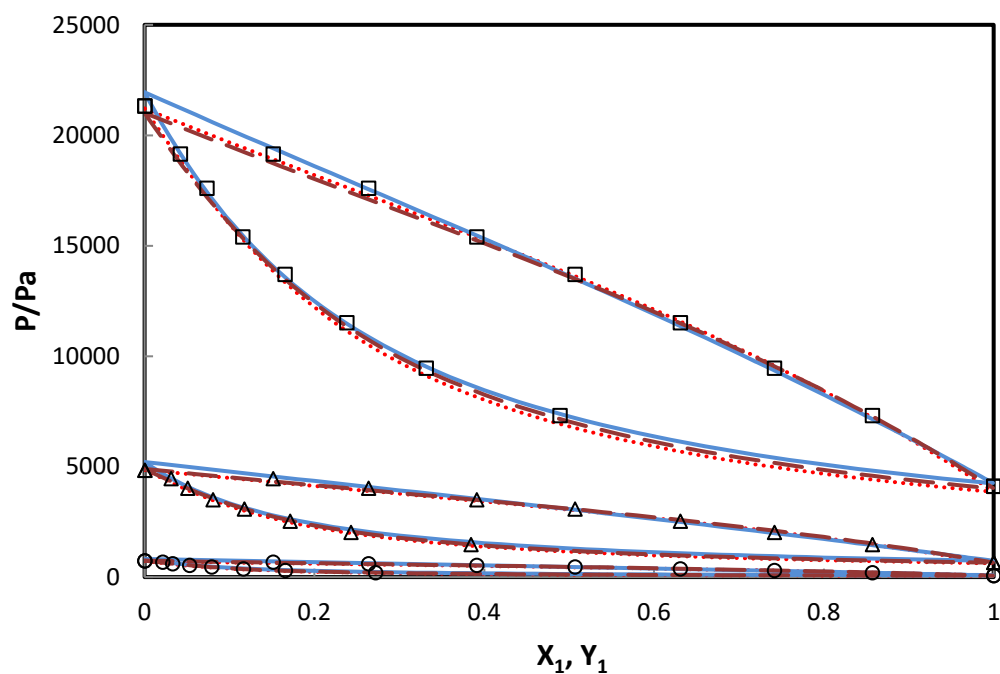


Figure III.10 : Modélisation VLE du système **Dodécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)** en utilisant EoS: — PR, ... SRK, - - PC SAFT, (353.15K ○, 393.15K Δ, 433.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

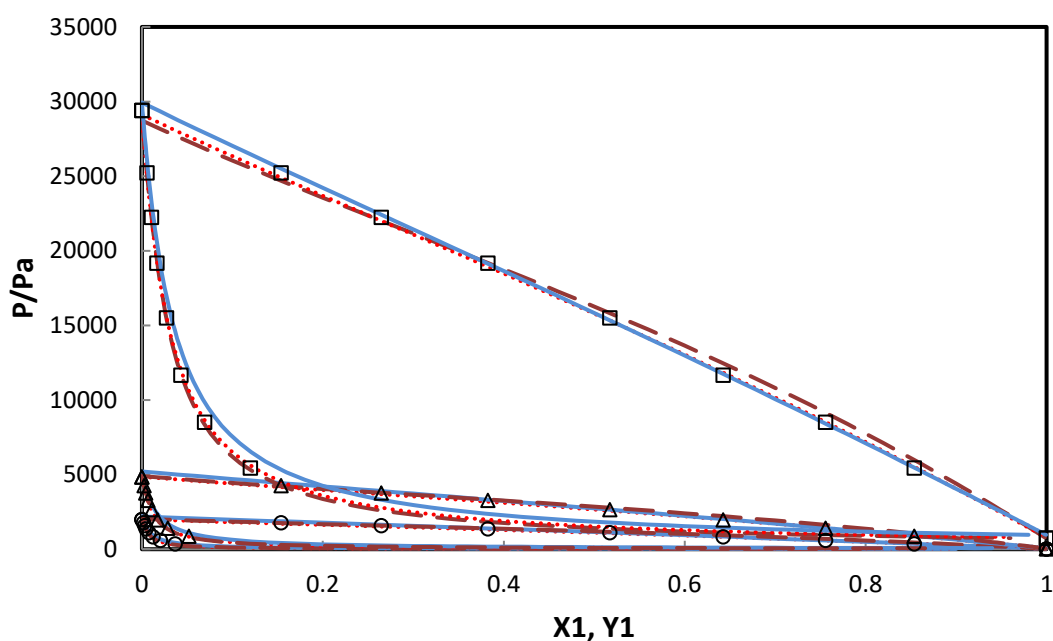


Figure III.11 : Modélisation VLE du système **Hexadécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)** en utilisant EoS : — PR, SRK, - - - PC SAFT, (373.15 K ○, 393.15K Δ, 443.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

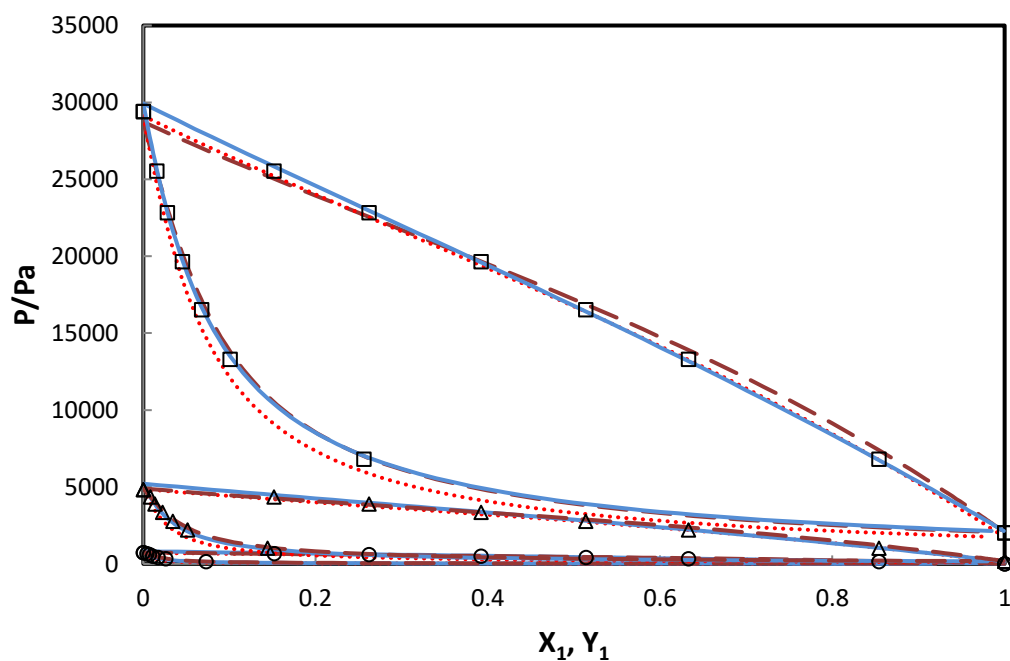


Figure III.12: Modélisation VLE du système **Tétradécanoate de méthyle (1) + n-dodécane (2)** en utilisant EoS : — PR, SRK, - - - PC SAFT, (353.15K ○, 393.15K Δ, 443.15K □) : valeurs expérimentales pour différentes températures.

Références

Benziane Mokhtar.Kamel Khimeche. Ilham Mokbel. Djalal Trache .Najet Yagoubi. Jacques Jose. Phase equilibrium properties of binary mixtures containing a diesel compound (n-dodecane) + biodiesel compounds (ethyl hexanoate, ethyl decanoate and ethyl tetradecanoate). J Therm Anal Calorim 126, (2016) 845–854.

Díaz, O.C, Equation of state modeling for the vapor pressure of biodiesel fuels. Fluid Phase Equilibria, 2015. 389: p. 55-63.

Haarmann, N., Enders, S., & Sadowski, G. Heterosegmental Modeling of Long-Chain Molecules and Related Mixtures using PC SAFT - I. Polar Compounds. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2018.

Juntarachat Niramol. Utilisation de mesures de points critique pour la caractérisation de nouveaux réfrigérant et la modélisation d'un procédé de synthèse de biodiesel. Université de Lorion . Thèse de doctorat.2014

Sahraoui Lakhdar. Caractérisation thermodynamique des binaires esters méthyliques / n-alcanes représentatifs des mélanges biodiesel / gazole. Université de Lyon; École Militaire Polytechnique (Alger), Thèse de doctorat. 2018.

Conclusion

L'objectif principal de ce travail, est la modélisation des équilibres liquide-vapeur des plusieurs mélanges binaires contenant des esters alcooliques d'acide gras d'huile végétale et des gazoles à l'aide de trois équations d'état : Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) et Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) avec les règles de mélange quadratiques.

Dans le cadre de ce travail nous avons présenté dans un premier temps, une revue bibliographique sur les esters alcooliques d'acide gras d'huile végétale EMHV /EEHV comme des biocarburants qui ont attiré l'attention de beaucoup de chercheurs, en tant que sources d'énergie alternatives car elles sont renouvelables et disponibles localement.

Ensuite, nous avons passé en revue des différentes équations d'état : van der Waals, Redlich-Kwong (RK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng-Robinson (PR) et Perturbed-Chain for Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT).

Dans une troisième étape, nous avons représentés les résultats de modélisation des diagrammes isothermes d'équilibre liquide-vapeur des systèmes binaires étudiés: *{esters méthyliques + n- dodécane, + n- tétradécane}* et *{esters éthyliques + n-dodécane}* à différentes températures, a l'aide des équations SRK, PR et PC-SAFT.

Cette étude nous a permis de montrer que les deux équations SRK et PR, étaient capables de représenter correctement le comportement des systèmes binaires étudiés. Il est à signaler, que ces équations cubiques, malgré leur simplicité ont permis une corrélation des données expérimentales comparable à celle obtenue avec PC-SAFT, à l'exception des systèmes contenant le n-tétradécane, des mauvaises reproductions sont observées pour ces deux équations cubiques.

Nous avons donc pu constater, que la prédiction des diagrammes d'équilibre liquide - vapeur à l'aide de l'équation d'état PC-SAFT permis de représenter

correctement les courbes d'ébullition et de rosé pour tous les mélanges binaires traités.

Pour quasiment tous les systèmes, les calculs ont été effectués avec correction ($k_{ij} \neq 0$). Nous avons observé que les valeurs de paramètres k_{ij} obtenus sont relativement faibles, ce qui met en évidence la grande capacité prédictive des trois équations d'état (SRK, PR et PC-SAFT). Ces valeurs de k_{ij} varient très peu en fonction de la température, elles peuvent donc être employées à d'autres températures pour corréler ou prédire les mêmes courbes d'ébullition et de rosé.

ملخص

تعتبر الاسترات الكحولية للأحماض الدهنية للزيوت النباتية EEHV/EEMV من أكثر أنواع الوقود الحيوي المتجددة و الواعدة التي يمكنها تلبية المتطلبات الطاقة. في سياق هذه المذكرة ، الهدف هو نمذجة التوازنات بخار- سائل للعديد من الانظمة الثنائية المكونة من إسترات الأحماض الدهنية للزيوت النباتية والهيدروكربونات (وقود ديزل حيوي+ الهيدروكربونات) باستخدام معادلات مختلفة. الحسابات اجريت باستخدام ثلاث معادلات الحالة (SRK, PR, PC-SAFT) في درجات حرارة مختلفة مع استعمال قوانين المزيج التربيعية .
الكلمات المفتاحية: النمذجة ,معادلات الحالة,التوازن بخار- سائل, استرات الاحماض الدهنية, وقود حيوي.

Résumé

Les esters alcooliques d'acide gras d'huile végétale EMHV /EEHV sont considérés comme des biocarburants renouvelables les plus prometteur qui puisse satisfaire les demandes d'énergie. Dans le contexte de ce mémoire, l'objectif est la modélisation des équilibres liquide-vapeur de plusieurs mélanges binaires formés par des esters d'acide gras d'huile végétale et des gazoles (biodiesel + n-alcane) à l'aide de diverses équations d'état. Les calculs ont été effectuées en utilisant trois équations d'état (SRK, PR, PC-SAFT) dans des différentes températures. Nous avons utilisé les règles de mélange quadratique.

Mots clés : modélisation, équation d'état, équilibre liquide-vapeur, esters d'acide gras, biocarburant.

Abstract

Fatty acid alcoholics esters of vegetable oil EMHV / EEHV are considered to be the most promising renewable biofuels that can satisfy the energy demands. In the context of this work, the objective is the modeling of the vapour-liquid equilibria of several binary mixtures formed by fatty acid esters of vegetable oil and diesel (biodiesel + n-alkane) using various equations of state. The calculations were made using three equations of state (SRK, PR, PC-SAFT) at different temperatures. In addition we used the quadratic mixture rules.

Keywords: modelling, equations of state, vapour-liquid equilibria, fatty acid esters, biofuels.