



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEEN

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 Boubekri Asma

Sur le thème

Modélisation thermodynamique et étude comparative des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse

Soutenu publiquement le 25 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Mekelleche Sid Mohamed	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme Khelassi Asma	MCB	Centre Universitaire Maghnia	Encadreur
Mme Ghellai Saadia	MCB	ESSA Tlemcen	Co-Encadreur
Mlle Ayad Amel	MAB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme Zaoui Manel	MCA	Université d'Ouargla	Membre invité

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

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de Thermodynamique Appliquée et Modélisation Moléculaire, LATA2M de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen.

J'adresse au début, mes profonds remerciements à ma directrice de mémoire Madame KHELASSI Asma Maitre de conférences classe B au Centre Universitaire de Maghnia et ma co-directrice de mémoire Madame GHELLAI Saâdiya Maitre de conférences classe B à l'école supérieure en sciences appliquées de Tlemcen. Merci pour votre encadrement, vos conseils avisés, vos remarques constructives. J'ai vraiment apprécié travailler avec vous. Merci de tout cœur.

Je tiens à exprimer tous mes remerciements à Monsieur Sidi Mohamed MEKELLECHE Professeur à l'université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame AYAD Amel docteur de l'Université Abou Bekr BELKAID de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Madame ZAOUI MANEL Maitre de conférences classe A à l'université d'Ouargla pour leurs participations à ce jury de mémoire en tant que membre invité.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parents

A ma sœur, Rachida,

A mes frères, Fethi, Rachid

Un grand merci à mes amies Souhila, Nadjat, Monia et Sara

Table de matières

Remerciement.....	I
Dédicace.....	II
Table de matières.....	III
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VII
Liste des abréviations	VIII

Introduction générale.....1

Références bibliographiques.....	4
----------------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur le biodiesel

I.1.Concepts de biodiesel.....	5
I.1.1. Généralités sur les biocarburants	5
I.1.1.1. Qu'est-ce qu'un biocarburant ?.....	5
I.1.1.2 Les générations des biocarburants.....	7
I.1.2. Histoire de biodiesel.....	9
I.2.1 Définition de biodiesel.....	9
I.2.2. Les caractéristiques de biodiesels	10
I.3. Les biosources de biodiesel.....	10
I. 4.La production de biodiesel	12
I.4.1. La production de biodiesel par transestérification.....	12
I.4.2. Le sous-produit de biodiesel (glycérol)	15
I.5. Les applications de biodiesel.....	16
Références bibliographiques.....	17

Chapitre II : les équations d'état

II.1.L'équation état (EOS).....	21
Les équations d'état cubiques	22

II.2.1. L'équation d'état de Redlich -Kwong (RK)	24
II.2.2. L'équation d'état de Soave- Redlich -Kwong (SRK)	24
II. 3. L'équation d'état SAFT.....	26
II.4. L'équation d'état (CPA).....	28
II.4.1. L'arrangement d'association	31
Références bibliographiques.....	32

Chapitre III : Modélisation des ELV des systèmes binaires contenant des composés dérivés de la biomasse.

III.1.Introduction	36
Equilibre liquide-vapeur de système binaire.....	36
III.2.1. Analyse thermodynamique	36
III. 3. Application de l'équation d'état SRK & CPA.....	36
III.3.1. Sélection des composants.....	37
III.3.2. Sélection du modèle thermodynamique.....	37
III.3.3. Sélection de la tâche à effectuer.....	38
III.3.4. Paramètres nécessaires pour le calcul.....	39
III.4. Résultats et discussion.....	39
Références bibliographiques.....	51

Conclusion générale.....53

Références bibliographiques.....	54
----------------------------------	----

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme de synthèse des biocarburants à partir de la biomasse.....	6
Figure I. 2 : les sources de biodiesel.....	10
Figure I. 3 : La production de biodiesel par la réaction de transestérification.....	13
figure I.4 : Résumé schématique de la génération de glycérol et de ses voies alternatives.....	14
Figure I.5 : la structure de glycérol en 3D.....	15
Figure II.1: Distribution continue des forces de liaison	26
Figure II.2 : Représentation schématique de SAFT	28
Figure II.3: L'arrangement 2B.....	32
Figure III.1 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) +eau (2).....	47
Figure III.2 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) +méthanol (2).....	47
Figure III.3 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + éthanol (2).....	48
Figure III.4 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + 1propanol (2).....	48
Figure III.5 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + 2propanol (2).....	49
Figure III.6 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + 1butanol (2)	49
Figure III.7 : Modélisation d'équilibre ELVde l'isotherme ($T=333.15\text{K}$) du système eau (1) +1,3-propanediol (2).....	50
Figure III.9 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=353.15\text{k}$) du système eau (1) +1,3-propanediol (2).....	50
Figure III.10 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=363.15\text{k}$) du système eau (1) +1,3-propanediol (2).....	51
Figure III.11 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=313.15\text{k}$) du système méthanol (1) +1,3-propanediol (2).....	51
Figure III.12 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=323.15\text{k}$) du système	

méthanol (1) +1,3-propanediol (2).....52

Figure III.13 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme (T=333.15k) du système

méthanol (1) +1,3-propanediol (2).....52

Figure III.14 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme (T=343.15k) du système

méthanol (1) +1,3-propanediol (2)..... 53

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des biocarburants.....	8
Tableau I.2 : différentes matières premières utilisées dans la production de biodiesel et leurs pourcentages d'huile respectifs.....	12
Tableau II.1 : Différentes modifications du terme attractif des équations d'état cubiques	23
Tableau II.2: Les références de certaines versions les plus connues de SAFT (les modèles Thermodynamiques pour applications industrielles)	29
Tableau II.3 : Les arrangements d'association pour les fluides associés	33
Tableau III.1: les constantes relatives aux composés étudiées.....	44
Tableau III.2 : Paramètres des composés purs pour l'équation d'état CPA	44
Tableau III.3 : Tableau III.3 : les systèmes binaires traités par l'équation d'état SRK et CPA	45
Tableau III.4 : Les paramètres d'interaction binaires Kij des systèmes binaires étudiés.....	46

Liste des abréviations

EOS : Equation d'état

PC : Perturbed Chain

PR : Peng-Robinson

RK : Redlich-Kwong

SAFT : Statistical Associating Fluid Theory

SRK : Soave-Redlich-Kwong

VLE : Equilibre liquide- vapeur

DME : Bioétherdiméthylique

FT : Fischer-Tropsch

LJ-SAFT : Lennard-Jones SAFT

SAFT-VR : Variable Range SAFT

*Introduction
générale*

Introduction générale

Le terme biomasse comprend une grande diversité de matières organiques, d'origine végétale ou animale, parfois insoupçonnées. La plupart sont en fin de vie et peuvent être transformées pour produire de l'électricité, de la chaleur ou du carburant. L'intérêt pour la biomasse devient d'autant plus important qu'elle soit, à l'heure actuelle, la seule à pouvoir prétendre satisfaire la demande progressive en carburants pour les transports. **(Zaoui, 2016)**

Le biodiesel est un exemple concret d'utilisation de la biomasse pour la production d'énergie, présentant plusieurs avantages par rapport au diesel pétrolier, tels que sa toxicité minimale provenant de ses sources renouvelables et de sa biodégradabilité. **(Chendynski, 2019)** Son modèle de production, ses objectifs et ses projets innovants répondent à de nombreux enjeux contemporains, qu'ils soient environnementaux, économiques ou sociaux, tels que la réduction des émissions de gaz à effet de serre **(Alonso, 2017)**

La transestérification est la technique de production de biodiesel. Il s'agit d'un procédé dans lequel les huiles végétales, les graisses animales ou les huiles à base de micro algues sont mélangées à un alcool (éthanol ou méthanol) en présence d'un catalyseur homogène (acide ou basique), générant un sous-produit à valeur commerciale, glycérol **(Oliveira, 2009)** Les étapes de purification de la réaction de transestérification sont extrêmement importantes pour fournir au carburant de qualité requis par des normes pour les carburants de substitution. La section de récupération du glycérol est incorporée pour éliminer autant de glycérol que possible du biodiesel, car la valeur maximale du glycérol libre est admissible conformément à la réglementation européenne. **(Oliveira, 2009)** La demande croissante sur les propriétés thermodynamiques des systèmes liés au biodiesel a été considérée en raison du grand intérêt porté aux processus de production de biodiesel.

La connaissance des propriétés thermodynamiques des fluides dans une large gamme de température et de pression est essentielle d'une part, pour une meilleure compréhension des systèmes, et d'autre part, pour la conception et la réalisation de nombreux procédés. **(Khelassi, 2007)**

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes de contribution des équilibres entre phases. Ces méthodes nécessitent la connaissance de données expérimentales sur des mélanges

bien définis, Pour corrélérer les fonctions thermodynamiques des mélanges liquides, on est souvent confronté à un choix de modèles théoriques.

Les équations d'état ont été l'outil préféré dans l'industrie pour modéliser les équilibres de phase et les propriétés thermophysiques, principalement en raison de leur capacité à fournir une description du comportement thermodynamique de fluide et leurs meilleures performances dans des conditions de haute température et de haute pression.

L'objectif de ce mémoire, est consacré à l'étude théorique des équilibres liquide-vapeur des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse. A cet effet deux composés dérivés de la biomasse, à savoir le Glycérol et le 1,3-Propanediol ont été choisis pour cette étude.

Dans le cadre de ce mémoire, l'équations d'état SRK, et CPA ont été appliquées pour calculer les propriétés thermodynamiques relatives aux équilibres liquide-vapeur des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse. Il s'agit des huit systèmes binaires suivants :

- ✚ Glycérol+ eau
- ✚ Glycérol+ méthanol
- ✚ Glycérol+ éthanol
- ✚ Glycérol+1-propanol
- ✚ Glycérol+2-propanol
- ✚ Glycérol+1-butanol
- ✚ 1,3-propanediol + eau
- ✚ 1,3-propanediol+ méthanol

Ce mémoire comprend trois chapitres principaux, une introduction et une conclusion.

Dans le premier chapitre, nous avons essayé d'exposer, d'une manière explicite une généralité sur les composés dérivés de la biomasse il s'agit de biodiesel, consacrée à leur définition, leur historique, leurs biosources et leurs applications dans l'industrie.

Dans le second chapitre, nous avons rapporté les principales équations d'état relatives au modèle d'association. Pour ne pas alourdir le chapitre, nous avons préféré de présenter, uniquement, l'équation SRK, SAFT et l'équation d'état CPA.

Enfin, le dernier chapitre est dédié à la modélisation thermodynamique des isothermes et des isobares liquide-vapeur des mélanges binaires en utilisant les données expérimentales disponibles dans la littérature ainsi que les paramètres pour représenter les propriétés

thermodynamiques des systèmes binaires à l'aide de l'équation d'état SRK et CPA et mettre en évidence les interactions existant en solution.

Références bibliographiques

Alonso, D.M. ; Hakim, S.H. ; Zhou, S., Won, W. Hosseinaei O, Tao J, et al. Increasing the revenue from lignocellulosic biomass: maximizing feedstock utilization. Sci Adv (2017),3,1–7. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1603301>

Chendynski, L. T., Mantovani, A. C. G., Savada, F. Y., Messias, G. B., Santana, V. T., Salviato, A., ... & Borsato, D. (2019). Analysis of the formation of radicals in biodiesel in contact with copper and metallic alloys via electronic paramagnetic resonance (EPR). Fuel, 242, 316-322.

Khelassi, A. Etude thermodynamique des molécules associées par le modèle ERAS (extended real associated solution). Mémoire de magister Université de Tlemcen. (2007).

Oliveira, M. B., Teles, A. R. R., Queimada, A. J., Coutinho, J. A. P. (2009). Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. Fluid Phase Equilibria, 280(1-2), 22-29.

Sajjadi, B., Raman, A. A. A., & Arandiyan, H. (2016). A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel : composition, specifications and prediction models. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 63, 62-92.

Oliveira, M. B., Queimada, A. J., Coutinho, J. A. (2009). Modeling of biodiesel multicomponent systems with the cubic-plus-association (CPA) equation of state. Industrial & Engineering Chemistry Research, 49(3), 1419-1427.

Zaoui, M. Propriétés thermodynamiques, volumétriques et acoustiques de systèmes binaires contenant des composés dérivés de la production du biodiesel : Mesure et modélisation, Thèse de Doctorat Université de Tlemcen, (2016).

Chapitre I :
Généralités sur
le biodiesel

L'énergie générée par la combustion de combustibles fossiles représente environ 80% de la production mondiale (Lee et al.2017). Cependant, en raison de l'augmentation de la consommation de cette source par le secteur de l'énergie, il est possible que le marché mondial doive évaluer des solutions alternatives pour éviter l'épuisement de cette ressource. L'importance des combustibles fossiles dans la production d'énergie dans le secteur des transports est près de 98% (Baskar et Aiswarya2016). La production d'énergie à partir de sources renouvelables « biomasse » constitue une alternative économiquement viable et suffisamment prometteuse, dans la mesure où la matière première pour la production de biocarburant peut bénéficier de subventions locales contribuant au développement durable et à la création de nouveaux emplois (Rajaeifar et al, 2017).

De nos jours, cette alternative source d'énergie attire de plus en plus l'attention en raison du taux élevé de pollution, des endommagements sanitaires, et l'impact environnemental des combustibles fossiles. En outre, la plupart des réserves de pétrole et de ses dérivés sont au point de s'épuiser, ce qui élargira l'importance du biodiesel dans un avenir proche (Ramos et al, 2009 ; Bazooyar et al, 2011 ; Sajjadi et al, 2016). Alors est ce que le biodiesel est un carburant faisable techniquement, compétitif économiquement, acceptable écologiquement et disponible facilement ?

1.1.Concepts de biodiesel

1.1.1. Généralités sur les biocarburants

En raison de la volonté constante de réduire l'utilisation de combustibles fossiles et des niveaux d'émissions de gaz indésirables, l'intérêt scientifique des biocarburants a suscité l'attention dédiée. En plus de créer de nouveaux emplois, les biocarburants pourraient améliorer la sécurité énergétique des importations de pétrole et de gaz (Azadi et al, 2017) et permettre l'inclusion des petits exploitants, développement rural et décentralisation des systèmes énergétiques (Hunsberger et al, 2017).

1.1.1.1. Qu'est-ce qu'un biocarburant ?

Le terme biocarburant désigne les carburants liquides ou gazeux pour le secteur des transports qui sont principalement produits à partir de la biomasse ;(Ayhan Demirbas, 2008)

« **La biomasse** » : ce terme fait référence aux ressources non fossilisées et matière organique biodégradable provenant de plantes, d'animaux et de micro-organismes dérivés de sources biologiques. La biomasse comprend les produits, les sous-produits, résidus et déchets de l'agriculture, de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que fractions organiques non fossilisées et biodégradables des solides industriels et déchets municipaux. Le terme biomasse désigne le bois, les cultures ligneuses à rotation rapide, les herbacées à courte rotation, déchets de bois, bagasse, résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, l'herbe, les déchets de la transformation des aliments, les plantes aquatiques et les déchets d'animaux provenant d'algues, et une foule d'autres matériaux. (Ayhan Demirbas, 2010)

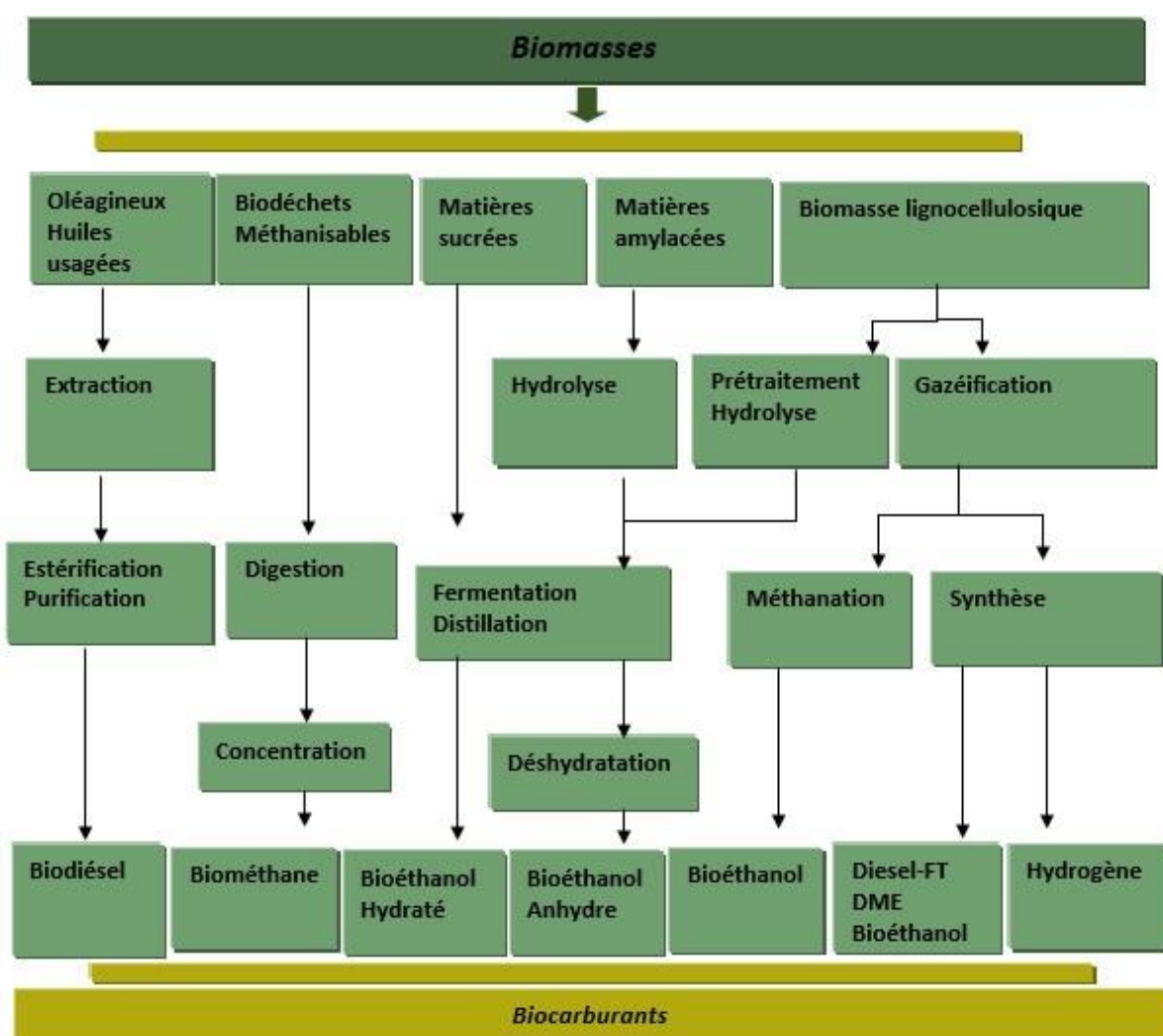


Figure I.1 : Diagramme de synthèse des biocarburants à partir de la biomasse.

Les biocarburants gazeux sont couramment utilisés pour la production de chaleur et d'énergie. Tandis que les liquides sont utilisés dans l'industrie des transports. Les biocarburants comprennent :

- + Biomethanol (**MeOH**) ;
- + Bioéthanol (**EtOH**) ;
- + Bioétherdiméthylque (**DME**) ;
- + Gaz naturel synthétique (biométhane) ;
- + Carburants Fischer-Tropsch (**FT**) et H₂ combustibles (**Sikarwar et al. 2017**)

1.1.1.2 Les générations des biocarburants

Il y a différentes générations de biocarburants telles que les premières, deuxièmes, troisièmes et quatrièmes. Qui sont :

Le biocarburant de « première génération » comprend tout type de matière première comestible qui peut être hydrolysé par vapeur simple et en outre par conversion enzymatique en éthanol, et « la deuxième génération » repose principalement sur l'utilisation de lignocellulosique biomasse pour la production de biocarburants(**Srivastava et al, 2019**)Celles-ci sont moins compétitives que les cultures comestibles et principalement disponibles en tant que déchets agricoles municipaux ou industriels (**Araújo et al, 2017**).Le biocarburant de « troisième génération » est obtenu sous forme de bio-huile en utilisant des algues comme matière première. « La quatrième génération » est obtenue sous forme de biocarburant solaire et d'électro carburant (**Srivastava et al, 2019**). Comme a été montrée dans le tableau I.1 :

Le tableau I.1 : Classification des biocarburants (Srivastava et al, 2019).

Carburant	Matière première
Première génération	
bioalcool :éthanol ,propanol et butanol	Amidons à base de blé, souche, sucre, canne à sucre, mélasse, pommes de terre, autres fruits
Biodiesel	Huiles et graisses, y compris graisses animales, huiles végétales, huiles de noix, chanvre et algue
Diesel vert	À base d'hydrocraquage et de matière grasse libérée
Deuxième génération	
Éthanol	Biomasse lignocellulosique, bagasse
Biobutanol	Biomasse lignocellulosique, bagasse
Troisième génération	
Bio-oil	Algues
Quatrième génération	
Combustibles solaires photobiologiques et carburants électriques	

Des objectifs ambitieux pour les énergies renouvelables sont en train d'être fixés par nations et institutions internationales dans l'agenda du développement durable 2030 (German et al, 2017). Les premières mesures politiques importantes visant à promouvoir la production à grande échelle et la consommation de biocarburants dans l'UE et aux États-Unis ont été légiférées en 2003 et 2005, respectivement (Azadi et al.2017). En 2006, la production et la consommation de biocarburants a augmenté rapidement dans le monde entier (Hunsberger et al.2017). La production de biocarburants à partir de 2000 à 2009 était concentrée dans certains pays et secteurs, tels que l'éthanol de canne à sucre au Brésil et biodiesel à base d'huile de palme en Colombie, en Indonésie et en Malaisie (Hunsberger et al.2017).

1.1.2. Histoire de biodiesel

Historiquement, la première utilisation d'huiles végétales comme carburant qui s'est produite au début du XXe siècle, lorsque la France souhaitait fournir du carburant local destiné à ses lointaines colonies, devenait énergiquement indépendante. Depuis cette première incitation jusqu'à la fin de la seconde Guerre mondiale, la littérature a fait l'objet de plusieurs rapports sur l'utilisation potentielle des huiles végétales comme carburants, dans la mesure où elles étaient également liées à l'indépendance énergétique. Cependant, après la seconde Guerre mondiale, son utilisation comme combustible a diminué et il a été largement remplacé par des combustibles fossiles. Néanmoins, les huiles végétales sont redevenues un produit prometteur. Source de combustible, principalement en raison de la crise énergétique qui a éclaté à la fin des années 1970.

De nos jours, avec un objectif environnemental, ces huiles reviennent à gagner de l'importance principalement sous forme de biodiesel (**Knothe et Razon2017**). Le terme biodiesel était probablement utilisé d'abord vers 1984. La production commerciale de biodiesel a commencé au début des années 90 et la première norme pour le biodiesel a été publiée en 2001, le ASTM D6751. (**Meisam Tabatabaei, 2019**)

1.2.1 Définition de biodiesel

Le biodiesel est un mot grec : bio (vie) + diesel de Rudolf Diesel fait référence à un carburant traité équivalent au diesel, dérivé de sources biologiques. Biodiesel est le nom donné à une variété de carburants oxygénés à base d'esters issus de sources biologiques renouvelables. Il peut être fabriqué à partir d'huiles et de graisses biologiques transformées. (**Demirbas, 2008**)

Chimiquement, le biodiesel est défini comme des esters monoalkyliques d'acides gras à longue chaîne dérivés de biolipides renouvelables. Le biodiesel est généralement produit par la réaction d'une huile végétale ou d'une graisse animale avec du méthanol ou de l'éthanol en présence d'un catalyseur, ce qui donne des esters méthyliques ou éthyliques (biodiesel) et de la glycérine. (**Demirbas, 2002, 2008**)

1.2.2. Les caractéristiques de biodiesels

Le biodiesel est utilisé pour améliorer certaines caractéristiques du pétrodiesel, telles que le pouvoir lubrifiant, l'amélioration des performances du carburant et la longévité du moteur

(Traviss, 2012 ; Pacini et al ,2014). Par rapport au pétrodiesel, il a un indice de cétane plus élevé (et donc une meilleure qualité d'inflammation) mais un pouvoir calorifique inférieur, une densité supérieure et une viscosité plus élevée (Taher et Al-Zuhair, 2017) et il est donc moins adapté aux climats froids en raison de la gélification, assombrissement et réduction globale des performances par temps froid (Traviss, 2012). Le biodiesel peut être mélangé dans tous les ratios. À l'échelle industrielle, de préférence au biodiesel pur. La qualité du biodiesel est déterminée par la qualité de l'huile d'alimentation, la technologie de traitement utilisée et la qualité de l'huile de base. (Knothe et al.2010 ; Rathore et al. 2016). Le biodiesel est également utilisé dans la machinerie stationnaire et dans certaines juridictions pour la production de chaleur et d'électricité. (Rathore et al. 2016).

1.3. Les biosources de biodiesel

De nombreuses ressources peuvent être utilisées comme matière première pour la production de biodiesel. Ces ressources proviennent principalement des plantes en particulier et des animaux en général. Selon la disponibilité et la production, la matière première pour le biodiesel peut être classée en trois catégories principales : plantes oléagineuses, graisses animales et huile de cuisson recyclée. (Mushtaquet al,2013)

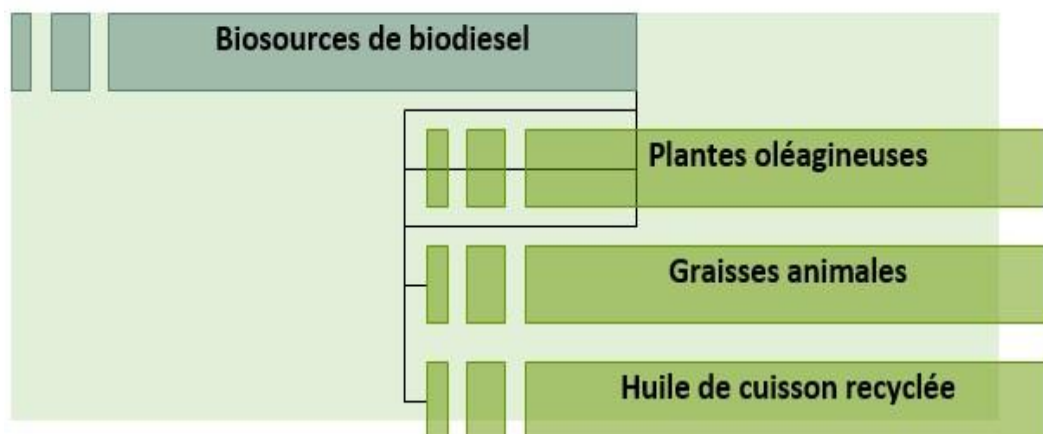


Figure I. 2 : les sources de biodiesel

Les huiles végétales sont des matières premières prometteuses pour la production de biodiesel, car elles sont renouvelables dans la nature, peuvent être produits à grande échelle et sont respectueux de l'environnement sympathique (Patil et Deng, 2009). Les huiles végétales comprennent les huiles comestibles et non comestibles. Plus de 95% de la matière première de production de biodiesel provient d'huiles alimentaires, car elles sont principalement produites

dans de nombreuses régions et les propriétés du biodiesel produit à partir de ces huiles peuvent être utilisées comme substituts du carburant diesel **(Gui, Lee et Bhatia, 2008)**. Cependant, cela peut poser certains problèmes, tels que la concurrence, qui augmente le coût des huiles comestibles et du biodiesel **(Kansedo, Lee, et Bhatia 2009)**. Afin de remédier à ces inconvénients, de nombreux chercheurs s'intéressent aux huiles non comestibles, qui ne conviennent pas à la consommation humaine en raison de la présence de certains composants toxiques dans l'huile. Les cultures oléagineuses non comestibles peuvent être cultivées dans des terrains vagues qui ne conviennent pas aux cultures vivrières, et le coût de la culture est beaucoup plus bas. Parce que ces cultures peuvent encore maintenir un rendement raisonnablement élevé sans soins intensifs **(Kumar et Raheman, 2007 ; Gui et al, 2008)**. Les graisses animales contiennent des niveaux plus élevés d'acides gras saturés ; donc, ils sont solides à la température ambiante, ce qui peut causer problèmes dans le processus de la production. Le coût est également plus élevé que celui des huiles végétales **(Singh, 2009 ; (Mushtaq et al,2013)**.

Plus de 300 huiles ont été étudiées en tant que matières premières candidates pour le biodiesel et la production basée sur la viabilité économique et la disponibilité **(Mishra et al, 2017)**. Le principal obstacle à la commercialisation du biodiesel est la forte valeur ajoutée, qui permet d'utiliser des huiles moins chères et non comestibles dans la production industrielle **(Yin et al, 2017)**. Les matières premières les plus fréquemment utilisées pour la production de biodiesel sont le soja, la noix de coco, la palme, le tournesol, le canola **(Rattapoltee et Kaewkannetra, 2014)**.

Tableau I.2 : différentes matières premières utilisées dans la production de biodiesel et leurs pourcentages d'huile respectifs. (Trindade, 2018)

<i>Type d'huile</i>	<i>Matière première</i>	<i>Teneur en huile % (w / w)</i>
Comestible	Soja	15-20
	Colza	38-46
	Tournesol	25-35
	Huile d'arachide	45-55
	Noix de coco	63-65
	Paume	30-60
Non comestible	Jatropha	35-40
	PongamiaPinnata	27-39
	L'huile de neem	20-30
	Castor	53
Autres sources	Semences de caoutchouc	40-50
	Mangue de mer	54
	Graine de coton	18-25
	Microalgues	30-70

1.4.La production de biodiesel

1.4.1. La production de biodiesel par transestérification

La première transestérification connue d'une huile végétale a été réalisée par E. Duffy et J. Patrick en 1853. C'était quatre décennies avant que le premier moteur de Rudolf Diesel à Augsburg, en Allemagne, le 10 août 1893. (Abdalla et al, 2013 ; Meisam Tabatabaei, 2019) Les premières études sur les huiles végétales comme source d'énergie ont été utilisées comme huiles végétales brutes. Cependant, la viscosité élevée, la densité, les valeurs d'iode et la faible volatilité de ces huiles ont conduit à des problèmes tels que le gommage et la formation de dépôts de carbone dans les moteurs. Pour améliorer ces paramètres, plusieurs méthodes ont été développées, telles que microémulsification, pyrolyse, hydro- désoxygénation et transestérification. (Bazooyar et al. 2011 ; Sajjadi et al. 2016)

La transestérification est devenue la méthodologie la plus utilisée depuis qu'elle est économiquement avantageuse par rapport aux autres procédures. Cette méthode convertit près de 98% des triglycérides en alkyl esters (biodiesel) par la réaction de triacylglycérol avec un alcool à chaîne courte, étant le produit principal de cette réaction, les esters d'alkyle et le glycérol en tant que sous-produit.

De nos jours, le méthanol est l'alcool le plus utilisé dans la transestérification, car il coûte moins cher et réagit plus facilement que les autres composés de la même classe chimique. Les catalyseurs alcalins, tels que le sodium et hydroxyde de potassium, sont également plus utilisés que les catalyseurs acides dans ce type de réaction, parce que la transestérification catalysée par un alcalin peut être effectuée à basse température et pressions, qui réduisent son coût de production. (Ramos et al, 2009 ;Bazooyar et al, 2011)

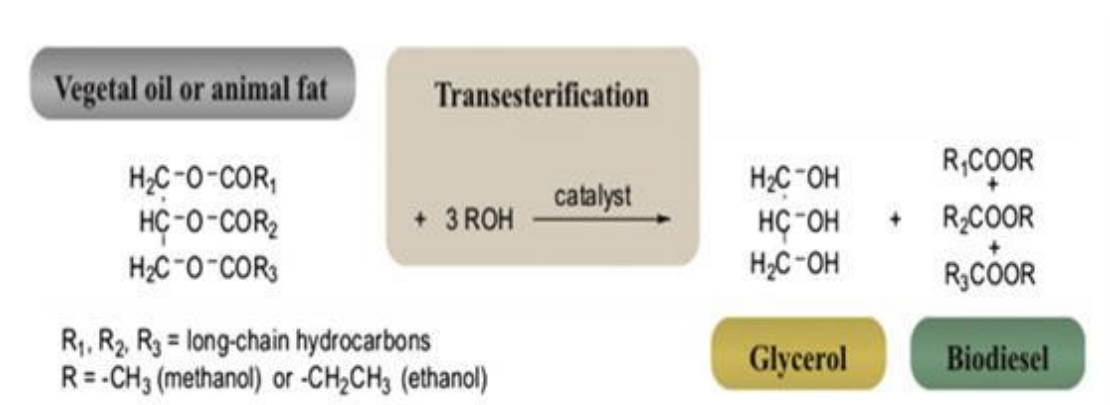
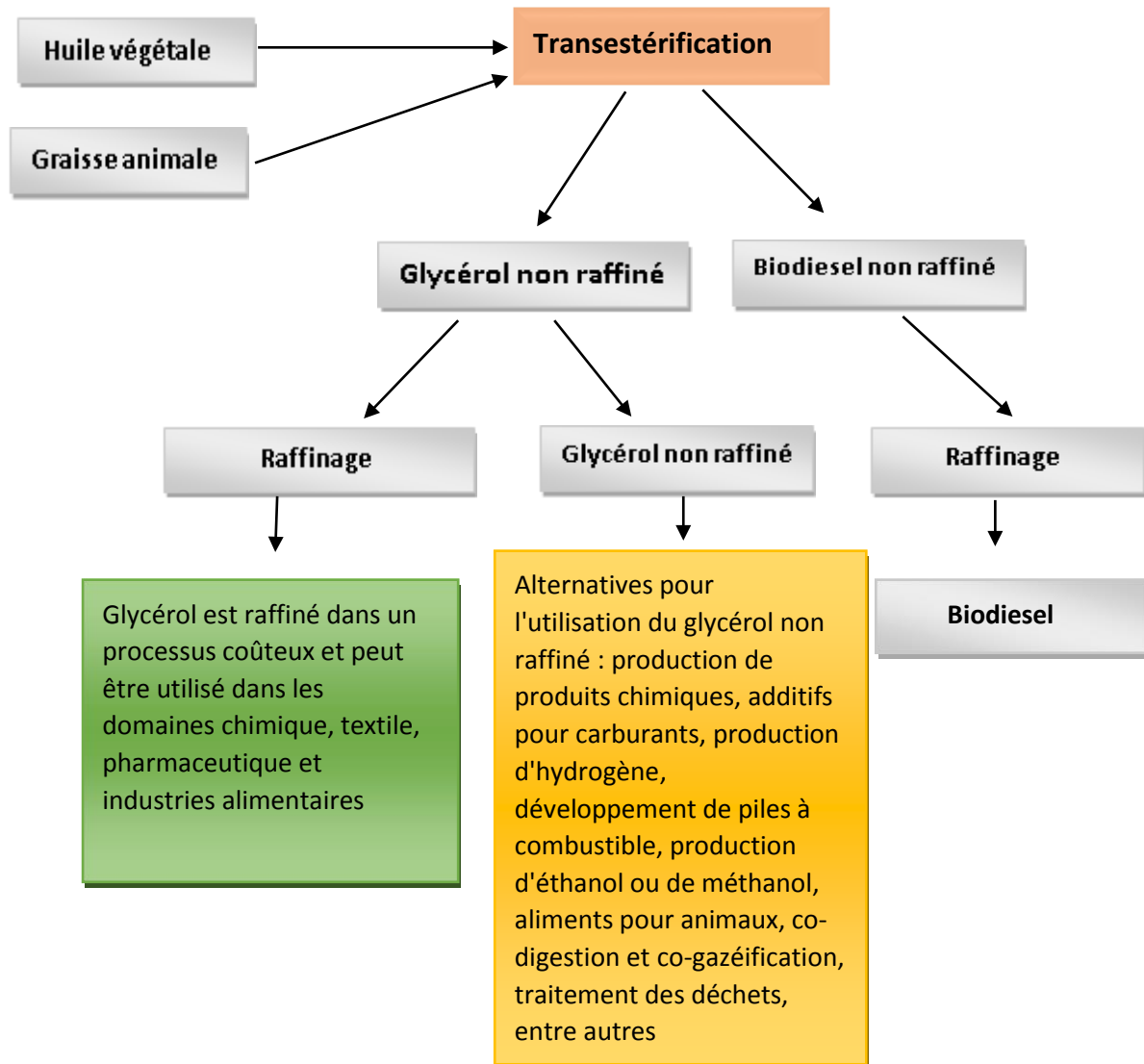


Figure I. 3 : La production de biodiesel par la réaction de transestérification. (Leoneti et al ,2012)

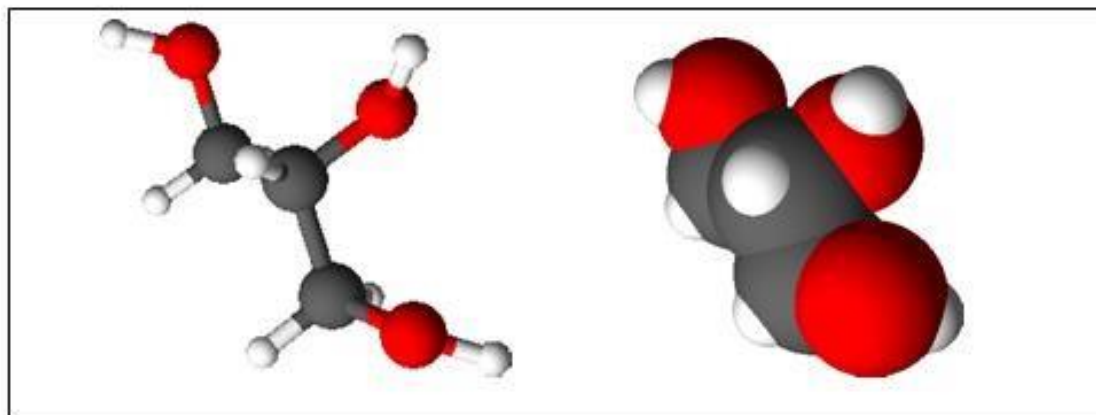
La réaction de transestérification ne modifie pas la composition de l'acylglycérol ; ainsi, les caractéristiques du biodiesel sont définies par la composition en acides gras de la matière première. Dans cet ordre, la longueur de la chaîne des acides gras est liée par les paramètres de biodiesel, tels que la densité et la viscosité en raison du fait que l'indice d'insaturation est lié à la stabilité de l'oxydation du biocarburant. (Ramos et al, 2009)



La figure I.4 : Résumé schématique de la génération de glycérol et de ses voies alternatives. (Leoneti et al ,2012)

1.4.2. Le sous-produit de biodiesel (glycérol)

Le glycérol est un triol présent sous la forme de ses esters (triglycérides) dans les charges d'huile. Il est généré à environ 10% en poids en tant que sous-produit principal au cours du processus de production de biodiesel (Johnson et Taconi, 2007).



La figure I.5: la structure de glycérol en 3D

L'augmentation continue de la production de biodiesel produit des quantités excessives de glycérol, ce qui a encouragé la recherche visant à développer de nouvelles applications du glycérol. Dans sa forme pure, le glycérol a plusieurs utilisations potentielles dans les domaines pharmaceutique, alimentaire et industries cosmétiques. (Johnson et al, 2007). Toutefois, le flux riche en glycérol généré au cours de la production de biodiesel, nommé glycérol brut a une pureté de l'ordre de 60 à 80 % en poids (Gholami et al, 2014). Ce glycérol brut contient beaucoup des impuretés telles que le méthanol, les sels organiques et inorganiques, l'eau, les colorants végétaux, méthylesters d'acides gras, acides gras libres, mono et diglycérides, savon, etc. (Xiao et al.2013). La purification du glycérol brut est un processus coûteux, nécessitant un matériel de traitement sophistiqué (Xiao et al, 2013). D'autre part, puisque le glycérol brut contient du méthanol, il ne peut pas être rejeté en toute sécurité dans l'environnement. Par conséquent, les options d'élimination appropriées sont essentiellement limitées à la digestion anaérobie ou au transport vers un biodiesel plus important des usines où le raffinage pourrait être nécessaire (Pagliaro et al, 2010 ; Meisam Tabatabaei, 2019).

1.5. Les applications de biodiesel

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 et al, 2017)

Le biodiesel est une alternative aux combustibles fossiles et attire de plus en plus l'attention. Il peut être produit à partir de matériaux biologiques renouvelables et peut remplacer le diesel

de pétrole (**Rodionova et al, 2017**). Il peut être utilisé sous forme pure (B100) ou mélanges avec du diesel de pétrole pour n'importe quelle concentration dans la plupart des pompes d'injection de diesel (**Bayrakci et al, 2012**). Il participe activement à la réduction des émissions de gaz à effet de serre dans les transports, réduire les gaz à effet de serre est un objectif majeur de lutte contre le réchauffement climatique. Les États membres de l'Union européenne se sont engagés à mettre en œuvre les mesures nécessaires pour réduire de 20 % leurs émissions totales de gaz à effet de serre d'ici à 2020. La Directive européenne sur les énergies renouvelables reconnaît et quantifie les réductions d'émissions de gaz à effet de serre des biocarburants.

L'étude publiée par l'Ademe en 2010 sur l'analyse de cycle de vie confirme la bonne performance des biocarburants français : de 50% à 73% de réduction des gaz à effet de serre en fonction des matières premières. En 2010, les biocarburants français ont permis d'éviter l'émission d'environ 6 millions de tonnes d'équivalent CO₂. (**Pacini et al.2014**).

Le biodiesel est un biocarburant liquide qui peut être utilisé exactement comme du diesel de pétrole dans des moteurs à combustion interne à allumage par compression. Tout comme le diesel, le biodiesel s'enflamme spontanément quand il est mélangé à de l'air comprimé. Les moteurs exploitent l'énergie libérée pendant la combustion pour propulser le véhicule. Le diesel à base de pétrole est devenu le principal carburant pour les moteurs à allumage par compression, mais le modèle original, construit par Rudolph Diesel il y a plus de cent ans, a été conçu pour brûler de l'huile végétale, une matière première pour le biodiesel moderne. (**Naylor et Higgins2017**)

Références bibliographiques

- Abdalla, B.K. ; Oshaik, F.O.A. Base-transesterification process for biodiesel fuel production from spent frying oils. *AgricSci.* **(2013)**, 4, 85–88.
- Araújo, K. ; Mahajan, D. ; Kerr, R. ; da Silva, M. Global biofuels at the crossroads: an overview of technical, policy, and investment complexities in the sustainability of biofuel development. *Agriculture.* **(2017)**, 7, 4, 32
- Azadi, P. ; Malina, R. ; Barrett, S.R.H. ; Kraft, M. The evolution of the biofuel science. *RenewSustEnergRev.* **(2017)**, 76, 1479–1484.
- Baskar, G. ; Aiswarya, R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. *RenewSustEnergRev.* **(2016)**, 57, 496–504.
- Bayrakci, A.G. ; Koçar, G. Utilization of renewable energies in Turkey's agriculture. *RenewSustEnergRev.* **(2012)**, 16, 618–633.
- Bazooyar, B. ; Ghorbani, A. ; Shariati, A. Combustion performance and emissions of petrodiesel and biodiesels based on various vegetable oils in a semi industrial boiler. *Fuel.* **(2011)**, 90, 3078–3092.
- Demirbas, A. ; & Demirbas, M. F. *Algae energy: algae as a new source of biodiesel.* Springer Science & Business Media. **(2010)**
- Demirbas, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Convers Mgmt.* **(2002)**, 43, 2349–56.
- Demirbas, A. Biodiesel : A Realistic Fuel Alternative. British Library Cataloguing in Publication Data. **(2008)**
- German, L. ; Goetz, A. ; Searchinger, T. ; Oliveira, G de L.T. ; Tomei, J. ; Hunsberger, C. ; Weigelt, J. Sine Qua Nons of sustainable biofuels: Distilling implications of underperformance for national biofuel programs. *EnergPolicy.* **(2017)**, 108, 806–817.
- Gui, M. M. ; K. T. Lee, S. Bhatia. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock. *Energy.* **(2008)**, 33, 1646–1653.

- Gholami, Z. ; Abdullah, A.Z. ; Lee, K.T. Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value added products. *Renew Sust Energy Rev.* **(2014)**, 39 ,327–341.
- 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.
- Hunsberger, C. ; German, L. ; Goetz, A. “Unbundling” the biofuel promise : querying the ability of liquid biofuels to deliver on socio-economic policy expectations. *Energy Policy.* **(2017)**, 108 ,791–805.
- Johnson, D.T. ; Taconi, K.A. The glycerin glut : Options for the value added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production. *Environ Prog.* **(2007)**, 26 ,338–348.
- Kannedo, J. ; K. T. Lee ; S. Bhatia. Cerbera odollam (seamango) oil as a promising non-edible feedstock for biodiesel production. *Fuel.* **(2009)**, 88 ,1148–1150.
- Knothe, G. ; Razon, L. F. Biodiesel fuels. *Prog Energy Combust Sci.* **(2017)**, 58,36–59.
- Knothe, G. ; Krahle, J. ; van Gerpen, J. The biodiesel handbook, 2nd edn. AOCS Press, Urbana Illinois. **(2010)**
- Kumar, T. A. ; H. Raheman. Biodiesel production from jatropha oil (*Jatropha curcas*) with high free fatty acids: an optimized process. *Biomass Bioenergy.* **(2007)**, 31 ,569–575.
- Lee, J.; Kim, J. ; Ok YS. ; Kwon EE. Rapid biodiesel synthesis from waste pepper seeds without lipid isolation step. *Bioresour Technol.* **(2017)**, 239 ,17–20.
- Leoneti, A. B. ; Aragão-Leoneti, V. ; De Oliveira, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil : alternatives for the use of unrefined glycerol. *Renewable Energy.* **(2012)**, 45, 138-145.
- Mishra, S. ; Anand, K. ; Santhosh, S. ; Mehta, P.S. Comparison of biodiesel fuel behavior in a heavy duty turbocharged and a light duty naturally aspirated engine. *Appl Energy.* **(2017)**, 202 ,459–470.

- Mushtaq, A. ; M. A. Practical Handbook on Biodiesel Production and Properties. **(2013)**
- Naylor, R.L. ; Higgins, M.M. The political economy of biodiesel in an era of low oil prices. *Renew Sustain Energy Rev.* **(2017)**, 77 ,695–705.
- Neha Srivastava, M. S. Sustainable Approaches for Biofuels Production Technologies : From Current Status to Practical Implementation. *Biofuel and Biorefinery Technologies.* **(2019).**
- Pacini, H. ; Sanches-Pereira, A. ; Durleva, M. ; Kane, M. ; Bhutani, A. The state of the biofuels market: regulatory, trade and development perspectives. Trade Environment, Climate Change and Sustainable Development Branch, DITC, UNCTAD. **(2014)**
- Pagliaro, M. ; Rossi, M. The Future of glycerol. The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge. **(2010)**
- Patil, P. D. ; S. Deng. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. *Fuel.* **(2009)**, 88 ,1302–1306.
- 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.
- Ramos, M.J. ; Fernández, C.M. ; Casas, A. ; Rodríguez, L. ; Pérez, Á. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresour Technol.* **(2009)**, 100 ,261–2.
- Rathore, D. ; Nizami, A. ; Singh, A. ; Pant, D. Key issues in estimating energy and greenhouse gas savings of biofuels: challenges and perspectives. *Biofuel Res J.* **(2016)**, 3,2,380–393.
- Rattanapoltee, P. ; Kaewkannetra, P. Cultivation of microalga, *Chlorella vulgaris* under different auto-hetero-mixotrophic growths as a raw material during biodiesel production and cost evaluation. *Energy.* **(2014)** 78 ,4–8.
- Rodionova, M.V. ; Poudyal, R.S. ; Tiwari, I. ; Voloshin, R.A. ; Zharmukhamedov, S.K. ; Nam, H.G. ; Zayadan, B.K. ; Bruce, B.D. ; Hou, HJM, Allakhverdiev, SI. Biofuel production : challenges and opportunities. *Int J Hydrogen Energy.* **(2017)**, 42 ,8450– 8461.

- Sajjadi, B. ; Raman, A. A. A. ; Arandiyan, H. A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel : composition, specifications and prediction models. *Renew Sustainable Energy Rev.* **(2016)**, 63 ,62–92.
- Sikarwar, V.S. ; Zhao, M. ; Fennell, P.S. ; Shah, N. ; Anthony, E.J. Progress in biofuel production from gasification. *Prog Energy Combust Sci.* **(2017)**, 61 ,189–248.
- Singh, S. P. ; D. Singh. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **(2009)**, 14 ,200–216.
- Tabatabaei, M. ; M. A. Biodiesel: From Production to Combustion. *Biofuel and Biorefinery Technologies.* **(2019)**
- Taher, H. ; Al-Zuhair, S. Emerging green technologies for biodiesel production. *Front Bioenergy Biofuels.* **(2017)**
- Traviss, N. Breathing easier ? The known impacts of biodiesel on air quality. *Biofuels.* **(2012)**, 3, 3, 285–291.
- Trindade, M. Increased Biodiesel Efficiency : Alternatives for Production, Stabilization, Characterization and Use of Coproduct. *Green Energy and Technology.* **(2018)**
- Xiao, Y. ; Xiao, G. ; Varma, A. A universal procedure for crude glycerol purification from different feedstocks in biodiesel production : experimental and simulation study. *Ind Eng Chem Res.* **(2013)**, 52 ,14291–14296.
- Yin, X. ; Zhang, X. ; Wan, M. ; Duan, X. ; You, Q. ; Zhang, J. ; Li, S. Intensification of biodiesel production using dual-frequency counter-current pulsed ultrasound. *Ultrason Sonochem.* **(2017)**, 37 ,136–143.

Chapitre II : les équations d'état

La thermodynamique est une science très importante car elle fournit des informations sur les propriétés thermodynamiques des mélanges. Parmi ces propriétés on trouve les équilibres entre phases qui constituent une condition nécessaire pour la conception et l'optimisation des installations et des procédés de séparation telles que la distillation, l'absorption, l'évaporation, etc. **(Orbey et al, 1998)**.

Avec l'évolution des moyens de calculs numériques, de grands pas ont été réalisés dans le développement des modèles thermodynamiques permettant la résolution d'un grand nombre de problèmes. Ces modèles peuvent être regroupés en deux grandes familles : les modèles de coefficients d'activité et les modèles des équations d'état.

L'équation d'état appropriée peut calculer avec précision les équilibres liquide-vapeur et les propriétés thermodynamiques des composés purs et des mélanges sur une large gamme de température et de pression. **(Zhao et al, 2018)** et **(Gaspar et al, 2019)**

Au 19^{ème} siècle, les équations d'état cubiques ont été les équations les plus couramment utilisées, mais au cours des quinze dernières années, de nombreuses nouvelles équations ont été proposées, basées sur les concepts de la mécanique statistique. **(Hemptinne et al, 2006)**.

II.1. L'équation état (EOS)

Une équation d'état est définie comme étant la condition d'équilibre thermomécanique d'un système. Elle établit une relation entre les variables d'état : la pression, la température et le volume.

Les équations d'état (dites en anglais Equations of state (EOS)) sont utilisées pour décrire les propriétés thermodynamiques des fluides, pour l'estimation des équilibres entre phases des fluides et elles jouent un rôle primordial dans la conception des unités de génie des procédés (traitement du pétrole, traitement des produits chimiques et des matériaux dans les industries chimiques et pétrolières). De nombreuses équations d'état théoriques et semi-empiriques ont été rapportées dans la littérature. **(Hajipour et al, 2008)**

On peut regrouper ces équations en trois catégories :

- Les équations d'état issues du développement du viriel,
- Les équations d'état cubiques : Les équations dérivées de l'équation de van der Waals.

- Les équations d'état théoriques.

II.2. Les équations d'état cubiques

Ce sont les équations d'état qui attirent plus l'attention en raison de leur simplicité, leur précision et elles sont largement utilisées dans le domaine du pétrole. Ces équations sont inspirées de l'équation de van der Waals proposée en 1873 (**Hajipour et al, 2008**). L'équation de van der Waals est la première équation d'état qui a permis de représenter simultanément le comportement qualitatif des phases liquide et vapeur (**Cabral et al, 2019**), elle s'exprime comme suit :

$$P = P_{rep} + P_{att} \quad (II.1)$$

Ou bien

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

Où :

P_{rep} : La pression répulsive

P_{att} : La pression attractive,

a et b: des paramètres caractéristiques du corps pur considéré.

L'équation de van der Waals a un intérêt historique car c'est la première équation d'état cubique qui a permis une description qualitative des équilibres entre phases. Elle introduit deux paramètres dans la loi des gaz parfaits pour tenir compte des interactions répulsives et attractives entre les molécules. Plusieurs équations d'état ont été développées à partir de cette équation par la modification du terme attractif (**Cabral et al, 2019**), les équations qui en découlent sont appelées « équations d'état cubiques » ou « équations de type van der Waals ». Le tableau **II.1** regroupe quelques-unes.

La majorité de ces équations à deux paramètres sont exprimées par la relation suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2 + ubv + wb^2} \quad (II.3)$$

Le terme cubique signifie que le volume est élevé aux puissances de 1, 2 et 3 dans ces équations.

u et w prennent les valeurs entières dans l'intervalle [-2 ,0].

Tableau II.1 : Différentes modifications du terme attractif des équations d'état cubiques (**A. Ayad**, 2012)

Equation	Année	Terme attractif
Redlich-kwong	1949	$\frac{a}{\sqrt{T} V(V+b)}$
Soave	1972	$\frac{a(T)}{V(V+b)}$
Peng-Robinson	1976	$\frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$
Fuller	1976	$\frac{a(T)}{V(V+cb)}$
Heyen (Sandler1994)	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + (b(T) + c)V - b(T)c}$
Schmidt-Wenzel	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + ubV + wb^2}$
Harmens-Knapp	1980	$\frac{a(T)}{V^2 + Vcb - (c-1)b^2}$
Kubic	1982	$\frac{a(T)}{(V+c)^2}$

Patel-Teja	1982	$\frac{a(T)}{V(V+b)+c(V-b)}$
Adachi et al	1983	$\frac{a(T)}{(V-b_2)(V+b_3)}$
Stryjek-Vera	1986a	$\frac{a(T)}{V^2+2bV-b^2}$
Yu et Lu	1987	$\frac{a(T)}{V(V+c)+b(3V+c)}$
Trebble et Bishnoi	1987	$\frac{a(T)}{(V^2+(b+c)V-(bc+d^2))}$
Schwartzentruber et renon	1989	$\frac{a(T)}{(V+c)(V+2c+b)}$

II.2.1. L'équation d'état de Redlich -Kwong (RK)

En 1949, Redlich et Kwong (**Redlich et al, 1949**) ont proposé une modification empirique de l'équation de van der Waals. Cette modification consiste à introduire la dépendance de la température au terme attractif de van der Waals comme indiqué dans l'équation suivante (**Cabral et al, 2019**) :

$$P = \frac{RT}{V-B} - \frac{a}{T^{1/2}V(V+b)} \quad (II.4)$$

L'équation d'état de Redlich Kwong est la plus ancienne modification de l'équation de van der Waals. Elle a été modifiée plusieurs fois pour améliorer sa précision lors de la prédiction des propriétés de la phase vapeur de certains composés ou pour mieux représenter les équilibres liquide-vapeur (**Li et al, 2009**).

II.2.2. L'équation d'état de Soave- Redlich -Kwong (SRK)

Soave (1972) a modifié le terme $\frac{a}{T^{1/2}}$ de l'équation de Redlich Kwong par une forme plus générale $a(T)$ qui introduit la fonction α pour donner l'équation suivante : (Ghellai,2007)

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (II.5)$$

Où les constantes a et b des composés purs sont exprimées par :

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (II.6)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (II.7)$$

Et $\alpha(T_r)$ est exprimée en fonction du facteur acentrique ω comme suit :

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2}) \right]^2 \quad (II.8)$$

Les paramètres a et b des équations d'état ci-dessus sont estimés à partir des propriétés critiques (T_c et P_c) dans le cas des composés purs. Cependant lorsque ces équations sont appliquées au calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges, leur détermination passe donc par l'application des règles de mélanges. La plus répandue est la règle quadratique ou bien la règle de van der Waals donnée par les expressions suivantes :

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j a_{ij} \quad (II.9)$$

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (II.10)$$

Et a_{ij} est défini comme suit :

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad k_{ij} = k_{ji} ; k_{ii} = 0 \quad (II.11)$$

Où k_{ij} est un paramètre d'interaction ajustable caractérisant le mélange binaire formé par les composants i et j . (Justo-García et al, 2010)

Les équations d'état cubiques présentent les avantages suivants :

✚ Ces équations nécessitent peu d'informations (propriétés critiques et facteur acentrique).

- ✚ Elles sont faciles à manipuler.
- ✚ Elles sont disponibles dans la plupart des programmes et des logiciels de modélisation thermodynamique.
- ✚ Elles permettent une bonne prédiction de l'équilibre liquide-vapeur des composés non polaires.
- ✚ Elles sont fréquemment utilisées dans le domaine du pétrole.

Cependant ces équations possèdent les inconvénients suivants :

- ✚ Le volume de la phase liquide n'est pas toujours satisfaisant.
- ✚ Le comportement des fluides proche de la région critique et à basse pression n'est pas bien décrit.
- ✚ Elles ne permettent pas de tenir compte de l'association liée aux liaisons hydrogène.
- ✚ Les propriétés des molécules à chaîne longue restent médiocres, ce qui limite leur application pour les systèmes formés de ce genre de molécules. **(Cabral et al, 2019).**

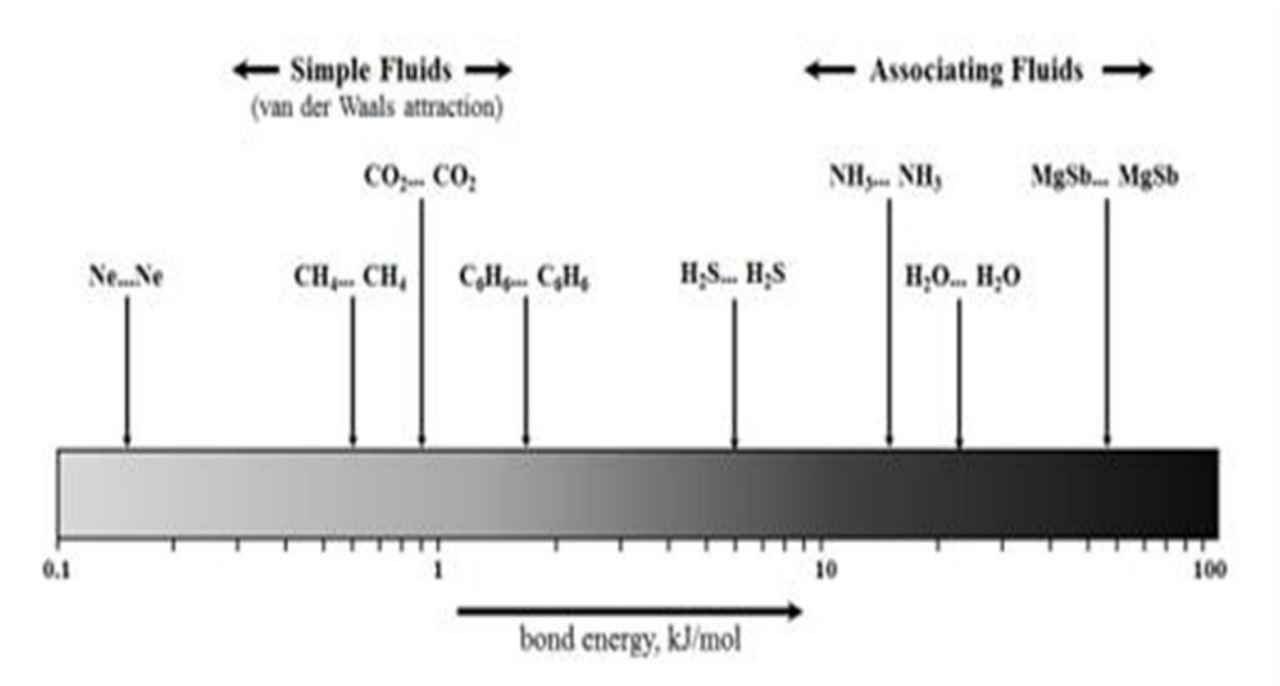


Figure II.1: Distribution continue des forces de liaison **(Gubbins et al, 2001).**

II. 3. L'équation d'état SAFT

Pour modéliser les fluides associés contenant des liaisons hydrogène, Chapman et al. (1989-1990) (**Chapman et al ,1990**) ont développé une équation d'état SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) basée sur la théorie de perturbation de Wertheim. Au cours des dernières années, l'équation d'état (SAFT) a été modifiée par plusieurs chercheurs. (**Voutsas et al ,2006**).

L'équation d'état SAFT a été développée en considérant le fluide comme des monomères i formant des chaînes et possédant des sites d'association. Pour cette raison, les asymétries de taille (c'est-à-dire la non-sphéricité des molécules) et les anisotropies interactives (par exemple, les liaisons hydrogène) sont exprimées respectivement par des contributions de chaînes et d'association. Par contre dans le cas des équations d'état cubiques, les molécules sont considérées comme des molécules sphériques liées par des forces de van der Waals (**Perez, 2017**).

L'équation générale SAFT peut être exprimée en termes d'énergie libre de Helmholtz, comme la somme de différentes contributions (**Perez, 2017**):

$$\frac{A^{TOTAL}}{NK_bT} = \frac{A^{IDEAL}}{NK_bT} + \frac{A^{SEGMENT}}{NK_b} \frac{A^{CHAIN}}{NK_bT} + \frac{A^{ASSOCIATION}}{NK_b} \quad (II.12)$$

Avec

$A^{segment}$: Energie d'Helmholtz de segment.

A^{chain} : Energie d'Helmholtz de chaine.

A^{assoc} : Energie d'Helmholtz d'association.

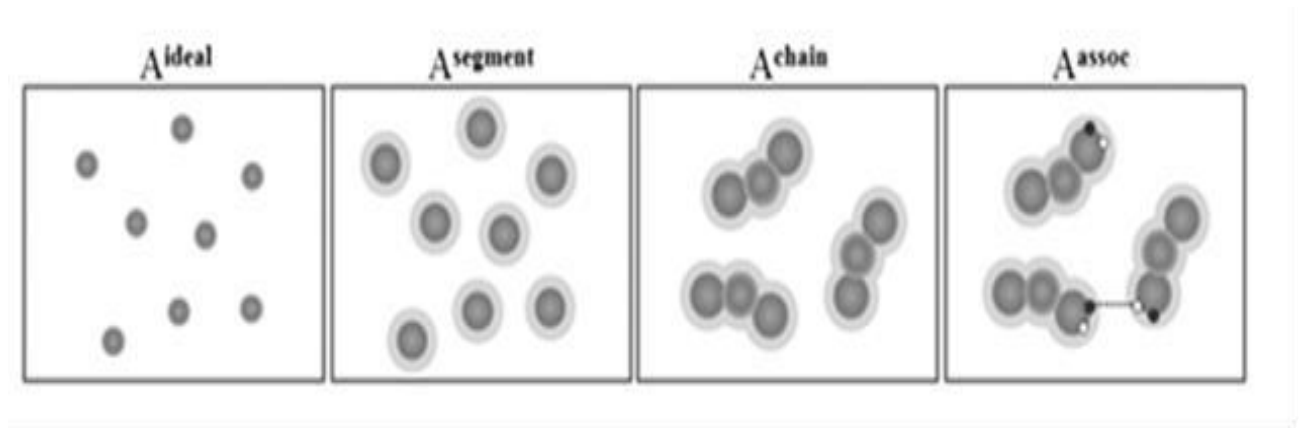


Figure II.2 : Représentation schématique de SAFT (Dufal, 2013).

Les versions de l'équation d'état SAFT ne changent pas l'association et la contribution de chaîne de manière significative. Les petites différences dans ces termes proviennent des différentes méthodes de calcul de la fonction de distribution radiale et la force d'association (Senol, 2011), (Kontogeorgis et al, 2010)

LJ-SAFT est un exemple de ces modifications. (Lennard-Jones SAFT), dans lequel la référence pour la formation de la chaîne est remplacée par des sphères de Lennard Jones (Ghonasgi et al ,1994) (Müller et al, 1994)

Dans l'équation SAFT-VR (Variable Range), les interactions entre les segments sont modélisées par un potentiel à puits carré dont la largeur est variable. (Gil-Villegas ,1997) (Galindo, 1997). Le tableau II.3 montre les références de certaines versions les plus connues de SAFT

Tableau II.2: Les références de certaines versions les plus connues de SAFT (les modèles thermodynamiques pour applications industrielles) (Folas, 2010).

<i>SAFT variant</i>	<i>Reference</i>	<i>Comments</i>
Original SAFT	Chapman et al [101],[121]	<i>Mostly comparisons against simulation data ,Parameters for six hydrocarbons and two associating fluids are given</i>
Ck-SAFT	Huang and Radosz [102],[117]	<i>Paramètres for 100 different fluids</i>
Simplified SAFT	Fu and Sandler [118]	<i>Parametres for ten non-associating and eight associative compounds</i>
LJ-SAFT	kraska and Gubbins [125],[103]	<i>Alkanes,alkanols,water(pure components).Mixtures of alkanes,alkanols,water.</i>
SAFT-VR	Gil-Villegas et al.[104] McCabe et al [126]	<i>Alkanes ,perfluoroalkancs (pure components) Comparisons against simulation data.</i>
Soft SAFT	Blas and Vega [105]	<i>Parameteres for six alkanes and five alkanols</i>

PC-SAFT	Gross and Sadowski [69]	<i>The Gross and Sadowski article contains parameters for 100 compounds.</i>
Simplified PC-SAFT	Von Solms et al [127]	<i>Tihic et al, article contains parametrers</i>
	Tihic et al [128]	<i>100 compound</i>

II.4. L'équation d'état (CPA)

L'équation d'état cubique plus association a été développée en 1996 par Kontogeorgis et al. (**Kontogeorgis, 1996**). C'est la combinaison d'une partie physique suggérée par Soave-Redlich-Kwong (SRK) (**Soave, 1972**) et d'une partie association basée sur la théorie de SAFT (**Chapman et al, 1990**), (**Huanget al, 1990**) pour tenir compte des liaisons associatives. En termes de pression, elle s'exprime comme suit :

$$P = \frac{RT}{v_m - b} - \frac{a(T)}{v_m(v_m + b)} - \frac{1RT}{2v_m} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \times \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad (\text{II.13})$$

Où X_i et X_{A_i} : représentent respectivement la fraction molaire du composant i et la fraction molaire de la molécule i non liée au site A,

ρ : La densité molaire,

V: le volume molaire,

g: La fonction de distribution radiale,

R: est la constante des gaz parfaits,

T: la température,

b: le covolume et a (T) le un paramètre d'énergie dépendant de la température.

L'équation CPA nécessite trois paramètres (la pression critique P_c , la température critique T_c et le facteur acentrique ω) pour un corps apolaire. Par contre, s'il s'agit d'un corps associatif, cinq paramètres sont nécessaires : les trois paramètres pour la partie physique (a_0, c_1 et b) et les deux paramètres pour la partie associative (l'énergie d'association $\varepsilon^{A_i B_j}$ et le volume d'association β^{AB}). Dans le cas du mélange, les règles de combinaison classiques de Berthelot-Lorenz sont utilisées pour calculer les paramètres croisés du mélange.

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ii} + b_{jj}) \quad (\text{II.14})$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}) \quad (\text{II.15})$$

Où k_{ij} est un paramètre d'interaction binaire corrélé sur les données expérimentales.

Si le mélange contient plus d'un corps associatif, cela nécessite l'introduction des règles de Wolbach et de Sandler (**Wolbach, 1998**) pour tenir compte des interactions associatives croisées entre deux substances associées : (**Shadloo, 2018**)

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2}(\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (\text{II.16})$$

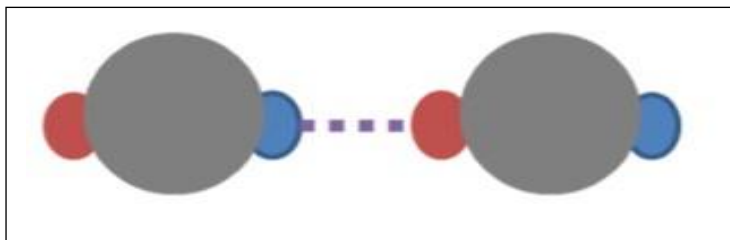
$$\beta^{A_i B_j} = \sqrt{\beta^{A_i B_i} \beta^{A_j B_j}} \left[\frac{\sqrt{b_{ii} b_{jj}}}{\frac{1}{2}(b_{ii} b_{jj})} \right]^3 \quad (\text{II.17})$$

L'équation d'état CPA peut être appliquée aux mélanges des systèmes associés et non associés (**Folas et al, 2005**), tels que les mélanges d'eau, d'alcools avec les hydrocarbures ou les mélanges d'eau, glycols et d'hydrocarbures qui présentent un grand intérêt dans l'industrie pétrolière, gazière et plusieurs procédés pétrochimiques. (**Medeiros et al, 2019**)

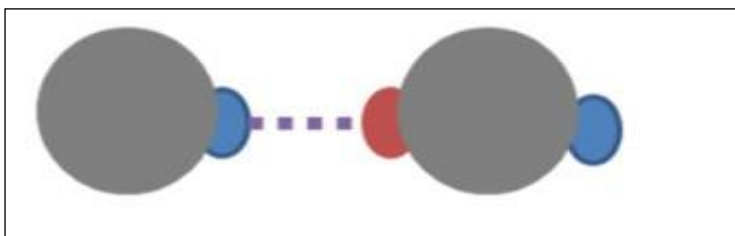
II.4.1. L'arrangement d'association

Le terme d'association dépend du nombre et du type de sites d'association. Pour l'eau, un schéma d'association à quatre sites (4C) est employé. Cela signifie que la liaison d'hydrogène se produit entre les deux atomes d'hydrogène et les deux paires d'électrons de l'oxygène de la molécule d'eau.

Les arrangements 2B ou 3B (figure II.2) sont employés pour les alcools et supposent que la liaison hydrogène se produit entre l'hydroxyle d'hydrogène et les paires d'électrons de l'atome d'hydrogène d'une autre molécule d'alcool.



Composé 1(2B) + Composé 2(2B)



Composé 1 + Composé 2(2B)

Figure II.3: L'arrangement 2B

Différentes présentations des sites d'associations ont été regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.3 : Les arrangements d'association pour les fluides associés (Belkadi. A, 2008)

Nombre de sites	Approximation sur Δ	Fractions molaires des molécules non associées	Exemple
1A	$\Delta^{AA} \neq 0$	$X^A = \frac{-1 + (1 + 4N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{2N_{\infty}\rho\Delta}$	
2A	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = \Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-1 + (1 + 8N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{\infty}\rho\Delta}$	
2B	$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0$ et $\Delta^{AB} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-1 + (1 + 4N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{2N_{\infty}\rho\Delta}$	
3A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-1 + (1 + 12N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{6N_{\infty}\rho\Delta}$	
3B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0$ et $\Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0$	$X^A = X^B = \frac{-(1 - N_{\infty}\rho\Delta) + ((1 + N_{\infty}\rho\Delta)^2 + 4N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{\infty}\rho\Delta}$ $X^C = 2X^A - 1$	
4A	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC}$ $= \Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D = \frac{-1 + (1 + 16N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{8N_{\infty}\rho\Delta}$	
4B	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{AC} = \Delta^{BC} = \Delta^{CC} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AD} = \Delta^{BD} = \Delta^{CD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = \frac{-(1 - 2N_{\infty}\rho\Delta) + ((1 + 2N_{\infty}\rho\Delta)^2 + 4N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{6N_{\infty}\rho\Delta}$ $X^D = 3X^A - 2$	
4C	$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0$ $\Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0$	$X^A = X^B = X^C = X^D = \frac{-1 + (1 + 8N_{\infty}\rho\Delta)^{1/2}}{4N_{\infty}\rho\Delta}$	

Références bibliographiques

- AlHammadi, A. A. ; Vargas, F. M. ; Chapman, W. G. Comparison of CPA and PCSAFT Methods for Modeling Asphaltene Phase Behavior and PVT Properties. *Energy Fuels* **(2015)** ,5, 2864-2875.
- AYAD, A. contribution à l'étude des diagrammes de phases des mélanges contenant des polymères. **(2012)**
- Belkadi, A. Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulisthermodynamics (Doctoral dissertation). **(2008)**.
- Cabral, V. F. ; Castier,M. ; Cardozo-Filho,L . Classical Models Part 1 : Cubic Equations of State and Applications. *Thermodynamics of Phase Equilibria in Food Engineering*, Academic Press, **(2019)**, 73-102.
- Chapman, W.G. ; Gubbins,K.E. ;Jackson,G. ;Radosz,M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **(1990)**, 29,1709–1721.
- Folas, G.K. ; Gabrielsen, J. ; Michelsen, M.L. ; Stenby, E.H. ; Kontogeorgis, G.M. : Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to crossassociatingsystems. *Ind. Eng.Chem. Res.***(2005)** 44, 3823–3833
- Gaspar, D.J. ; Phillips,S.D. ; Polikarpov,E. ; Albrecht,K.O. ; Jones,S.B. ; George,A. ; Landera,A. ; Santosa,D.M. ; Howe,D.T. ; Baldwin,A.G. ; Bays,J.T. Measuring and predicting the vapor pressure of gasolinecontainingoxygenates. Elsevier Ltd. All rightsreserved. **(2019)**,01,137.
- Galindo, A. ; Whitehead, P. J. ; Jackson, G. ; Burgess, A. N., Predicting the phase equilibria of mixtures of hydrogen fluoride with water, difluoromethane (HFC-32), and 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a) using a simplified SAFT approach. *The Journal of Physical Chemistry B.* **(1997)**, 101(11), 2082-2091.

- Ghellai ,S. Prédiction des propriétés d'excès à l'aide des équations d'état cubique ,mémoire de Magister. Université Abon Belkaid Tlemcen. **(2007)**
- Ghonasgi, D.; Chapman, W. G.; Prediction of the properties of model polymer solutions and blends. *AIChE journal* **(1994)**, 40,5, 878-887.
- Gil-Villegas, A.; Galindo, A.; Whitehead, P. J.; Mills, S. J.; Jackson, G.; Burgess, A. N., Statistical associating fluid theory for chain molecules with attractive potentials of variable range. *The Journal of chemical physics*. **(1997)**, 10, 4168-4186.
- G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 **(1972)**, 1197–1203.
- Hemptinne, J.C. ; Mougin, P. ; Barreau, A. ; Ruffine, L. ; Tamouza, S. ; Inchekel, R. Application to Petroleum Engineering of Statistical Thermodynamics – Based Equations of State. *Oil & Gas Science and Technology*. **(2006)**, 3, 363-386
- Hajipour, S. ; Edalat, M. A New Hard Sphere Cubic Equation of State for Predicting Fluids' Properties and Vapor-Liquid Phase Equilibrium Calculations. *JPEDAV*. **(2008)**, 29, 322–332.
- Huang, S.H. ; Radosz, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **(1990)**, vol. 29, 2284–2294.
- Justo-García, D. N. ; García-Sánchez, F. ; Díaz-Ramírez, N. L. ; Díaz-Herrera, E. Modeling of three-phase vapor–liquid–liquid equilibria for a natural-gas system rich in nitrogen with the SRK and PC-SAFT EoS. *Fluid Phase Equilibria*. **(2010)**, 1, 92-96.
- Kontogeorgis, G. M.; Folas, G. K. *Thermodynamic Models for Industrial Applications*. John Wiley and Sons : New York, **(2010)**.
- Kontogeorgis, G.M. ; Voutsas, E.C. ; Yakoumis, L.V. ; Tassios, D.P. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35,

(1996), 4310–4318

- Kleiner, M.; Sadowski, G. Modeling of polar systems using PCP-SAFT: an approach to account for induced-association interactions. *Journal of Physical Chemistry C*. **(2007)**, 111, 43, 15544-15553.
- Li, H.; Yan, J. Evaluating cubic equations of state for calculation of vapor–liquid equilibrium of CO₂ and CO₂-mixtures for CO₂ capture and storage processes. *Applied Energy*, **(2009)**, 6, 826-836.
- Medeiros, J. L.; Oliveira Arinelli, L.; Teixeira, A. M.; Araújo, O. D. Q. F. (2019). *Offshore Processing of CO₂-Rich Natural Gas with Supersonic Separator*. Springer International Publishing. **(2019)**
- Matos, I. Q.; Varandas, J. S.; Santos, J. P. L. THERMODYNAMIC MODELING OF AZEOTROPIC MIXTURES WITH [EMIM][TfO] WITH CUBIC-PLUS-ASSOCIATION AND CUBIC EOSs, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **(2018)**, 2, 363-372.
- Müller, E. A.; Vega, L. F.; Gubbins, K. E. Theory and simulation of associating fluids : Lennard-Jones chains with association sites. *Molecular Physics* (1994), 83, 6, 1209-1222.
- Soave, G. J. Chem. Eng. **(1972)**, 27, (6), 1197–1203.
- Orbey, H.; Sandler, S. I. Modeling vapor-liquid equilibria: cubic equations of state and their mixing rules, Cambridge University Press, **(1998)**.
- Oliveira, M. B.; Teles, A. R. R.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. **(2009)**, 280, (1-2), 22-29.
- Redlich, O.; Kwong, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions., *Chem Rev*, **(1949)**, 44, 233-44.

- Senol, I.; Perturbed-Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Parameters for Propane, Ethylene, and Hydrogen under Supercritical Conditions. World Academy of Science, Engineering and Technology. **(2011)**, 59, 1395-1403
- Shadloo, A.; Peyvandi, K. Thermodynamic modeling of amino acid solutions: A new perspective on CPA EOS. **(2018)**, 21-31.
- Voutsas, E. C.; Pappa, G. D.; Magoulas, K.; Tassios, D. P. Vapor-liquid equilibrium modeling of alkane systems with Equations of State: "Simplicity versus complexity". Fluid Phase Equilibria. **(2006)**, 2, 127-139.
- Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. Ind. Eng. Chem. Res. **(1998)**, 37, 2917–2928.
- Zhao, W.; Sun, X.; Xia, L.; Xiang, S. Research into the Polynomial Alpha Function for the Cubic Equation of State, Industrial & Engineering Chemistry Research, **(2018)**, 38, 12602-12623.

*Chapitre III : Modélisation
des ELV des systèmes
binaires contenant des
composés dérivés de la
biomasse*

III.1. Introduction

Une production typique de biodiesel et l'installation de purification contient trois grandes sections de traitement : une unité de transestérification, une section de purification de biodiesel et une section de récupération de glycérol. **(Haas et al, 2006)**

La connaissance précise des équilibres liquide-vapeur des systèmes glycérol+ eau et glycérol + alcool est donc essentiel pour la conception du procédé de séparation et de purification de la section de récupération du glycérol. Comme le glycérol, l'eau et les alcools sont des molécules associées, des équations d'état qui ne décrivent pas explicitement les interactions d'association sont supposés fonctionner mal pour ces systèmes. Une autre équation d'état CPA qui ajoute à une cubique du type Soave Redlich Kwong (SRK) ou Peng Robinson (PR) un terme associatif, tout en conservant les caractéristiques de la cubique pour les molécules non-associatives ce qui améliore significativement leur capacité prédictive. Peut être appliquée avec succès à des systèmes présentant un intérêt pour le biodiesel **(Oliveira et al, 2009)**

Ce chapitre est consacré à la modélisation thermodynamique en se basant sur les équations d'état SRK et CPA des mélanges binaires contenant le glycérol ou 1,3-propanediol en présence de l'eau et des alcools à pression atmosphérique et dans un intervalle de température compris entre 313.15 K et 363.15 K à l'aide de logiciel SPECS. Les données expérimentales des ELV isobare et isotherme rapportée par divers auteurs ont été utilisées pour comparer la capacité de prédiction et de corrélation de l'équation CPA.

III.2. Equilibre liquide-vapeur de système binaire

La connaissance des équilibres liquide-vapeur sous pression est nécessaire pour la mise au point des procédés de séparation par distillation et absorption sous pression. Ceux-ci sont largement utilisés dans les industries du gaz naturel, du pétrole et de la chimie. **(BEHAR et al ,1970)**

III.2.1. Analyse thermodynamique

Le calcul est basé sur l'égalité du potentiel chimique de chaque constituant dans les deux phases des équilibres liquide vapeur. Cette égalité est couramment écrite en termes de fugacités (BEHAR et al ,1970) :

$$f_i^V = f_i^L \quad (III.1)$$

On utilise l'intermédiaire du coefficient de fugacité ϕ_i pour le calcul de la fugacité en phase vapeur du constituant i , f_i^V

$$f_i^V = y_i \phi_i(y_1 \dots y_N, P, T) P \quad (III.2)$$

On définit un coefficient d'activité a une pression de référence PR fixée et arbitraire pour la phase liquide au moyen de la formule :

$$f_i^L(PR) = x_i y_i(PR, x_1, \dots x_N, T) f_i^0(PR, T) \quad (III.3)$$

Ou $f_i^0(PR, T)$ est la fugacité du corps pur i sous la pression PR et à la température T . La fugacité du corps i la pression PR , $f_i^L(PR)$ est reliée à la fugacité a la pression d'équilibre P au moyen de la formule :

$$f_i^L(P) = f_i^L(PR) \exp \left[\int_{PR}^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \right] \quad (III.4)$$

Qui est valable a composition et température constante. $\bar{v}_i^L$ Est le volume molaire partiel défini par :

$$\bar{v}_i^L(x_1 \dots x_n, P, T) = \left(\frac{\partial v}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (III.5)$$

III. 3. Application de l'équation d'état SRK & CPA

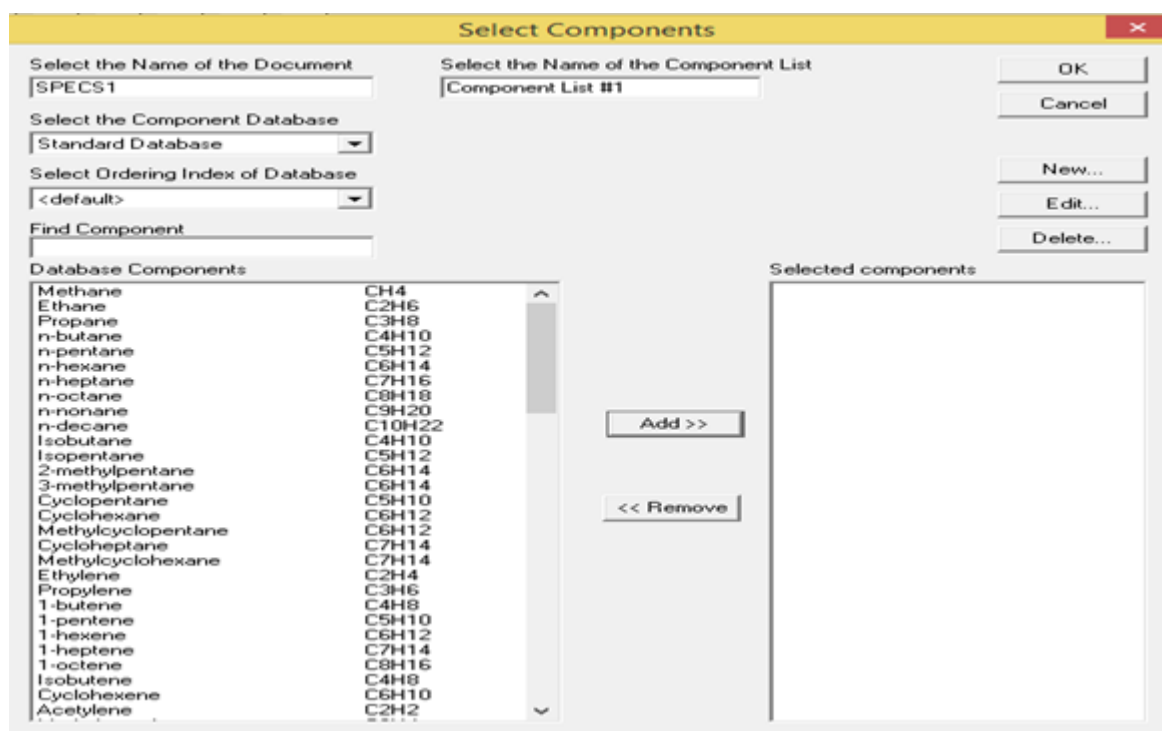
Le logiciel de simulation utilisé à cet effet est SPESC est un programme de calcul d'équilibre de phase. Il a été développé dans le Centre pour les processus d'équilibre et de

séparation de phases (IVC-SEP), département de Génie chimique, Université technique du Danemark. SPECS a été développé pendant un certain nombre d'années et répartis entre les membres du consortium IVC-SEP et institutions académiques. Depuis un certain nombre d'années, SPECS est largement utilisé dans le processus d'apprentissage, ainsi que pour les calculs importants sur le plan industriel. (Knudsen et al, 2009)

Pour pouvoir effectuer les calculs avec SPECS, l'utilisateur doit passer par les trois étapes de spécification.

III.3.1. Sélection des composants

Les composants sont sélectionnés dans la liste fournie par le programme. La recherche alphabétique est disponible. Alternativement, les composants peuvent être ajoutés par l'utilisateur bouton nouveau « New », ou les composants existants peuvent être édités bouton « Edit ». Il y a plusieurs bases de données, à partir desquelles le composant peut être sélectionné (voir la description ci-dessous). (Knudsen et al, 2009)



III.3.2. Sélection du modèle thermodynamique

La sélection d'un modèle doit être effectuée avec précision et nécessite une certaine expérience. Par défaut, le modèle est donné par un nombre, tel que # 1, # 2, etc. La modification des paramètres du modèle / composant peut être effectuée en appuyant sur et les boutons «

Avancée » et « interaction » (**Knudsen et al, 2009**)

III.3.3. Sélection de la tâche à effectuer

Cette fenêtre permet d'effectuer différentes tâches, ainsi que de sélectionner les paramètres (pression, température, composition du mélange, etc.) à utiliser dans le calcul. Certains de ces paramètres peuvent être modifiés sans ouvrir la fenêtre Tasks. Il y a petites fenêtres spéciales où la pression et la température peuvent être modifiées (**Knudsen et al, 2009**)

III.3.4. Paramètres nécessaires pour le calcul

L'équation d'état SRK nécessite trois paramètres pour les calculs (T_c , P_c et ω) qui sont mentionnés dans le tableau III.1 par contre l'équation d'état Cubic -Plus –Association nécessite cinq paramètres pour les calculs (b , a_0 , c_1 , ϵ^{AB} , β^{AB}) qui sont mentionnées dans le tableau III.2. Les composés étudiés pour l'équilibre liquide -vapeur dans ce travail, sont autoassociés et donc les paramètres cités précédemment doivent être estimés.

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé la règle de mélange quadratique pour la détermination des paramètres k_{ij} .

III.4. Résultats et discussion

Pour chaque système étudié nous avons appliqué les équations état SRK et CPA. Dans une première étape, les calculs ont été effectués avec $k_{ij}=0$. Nous avons constaté que pour un certain nombre de mélange étudiés, le coefficient k_{ij} était suffisant pour le système glycérol +1-butanol.

Pour les systèmes contenant de glycérol les valeurs de paramètre d'interaction binaire k_{ij} sont élevées et négatives par rapport aux systèmes contenant le 1,3-propanediol suggérant que les fortes interactions entre les composés de chaque système à cause de la complexité des systèmes (présence de groupements hydroxyles) attribuée aux effets intermoléculaires et intramoléculaires.

La présence des interactions intermoléculaires tel que les ponts d'hydrogènes est responsable des forts écarts de ces solutions par rapport à l'idéalité. Ces liaisons peuvent s'établir entre molécules de même nature (auto-association) ou de nature différente (association croisée) comme dans le cas des solutions aqueuses de glycérol ou 1,3-propanediol. En d'autres termes, elles dépendent fortement de la nature des espèces mises en jeu, de la composition et de la température.

Les isothermes $P-x(T)$ expérimentales, les isobares $T-x(P)$ expérimentales et celles corrélés par l'équation CPA sont presque superposables dans toute la gamme de composition pour tous les systèmes binaires étudiés dans ce travail. Par contre les résultats obtenus après modélisation par l'équation SRK présentent une déviation par rapport aux données expérimentales, dues aux associations existantes entre molécules.

Les résultats montrent également que pour ces systèmes, les meilleures corrélations sont observées avec l'équation CPA.

La comparaison entre les valeurs expérimentales des *ELV* et celles obtenues, par l'application des équations d'état SRK et CPA est donnée graphiquement dans les **Figures III.1 à III.14** Les valeurs du paramètre d'interaction binaire k_{ij} sont mentionnées dans le **Tableau III.4**

Tableau III.1 : les constantes relatives aux composés étudiés

<i>Les composés</i>	<i>Température critique Tc [K]</i>	<i>Pression critique Pc[atm]</i>	<i>Facteur acentrique ω</i>	<i>Masse molaire M [Kg / Kmol]</i>
Glycérol	726	68.12	0.512	92.1
Eau	647.13	217.666	0.3449	18.015
Méthanol	512.64	79.911	0.564	32.042
Ethanol	513.92	60.676	0.6452	46.069
1-propanol	536.78	51.073	0.6218	60.096
2-propanol	508	47.179	0.665	60.096
1-butanol	563.05	43.652	0.593	74.123
1,3-propanediol	724	88.327	0	76.09

Tableau III.2: Paramètres des composés purs pour l'équation d'état CPA.

<i>Les composés</i>	<i>$a_0(\text{atm cm}^6/\text{mol}^2)$</i>	<i>C1</i>	<i>$b \times 10^5 (\text{m}^3/\text{mol})$</i>	<i>ε^{AB} (Cm³/mol)</i>	<i>β^{AB}</i>	<i>Site</i>
Glycérol	22498194.9458	1.18	70.6	138502.0457	0.025	4C
Eau	1211645.3622	0.6736	14.515	164372.0287	0.0692	4C
Méthanol	4000097.719	0.431	30.98	242694.2385	0.0161	2B
Ethanol	8558201.8241	0.7369	49.11	212504.2676	0.008	2B
1-propanol	11754450.4321	0.9171	64.11	207253.83	0.0081	2B
2-propanol	9961510.7048	1	63.7	207593.9379	0.011	2B
1-butanol	15489657.3575	0.9784	79.7	207253.83	0.0082	2B
1.3propanediol	22191484.24	1.37	82.7	245713.9764	0.0008	4C

Tableau III.3 : les systèmes binaires traités par l'équation d'état SRK et CPA

<i>Les systèmes</i>	<i>Température (K)</i>	<i>Références</i>
<i>Eau (1) + 1,3-propanediol (2)</i>	333.15 343.15 353.15 363.15	(Zaoui-Djelloul-Daouadji, 2016)
<i>Méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)</i>	313.15 323.15 333.15 343.15	(Zaoui-Djelloul-Daouadji, 2016)
<i>Les systèmes</i>	<i>Pression(atm)</i>	<i>Références</i>
<i>Glycérol (1) + eau (2)</i>		
<i>Glycérol (1) + méthanol (2)</i>		
<i>Glycérol (1) + éthanol (2)</i>	1	(Oliveira, 2009)
<i>Glycérol (1) + 1-propanol (2)</i>		
<i>Glycérol (1) + 2-propanol (2)</i>		
<i>Glycérol (1) + 1-butanol (2)</i>		

Tableau III.4 : Les paramètres d'interaction binaires K_{ij} des systèmes binaires étudiés.

<i>Les systèmes</i>	K_{ij}
Glycérol (1) + eau (1)	-0.280
Glycérol (1) + méthanol (2)	-0.041
Glycérol (1) + éthanol (2)	-0.025
Glycérol (1) + 1-propanol (2)	-0.007
Glycérol (1) + 2-propanol (2)	-0.048
Glycérol (1) + 1-butanol (2)	0
Eau (1) + 1,3-propanediol (2)	-0.2
Méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)	-0.2

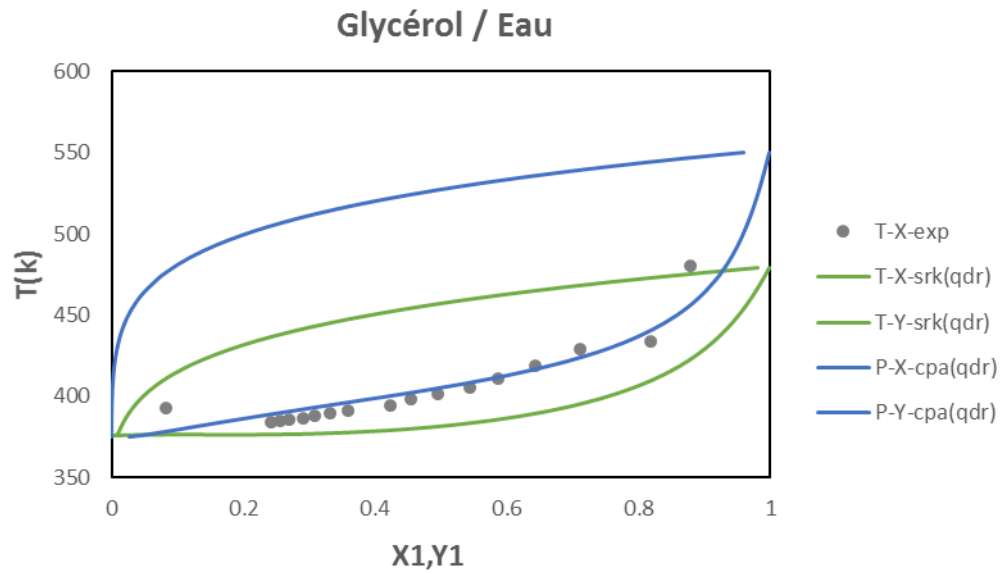


Figure III.1 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) +eau (2)

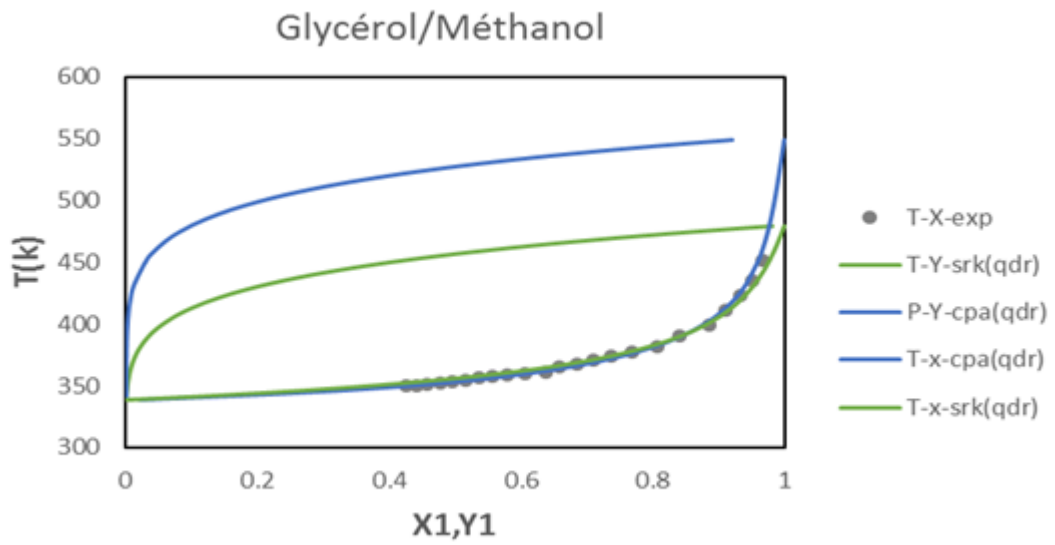


Figure III.2 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) +méthanol (2)

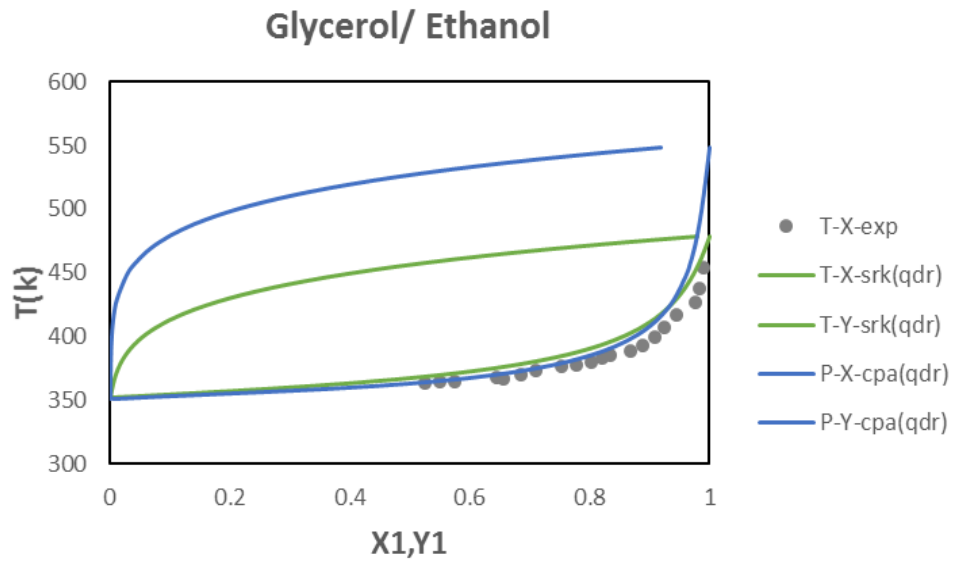


Figure III.3 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + éthanol (2)

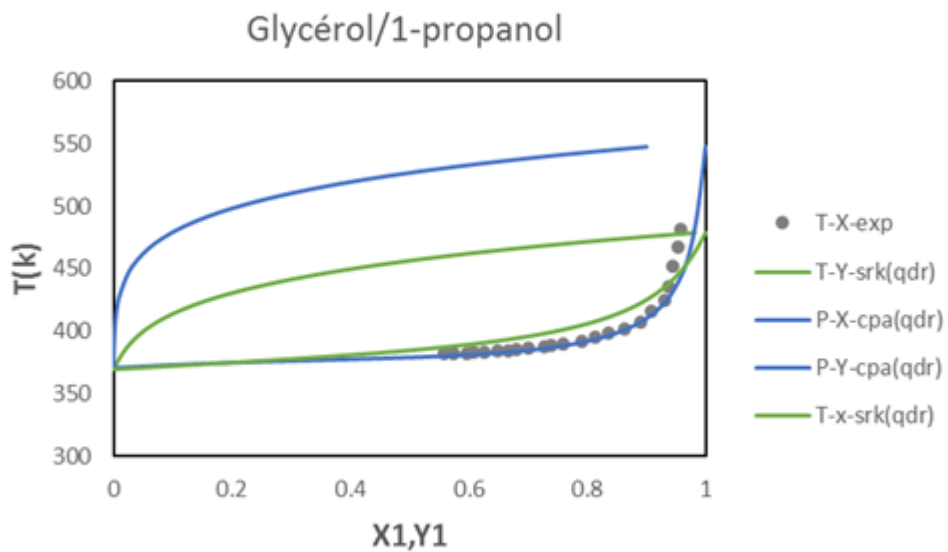


Figure III.4 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + 1-propanol (2)

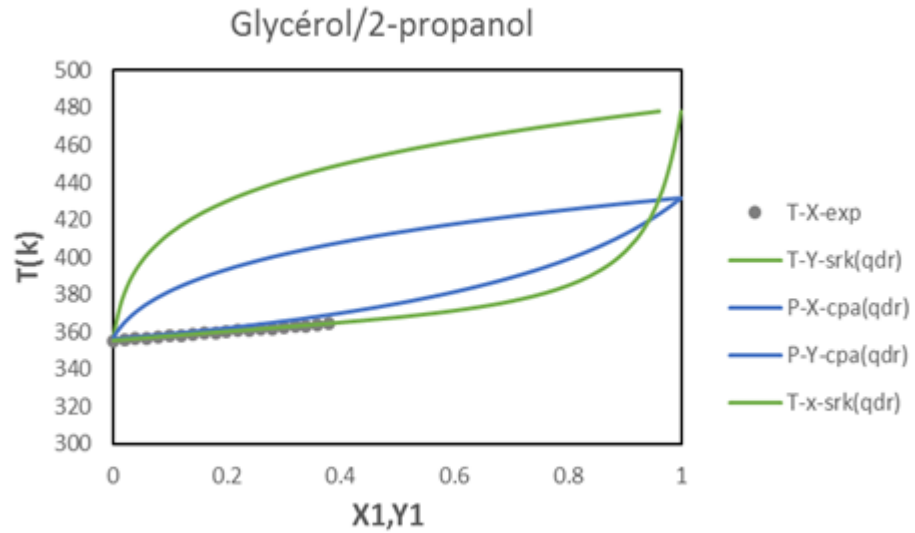


Figure III.5 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + 2-propanol (2)

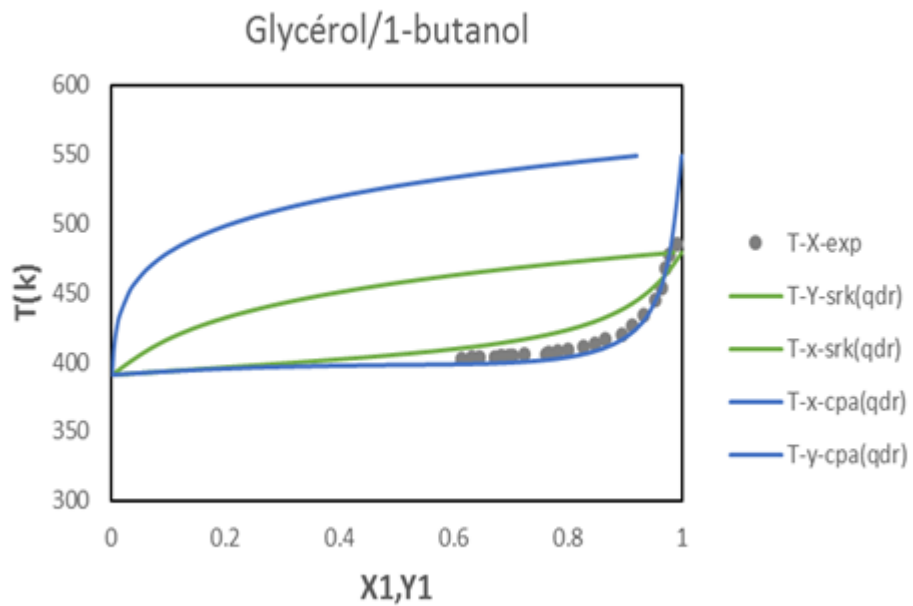


Figure III.6 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare ($P=1\text{atm}$) du système glycérol (1) + 1-butanol (2)

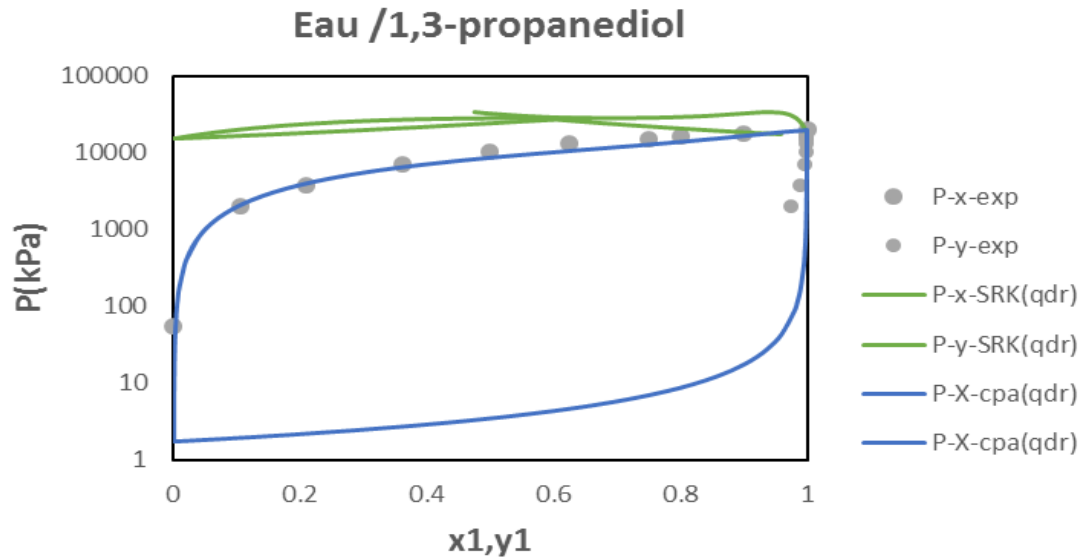


Figure III.7 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=333.15K$) du système eau (1) + 1,3-propanediol (2).

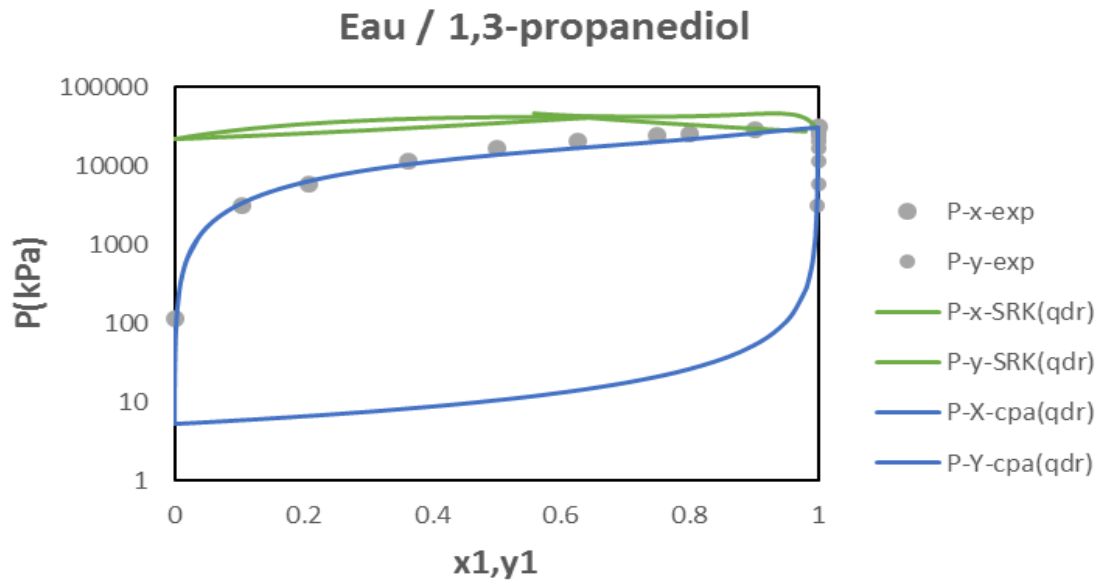


Figure III.8 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=343.15K$) du système eau (1) + 1,3-propanediol (2)

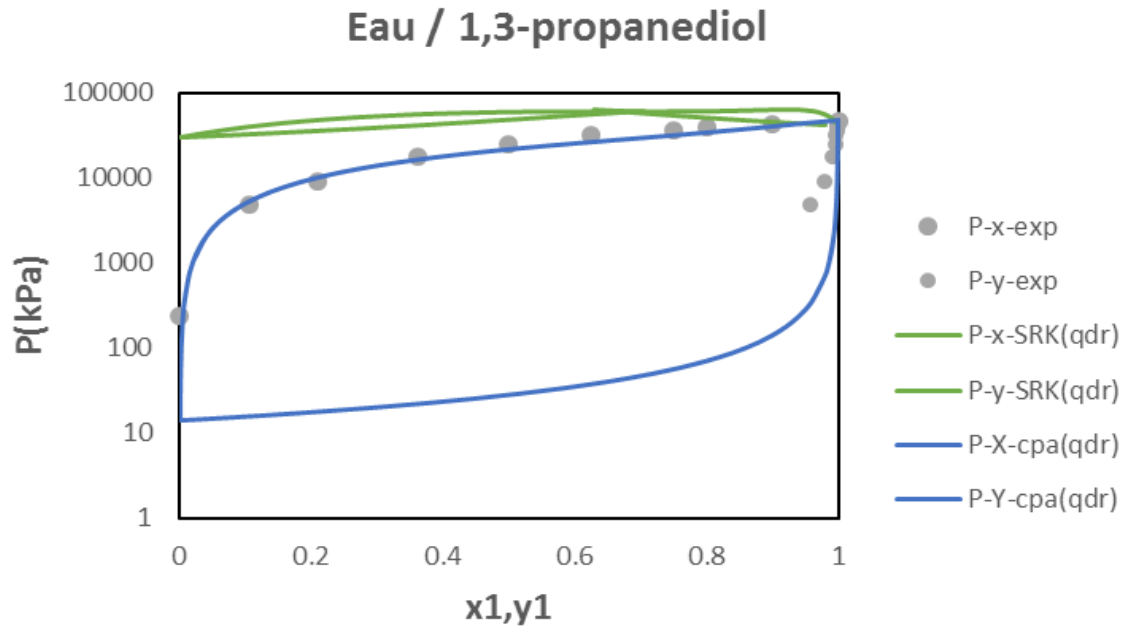


Figure III.9 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=353.15\text{K}$) du système eau (1) + 1,3-propanediol (2)

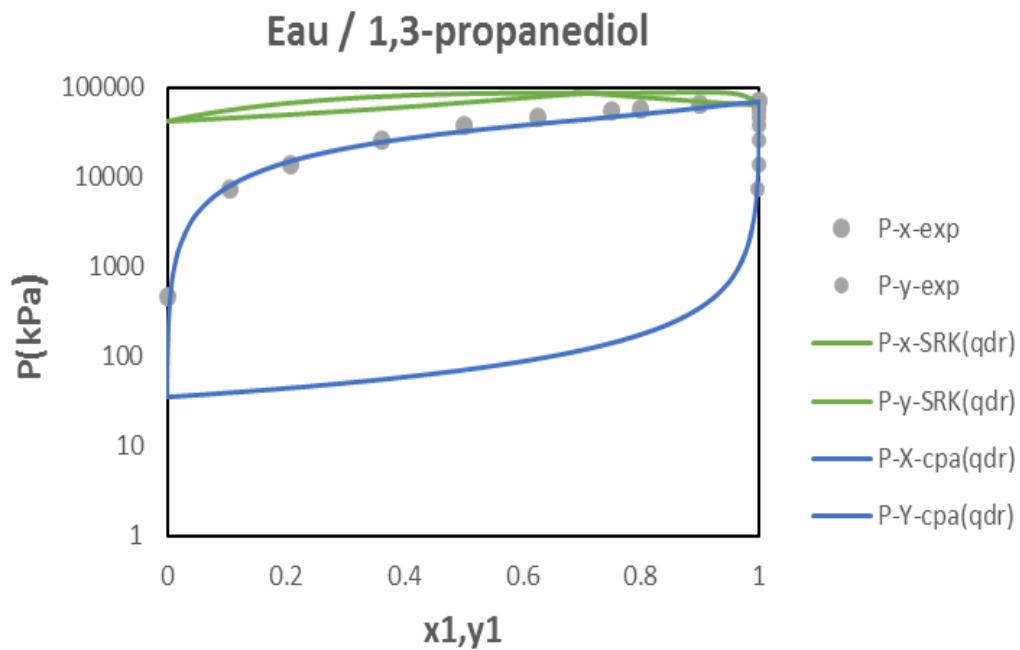


Figure III.10 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=363.15\text{K}$) du système eau (1) + 1,3-propanediol (2)

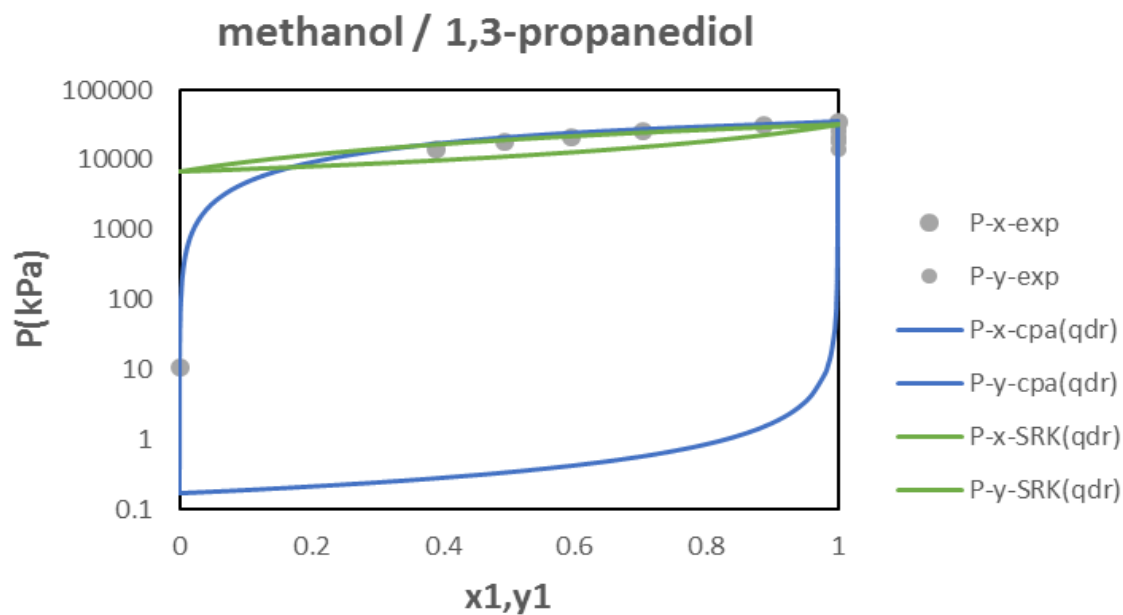


Figure III.11 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=313.15\text{K}$) du système méthanol (1) +1,3-propanediol (2).

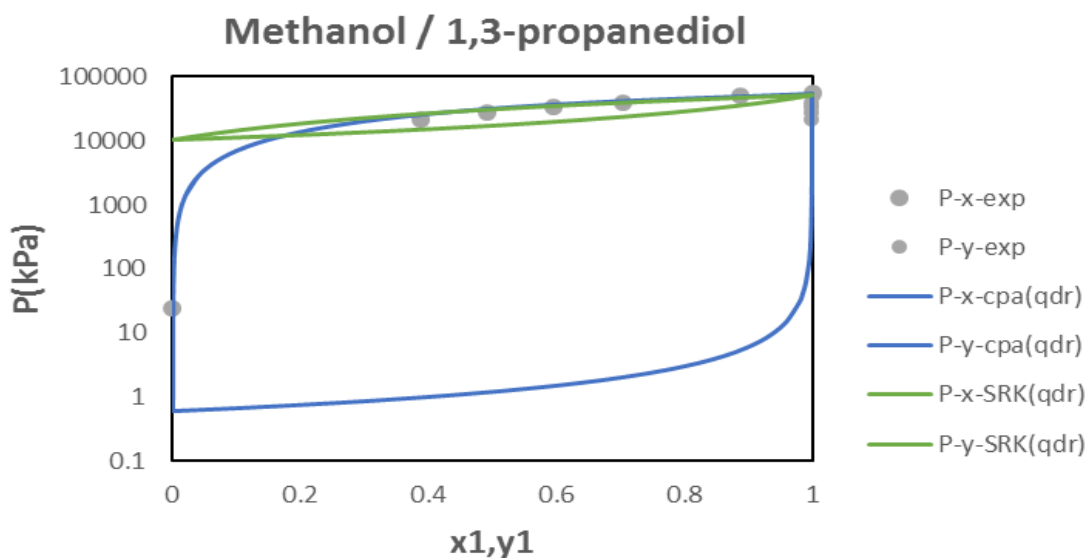


Figure III.12 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=323.15\text{K}$) du système méthanol (1) +1,3-propanediol (2)

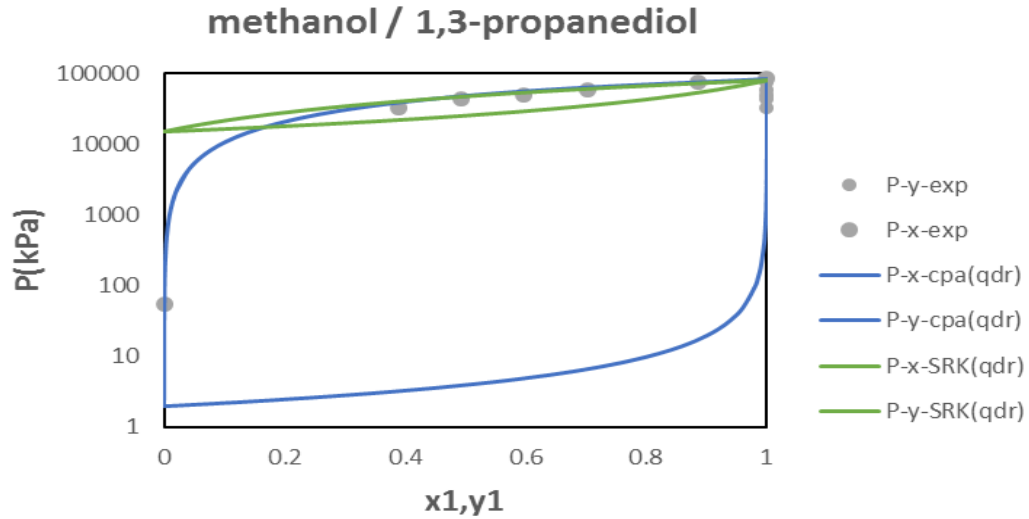


Figure III.13 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=333.15K$) du système méthanol (1) + 1,3-propanediol (2)

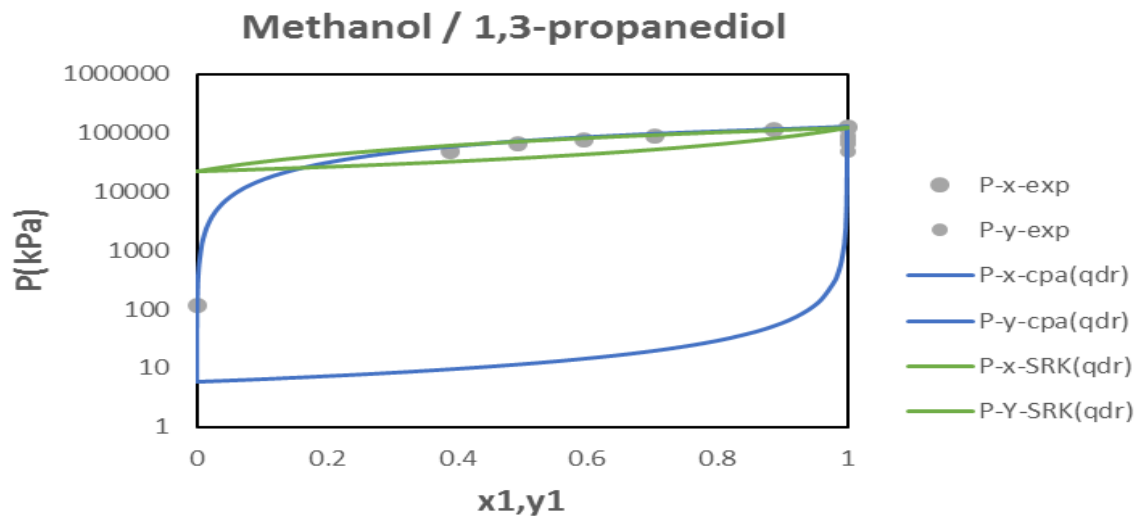


Figure III.14 : Modélisation d'équilibre ELV de l'isotherme ($T=343.15K$) du système méthanol (1) + 1,3-propanediol (2).

Références bibliographiques

- BEHAR, E. ; ASSELINEAU, L. ; RENON, H. Equilibres liquide-vapeur sous haute pression Systèmes binaires contenant un corps non condensable. *Chemical Engineering Science* **(1970)**, 25, 77-85.
- Haas, M.J. ; McAloon, A.J. ; Yee, W.C. ; Foglia, T.A. *Bioresour. Technol.* **(2006)** , 97, 671- 678.
- Knudsen, K. ; Hytoft, G. ; Pretel, E. ; Poulsen, T. ; Bjarke, S.J. ; Derawi, M. , Wang, D. ; Jagerfeld, T. ; Shapiro, A. SPECS V5.6x Instruction Manual. Department of Chemical Engineering Technical University of Denmark. **(2009)**
- Oliveira, M.B. ; Teles, A.R.R. ; Queimada, A.J. ; Coutinho, J.A.P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria.* **(2006)**, 280, 22–29.
- Zaoui-Djelloul-Daouadji, M ; Mokbel, I, Bahadur, I ; Negadi, A ; Jose, J ; Ramjugernath, D ; Ebenso, E.E ; Negadi, L. *Thermochimica Acta.* **(2016)**, 642, 111-123.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de mémoire est l'étude des propriétés thermodynamiques des équilibres liquide-vapeur des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse pour mieux comprendre le comportement de ces mélanges et pour caractériser les interactions existant dans ce type de systèmes.

Dans une première étape, nous avons montré que le développement des énergies alternatives est un choix inévitable pour une coexistence économique humaine et environnementale durable et pour le développement durable (**Zhang et al, 2009**). Une importance considérable a été portée au développement des biocarburants, en particulier le biodiesel et leurs avantages par rapport aux combustibles fossiles classiques.

Dans le deuxième chapitre, nous avons donné une description des différentes équations d'état cubiques et non cubiques : de la première célèbre équation d'état de VDW à des équations d'état basées sur la théorie d'association telle que l'équation d'état CPA.

Ceci montre l'évolution continue des calculs numériques et le développement des modèles thermodynamiques appliqués dans le cadre de la modélisation thermodynamique.

Dans le troisième chapitre, nous avons utilisé les équations d'état de SRK et CPA pour modéliser les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur des mélanges binaires (des isobares T-x-y et des isothermes P-x-y) et nous avons discuté les résultats obtenus après application de ces équations avec des règles de mélanges. Ces résultats montrent que l'équation CPA est précise car elle permet une bonne représentation des diagrammes de phases des systèmes étudiés.

Pour la suite de ce travail, nous nous proposons d'élargir notre étude par la détermination théorique des propriétés calorimétriques (enthalpies d'excès de mélange, capacités calorifiques, ...) en utilisant le modèle ERAS.

Références bibliographiques

- AlHammadi, A. A. ; Vargas, F. M. ; Chapman, W. G. Comparison of CPA and PCSAFT Methods for Modeling Asphaltene Phase Behavior and PVT Properties. *Energy Fuels*. **(2015)**, 29,5, 2864-2875.
- Cardona, C. ; Posada, J. ; Montoya, M. Use of glycerol from biodiesel production : conversion to added value products. In *Proceedings of European congress of chemical engineering (ECCE-6)*. **(2007)**, 16-20.
- Kontogeorgi, G. M. ; Michelsen, M. L. ; Folas, G. K. ; Derawi, S. ; von Solms, N. ; Stenby, E. H., Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems. *Industrial & engineering chemistry research*. **(2006)**, 45,14, 4855-4868.
- Lin, L. ; Cunshan, Z. ; Vittayapadung, S. ; Xiangqian, S. ; Mingdong, D. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied energy*. **(2011)**, 88,4, 1020-1031.
- Oliveira, M. B. ; Teles, A. R. R. ; Queimada, A. J. ; Coutinho, J. A. P. Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State. *Fluid Phase Equilibria*. **(2009)**, 280(1-2), 22-29.
- Zhang, P.D. ; Yang, Y.L. ; Shi, J. ; Zheng, Y.H. ; Wang, L.S. ; Li, X.R. Opportunities and challenges for renewable energy policy in China. *Renewable Energy*. **(2009)**, 34, 439-449.

يكرس هذا العمل للتعويض بالخصائص الديناميكية الحرارية لنموذج الأنظمة الثنائية المشتقة من الأكسجين والتي تهم إنتاج الديزل الحيوي

العرض الديناميكي الحراري لمعادلات الحالة المكعبة (SRK (SoaveRedlich Kwong ومعادلة الحالة المكعبة الأكثر ارتباطاً CPA والتي هي عبارة عن مزيج بين مصطلحين المصطلح المكعب لمعادلة حالة SRK و المصطلح الارتباطي لتوازن بخار السائل للأنظمة الثنائية التي تحتوي على الجلسرين في atm1 و 1,3-بروبانديول في مجموعة من درجات الحرارة بين 15 (313.K, 363.15K). تنبؤ بمخططات طور Tx-y و Px-y للأنظمة تحتوي على الجلسرين و 1,3-بروبانديول عن طريق تقدير معاملات التفاعل الثنائية Kij. و النتائج تتم مقارنتها بالأدب. و تعرض النتائج قدرة معادلة الحالة التكافئية المكعبة الأكثر ارتباطاً على عرض مخططات توازن الأنظمة المستمدة من الكتلة الحيوية بشكل صحيح

الكلمات المفتاحية: CPA, SRK, توازن البخار السائل ووقود الديزل الحيوي

Abstract

The present work is devoted to the correlation and prediction of the thermodynamic properties of binary systems derived from oxygen of interest for biodiesel production using the CPA cubic state equation, which is the combination of two terms, a cubic term of the SRK (SoaveRedlich Kwong) state equation and the associated term. The experimental data of the liquid-vapour equilibrium available in the literature as well as the parameters (ao, b, ...) have been used to represent the thermodynamic properties of binary systems containing glycerol at atmospheric pressure and 1,3-propanediol at temperatures ranging from (313.15K to 363.15K). We used the quadratic mixing rule to determine the kij parameters. Calculations show that the CPA equation is able to correctly represent the equilibrium diagrams of systems derived from biomass. The results obtained are of particular importance since chemical industry engineers depend on the predictive capabilities of the equations of state.

Keywords : SRK, CPA, liquid-vapor equilibrium and Biodiesel

Résumé

Le présent travail est consacré à la corrélation et la prévision des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires dérivés de l'oxygène présentant un intérêt pour la production de biodiesel à l'aide de l'équation d'état cubique CPA, qui est la combinaison de deux termes, un terme cubique de l'équation d'état SRK (SoaveRedlich Kwong) et le terme associatif. Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur disponibles dans la littérature ainsi que les paramètres (ao, b, ...) ont été utilisés pour représenter les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires contenant du glycérol à une pression atmosphérique et 1,3-propanediol sur une gamme de températures comprises entre (313,15K et 363,15K). Nous avons utilisé la règle de mélange quadratique pour la détermination des paramètres kij. Les calculs ont permis de montrer que l'équation CPA est capable de représenter correctement les diagrammes d'équilibres des systèmes dérivés de la biomasse. Les résultats obtenus, sont d'une importance particulière puisque les ingénieurs des industries chimiques dépendent des capacités prédictives des équations d'état.

Mots clés : SRK, CPA, Equilibre Liquide-Vapeur et Biodiesel