

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université 8 Mai 1945 Guelma



Faculté Sciences et Technologie  
Département de Génie des procédés

# Mémoire de Fin d'étude de MASTER

Filière : Génie Chimique

Thème :

**Prédiction des Equilibres liquide-vapeur (ELV) des mélanges  
présentant des Azéotropes**

Encadré par :  
Dr. H. Bouchemella

Présenté par :  
Salou Alfari Hadiza

Année Universitaire : 2020 /2021



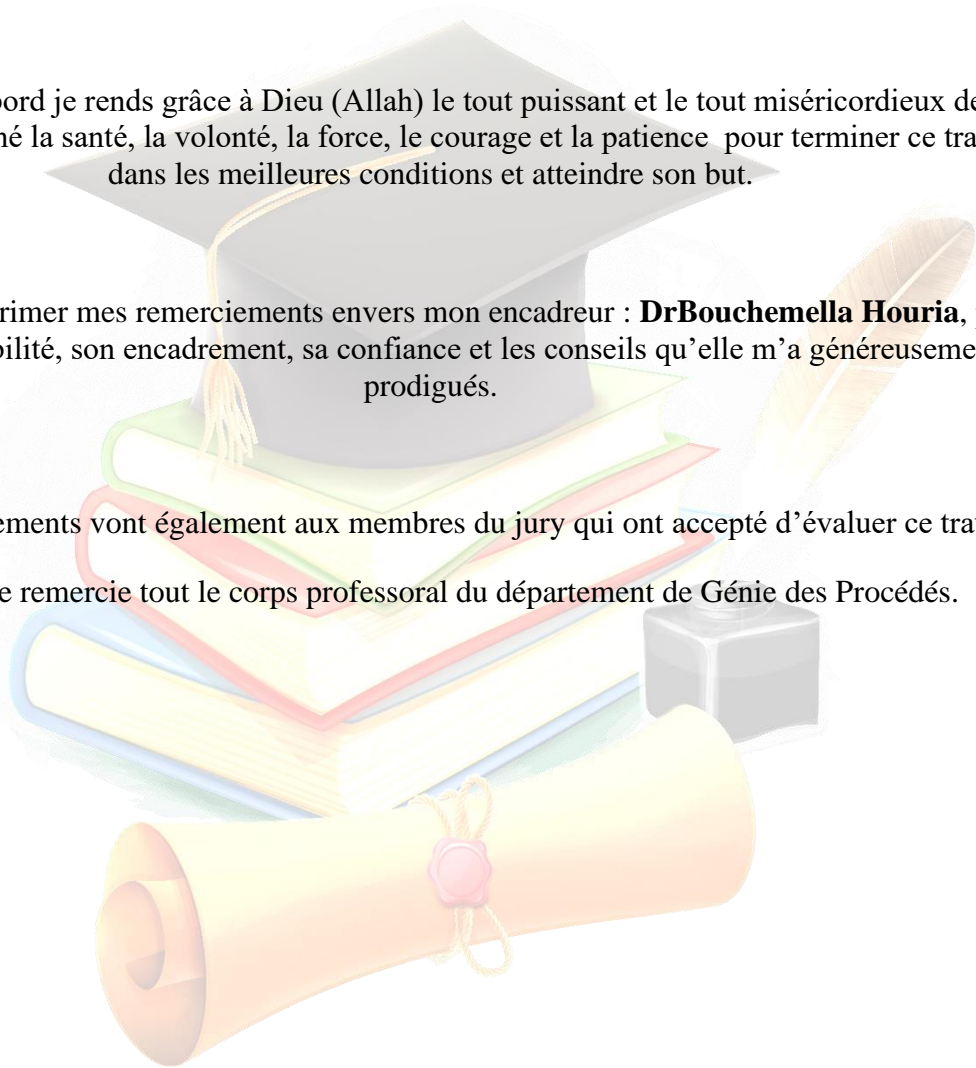
## Remerciements

Tout d'abord je rends grâce à Dieu (Allah) le tout puissant et le tout miséricordieux de m'avoir donné la santé, la volonté, la force, le courage et la patience pour terminer ce travail dans les meilleures conditions et atteindre son but.

Je tiens à exprimer mes remerciements envers mon encadreur : **Dr Bouchemella Houria**, pour sa disponibilité, son encadrement, sa confiance et les conseils qu'elle m'a généreusement prodigués.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Enfin, je remercie tout le corps professoral du département de Génie des Procédés.





## Dédicace

Je dédie ce travail

-A mon très cher père **Salou Alfari Maiga**

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux et honnête, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grace à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité, je voudrais te remercier pour ton amour ta générosité, ta compréhension. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation.

-A ma très cher mère **Adama Ayouba Dima**

Qui a toujours été là pour moi, tu as tous sacrifié pour tes enfants n'épargnant ni santé ni efforts. Tu m'as donné un magnifique modèle de labeur et de persévérance. Je suis redevable d'une éducation dont je suis fier. Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours, J'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

-A mes très cher frères **Soumana Salou Alfari et Daouda Salou Alfari**

Que dire de plus a part que je vous aime et puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

-A mon cher **Abdoul Hakim Sadou**

Tu as toujours offert soutien et réconfort, j'exprime envers toi une profonde reconnaissance et attachement inconditionnels.

-A toute ma famille et à tous(es) mes amis(es).

## Table des matières

Table des matières	i
Liste des tableaux	iv
Liste des figures	vi
Liste des abréviations	viii
Introduction Générale.....	1
<b>Chapitre I :</b>	
<b>Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur</b>	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Propriétés molaires partielles et Potentiel chimique .....	3
I.3 Equation de Gibbs-Duhem.....	4
I.4 Energie libre de Gibbs pour les composés purs .....	5
I.4.1 Equation de Poynting .....	6
I.5 Energie d'excès de Gibbs et coefficient d'activité pour les mélanges liquides .	7
I.5.1 Définition 1 .....	7
I.5.2 Energie d'excès de Gibbs.....	7
I.5.3 Règle de Lewis-Randal .....	8
I.6 Energie libre résiduelle de Gibbs et fugacité pour les mélanges gazeux .....	9
I.6.1 Définition 2 .....	9
I.7 Lois de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes à plusieurs constituants.....	10
I. 7.1 Loi de Raoult modifiée .....	12
I. 7.2 Loi de Raoult .....	12
I.7.3 Loi de Henry et Henry modifiée .....	13
I.7.4 Loi de Dalton .....	13
I.8 Simulation moléculaire des équilibres liquide -vapeur .....	13
I.8.1 Interactions de Vander Waals .....	14
I.8.2 Liaison hydrogène.....	15
I.9 Conclusion .....	16
<b>Chapitre II :</b>	
<b>Modèles thermodynamiques de l'équilibre liquide-vapeur</b>	
II.1 Introduction .....	17
II.2 Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur pour un système binaire idéal ..	17

<b>II.2.1</b>	<b>Système binaire à Température constante.....</b>	<b>18</b>
<b>II.2.2</b>	<b>Système binaire à pression constante .....</b>	<b>19</b>
<b>II.3</b>	<b>Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur pour un système multi composées idéal.....</b>	<b>21</b>
<b>II.4</b>	<b>Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur pour un système réel .....</b>	<b>21</b>
<b>II.4.1</b>	<b>Modèles de calcul de la phase liquide.....</b>	<b>22</b>
<b>II.4.1.1</b>	<b>Modèles semi-prédictifs .....</b>	<b>23</b>
<b>1-</b>	<b>Modèle de Margules.....</b>	<b>23</b>
<b>2-</b>	<b>Modèle de Van Laar .....</b>	<b>25</b>
<b>II-2-2</b>	<b>Modèles des compositions locales.....</b>	<b>26</b>
<b>1-</b>	<b>Modèle de Wilson.....</b>	<b>27</b>
<b>2-</b>	<b>Le Modèle NRTL .....</b>	<b>29</b>
<b>3-</b>	<b>Le Modèle UNIQUAC .....</b>	<b>31</b>
<b>II-2-3</b>	<b>Méthodes de contributions de groupes .....</b>	<b>33</b>
<b>1-</b>	<b>Le modèle ASOG.....</b>	<b>34</b>
<b>2-</b>	<b>Le Modèle UNIFAC.....</b>	<b>34</b>
<b>II-3</b>	<b>Algorithmes de calcul .....</b>	<b>36</b>
<b>II-3 -1</b>	<b>Algorithme à pression constante .....</b>	<b>36</b>
<b>II-3-2</b>	<b>Algorithme de calcul à Température constante.....</b>	<b>36</b>
<b>Chapitre III</b>		
<b>Résultats et Discussion</b>		
<b>III.1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>37</b>
<b>III.2</b>	<b>Données nécessaires au calcul des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques.....</b>	<b>38</b>
<b>III.3</b>	<b>Partie 1 : Système isobare .....</b>	<b>38</b>
<b>III.3.1</b>	<b>Paramètres d'interaction et Fonctions objets .....</b>	<b>39</b>
<b>1-</b>	<b>Système Méthanol-Benzène.....</b>	<b>39</b>
<b>2-</b>	<b>Système Méthanol-Toluène .....</b>	<b>39</b>
<b>3-</b>	<b>Système Ethanol-Benzène .....</b>	<b>40</b>
<b>4-</b>	<b>Système Propanol-1 Benzène .....</b>	<b>40</b>
<b>5-</b>	<b>Système Propanol-1 Toluène.....</b>	<b>41</b>
<b>6-</b>	<b>Système Propanol-2 Benzène .....</b>	<b>41</b>

<b>7-Système Butanol-1 Benzène .....</b>	<b>42</b>
<b>III.3.2 Diagrammes des phases et tests thermodynamiques.....</b>	<b>43</b>
<b>1- Système Méthanol-Benzène.....</b>	<b>43</b>
<b>2-Système Méthanol-Toluène .....</b>	<b>44</b>
<b>3-Système Ethanol-Benzène.....</b>	<b>46</b>
<b>4- Système Propanol-1 Benzène .....</b>	<b>47</b>
<b>5- Système Propanol-1-Toluène .....</b>	<b>48</b>
<b>6- Système Propanol-2-Benzène .....</b>	<b>49</b>
<b>7- Système Butanol-Toluène .....</b>	<b>50</b>
<b>III3.3 Comparaison avec le logiciel ChemSep .....</b>	<b>51</b>
<b>III.4 Partie 2 : Systèmes isothermes .....</b>	<b>52</b>
<b>III.4.1 Paramètres d'interaction et Fonctions objets .....</b>	<b>52</b>
<b>1- Système Méthanol-Benzène.....</b>	<b>52</b>
<b>2- Système Ethanol-Benzène .....</b>	<b>53</b>
<b>3- Système Ethanol-Toluène .....</b>	<b>53</b>
<b>4- Système Propanol -2 Benzène .....</b>	<b>54</b>
<b>III.4.2 Diagrammes des phases et Tests Thermodynamiques .....</b>	<b>54</b>
<b>1-Système Méthanol-Benzène.....</b>	<b>55</b>
<b>2-Système Ethanol-Benzène .....</b>	<b>56</b>
<b>3-Système Ethanol-Toluène .....</b>	<b>57</b>
<b>4-Système Propanol-2/Benzène .....</b>	<b>57</b>
<b>III4.3 Comparaison avec le logiciel ChemSep .....</b>	<b>58</b>
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>60</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>61</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>63</b>
<b>Résumé</b>	

## Liste des tableaux

N <sup>o</sup>	Titres	Pages
II.1	Exemple de base de donnees pour le calcul des parametres $ri$ et $qi$	35
III.1	Mélanges binaires étudiés	38
III.2	Les constantes de l'équation d'Antoine	38
III.3	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Méthanol-Benzène	39
III.4	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Méthanol-Benzène	39
III.5	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Méthanol-Toluène	40
III.6	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Méthanol-Toluène	40
III.7	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Ethanol-Benzène	40
III.8	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Ethanol-Benzène	40
III.9	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Propanol-1/ Benzène	41
III.10	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Propanol-1/ Benzène	41
III.11	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Propanol-1 Toluène	41
III.12	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Propanol-1 Toluène	41
III.13	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Propanol-2 Benzène	42
III.14	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Propanol-2 Benzène	42
III.15	Parametres d'interaction des modeles thermodynamiques optimisées Butanol-1 Benzène	42
III.16	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Butanol-1 Benzène	42
III.17	Indice de cohérence pour les données VLE	43
III.18	Valeurs des RMSMéthanol-Benzène	44
III.19	Valeurs des RMSMéthanol-Toluène	45
III.20	Valeurs des RMSEthanol-Benzène	46

III.21	Valeurs des RMS Propanol-1/ Benzène	47
III.22	Valeurs des RMS Propanol-1 Toluène	48
III.23	Valeurs des RMS Propanol-2 Benzène	49
III.24	Valeurs des RMS : Butanol-1 Benzène	50
III.25	Tableau III.25 : Comparaison avec le logiciel ChemSep pour le binaire Ethanol-Benzène	51
III.26	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Méthanol-Benzène	52
III.27	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Méthanol-Benzène	53
III.28	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Ethanol-Benzène	53
III.29	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Ethanol-Benzène	53
III.30	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Ethanol-Toluène	53
III.31	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Ethanol-Toluène	54
III.32	Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées Propanol -2 Benzène	54
III.33	Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC Propanol -2 Benzène	54
III.34	Valeurs des RMS: Méthanol-Benzène	55
III.35	Valeurs des RMS: Ethanol-Benzène	56
III.36	Valeurs des RMS : Ethanol-Toluène	57
III.37	Valeurs des RMS : Propanol -2 Benzène	58



## Liste des figures

N <sup>o</sup>	Titres	Pages
II.1	Diagramme isotherme d'un mélange binaire à comportement idéal	19
II.2	Diagramme isobare d'un mélange binaire idéal	20
II.3	Diagramme de composition vapeur et liquide idéal	20
II.4	Concept de la composition locale	29
II.5	Illustration de la méthode de contribution de groupes	23
III.1	Diagramme d'équilibre du système Méthanol/ Benzène	44
III.2	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Méthanol/ Benzène	44
III.3	Diagramme d'équilibre du système Méthanol/ Toluène	45
III.4	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Methanol/ Toluene	45
III.5	Diagramme d'équilibre du système Ethanol/ Benzène	46
III.6	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Ethanol/ Benzène	46
III.7	Diagramme d'équilibre du système Propanol-1/ Benzène	47
III.8	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Propanol-1/ Benzène	47
III.9	Diagramme d'équilibre du système Propanol-1/ Toluène	48
III.10	Diagramme de Rosée et de Bulle du système Propanol-1/ Toluène	48
III.11	Diagramme d'équilibre du système Propanol-2/ Benzène	49
III.12	Diagramme de Rosée et de Bulle du système Propanol-2/ Benzène	49
III.13	Diagramme d'équilibre du système Butanol/ Toluène	50
III.14	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Butanol-2/ Toluène	50
III.15	Diagramme d'équilibre du système Méthanol/ Benzène	55
III.16	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Méthanol/Benzène	55

III.17	Diagramme d'équilibre du système Ethanol/ Benzène	56
III.18	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Ethanol/ Benzène	56
III.19	Diagramme d'équilibre du système Ethanol / Toluène	57
III.20	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Ethanol / Toluène	57
III.21	Diagramme d'équilibre du système Benzène / Propanol-2	58
III.22	Diagramme de Rosee et de Bulle du système Benzène / Propanol-2	58
III.23	Diagramme T-x--y donné par la logiciel ChemSep Modèle Margules T=328.15 K	59
III.24	Diagramme T-x-y expérimentales et Margules T=328.15 K.	59

Liste des Abréviations

$\phi_1, \phi_2$  : Fractions de segment.

$\theta_1, \theta_2$  : Fractions de surface.

$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$  : Interactions entre les molécules 1 et 2 en solution.

$\Gamma_k$  : Coefficient d'activité résiduel de groupe k.

$\nu_k^i$  : Nombre de groupe de type k dans la molécule i.

$\alpha$  : Paramètre de dispersion non aléatoire de la solution.

$\alpha_i$  : Constante caractérisant la répartition non aléatoire de la molécule j autour de la molécule centrale.

$\tau_{ji}$  : Paramètre exprime l'énergie intermoléculaire.

$\lambda_{ij}$  et  $\lambda_{ji}$  : Paramètres d'énergie d'interaction croisé.

$\phi_i$  : Coefficient de fugacité du composé i dans le mélange gaz.

$y_i$  : Coefficient d'activité du composant.

$y_i^\infty$  : Coefficient d'activité a dilution infinie.

$A_{12}A_{21}$  : Paramètres d'énergie d'interaction [cal/mol].

$\Lambda_{ij}$  : Paramètres d'interaction de Wilson.

**E**: Exces.

$f$  : Fugacité de la phase liquide ou solide à la température T et à la pression P.

$f^{sat}$  : Fugacité de la vapeur saturée à la température T et la pression de saturation  $P^{sat}$ .

$\bar{f}_i$  : Fugacité du composé i dans la solution.

$f_i^0$  : Fugacité a l'état standard.

$f_i^s$  : Fugacité a l'état solide.

$f_i^l$  : Fugacité a l'état liquide.

$f_i^v$  : Fugacité a l'état vapeur.

$f_i^{ID}$  : Fugacité du composé idéal.

$\bar{G}_i$  : L'énergie libre molaire de Gibbs.

$G_m$  : Energie libre du mélange.

$G^E$  : Energie libre de Gibbs d'excès.

$G^{id}$  : Energie libre de Gibbs idéal.

$G^m$  : Energie libre de Gibbs du mélange.

$G_i^{Res}$  : Energie libre de Gibbs résiduelle.

$G_i$  : L'énergie molaire de Gibbs du composé i dans la solution.

$G_m^{IG}$  : Energie libre de Gibbs du mélange.

$g_{12}$  et  $g_{21}$  : sont des paramètres d'énergie caractéristiques de l'interaction des molécules i-j

$\bar{H}_i$  : L'enthalpie molaire.

$H_{ij}$  : Coefficient d'Henry de la substance i dans le solvant j.

**i** : Constituant.

**i** : Interaction entre i-j.

**ji** : Interaction entre j-i.

**Id** : Idéal.

**Ln** : Logarithme népérien.

**m** : Mélange.

**M** : Propriété molaire partielle.

$M^E$  : Propriété d'excès.

$M^{ID}$  : Propriété d'une solution idéale.

**M** : Propriété réelle.

$\bar{M}^{Res}$  : Propriété molaire résiduelle.

$M^{iG}$  : Propriété molaire pour le Gaz Idéal.

**n** : Nombres de moles.

**OBJ** : Fonction objet à minimiser.

**P** : Pression.

$P_{tot}$  : Pression totale.

$P_i^{sat}$  : Pression saturante du constituant i.

$P_1^{vsat}$  : Pression de vapeur saturante pour le constituant 1.

$q_1$  et  $q_2$  : Paramètres de surface.

$r_1$  et  $r_2$  : Paramètres de volume.

$R_k$  et  $Q_k$  : Paramètres de volume et de la surface calculée à partir des groupes de volume et de surface de Van der Waals.

**R**: Constante de gaz parfait.

**RMS** : Root Mean Square. La valeur quadratique moyenne.

$S_m$  : Entropie molaire.

$T_{eb}$  : Température d'ébullition.

**T**: Température.

$u_i$ : Potentiel chimique du composé i.

$u_i^0$ : Potentiel chimique à l'état standard du constituant i.

$V_i$  et  $V_j$  : Volumes molaire du composé i et j en [ $cm^3 / mol$ ].

$V_m$ : Volume molaire.

$x_i$  : Fraction molaire dans la phase liquide.

$y_i$  : Fraction molaire dans la phase vapeur.

**z**: Le nombre de coordination qui est égale à 10.

# **Introduction générale**

### Introduction Générale

L'importance industrielle des procédés de séparation et de purification dans les domaines pétrochimiques, chimiques, pharmaceutique et autres, nécessite l'utilisation des procédés physiques comme la distillation, la cristallisation, la filtration ou encore la décantation.

Dans ces procédés, les mélanges fluides sont souvent séparés en leurs composants purs. Ces opérations de séparation nécessitent des estimations quantitatives des propriétés d'équilibre des mélanges fluides et dans la mesure du possible, ces estimations devraient être basées sur des données expérimentales fiables dans des conditions de température, de pression et de composition correspondants à celles du procédé en question.

Pour toutes ces raisons la recherche scientifique portant sur les équilibres de phase portant sur des milliers de mélanges fluides remonte à plus de 100 ans et a atteint des proportions monumentales, comprenant des milliers d'articles et des centaines de livres et de monographies [7].

Le domaine des équilibres entre phases est très vaste, on cite les équilibres binaires, ternaires et multi constituants, appliquées à des phases physiques aussi multiples: liquide-liquide, liquide-vapeur, liquide-liquide-vapeur, liquide-solide, etc. Aussi il convient de classer ces mélanges comme polaires, non polaires, ioniques, électrolytiques, etc. Et enfin les classer selon les conditions de pressions : hautes pression ou basses à pression modérées.

Pour traiter ce domaine, deux axes sont suivis : dont le premier basé sur des données expérimentales qui nécessite beaucoup de temps et des équipements spécialisés qui coûtent très chers, le deuxième fondé sur des bases théoriques en s'appuyant sur quelques données expérimentales en particulier les données de l'azéotrope ou de l'eutectique pour la prédiction des équilibres entre phases.

En retenant le dernier axe, plusieurs modèles thermodynamiques existent: des modèles semi-empirique qui sont les plus anciens comme les modèles de Van Laar ou de Margules, des modèles basés sur la théorie de la composition locale comme les modèles de Wilson, NRTL et UNIQUAC, sur la théorie de contribution des groupes comme le modèle UNIFAC ou encore basé sur la théorie des solutions régulières, associés ou ioniques, etc.

L'application de ces modèles nécessite l'emploi d'un certain nombre de paramètres et leurs diversités fait que certains modèles sont plus fiables pour certains pour des mélanges chimiques que pour d'autres.

Dans cette optique, notre travail consiste en l'application de certains de ces modèles, en l'occurrence Van Laar, Margules, Wilson, NRTL et UNIQUAC à des mélanges binaires (Alcools - Aromatiques) en équilibre liquide-vapeur en isobare et en isotherme en se référant à des données expérimentales de haute qualité [29].

Notre travail consiste à développer une procédure pour la prédiction des paramètres d'interaction pour les modèles thermodynamiques précités et ensuite procéder au test de cohérence thermodynamique de ces paramètres en utilisant le test thermodynamique de Van Ness [30] afin d'évaluer l'exactitude de nos résultats.

Dans une tentative d'évaluation plus pertinente nous avons comparé nos résultats avec les données expérimentales et celles fournies par un logiciel de Génie des procédés qui incorporent une banque de données sur le sujet.

Le mémoire est réparti en trois chapitres:

-Le premier chapitre concerne l'état de l'art des équilibres liquide-vapeur en présentant leurs formulations thermodynamiques.

-Dans le deuxième chapitre on a explicité les modèles thermodynamiques en mettant l'accent sur celles utilisés dans notre travail et en se contentant d'une brève présentation de quelques autres modèles.

-Enfin le troisième chapitre qui représente le cœur du mémoire nous présentons les résultats et les discussions obtenus au terme de notre travail.

Une conclusion générale clôture ce mémoire.



# **Chapitre I**

**Formalisme thermodynamique et simulation  
moléculaire des équilibres liquide-vapeur**

## **I.1 Introduction**

Dans les industries des procédés chimiques, les fluides purs ou les mélanges de fluide se répartissant sur plusieurs phases sont souvent traités, comme les procédés de détente des gaz, de condensation, distillation, absorption, etc.

La thermodynamique appliquées aux corps purs ou les mélanges en équilibre sont exprimés en fonction de la température, la pression et pour le cas des mélanges de la composition de tous les constituants du mélange. Il est convenu de distinguer les mélanges idéals des mélanges réels.

Dans le premier cas la contribution de chaque constituant se déduit de sa propriété à l'état pur et leurs formulations mathématiques sont relativement simples. Alors que le comportement réel, en tenant en compte les différentes interactions intermoléculaires qui existent, leurs formulations mathématiques sont plus compliquées. Pour cette raison la recherche scientifique portant sur les équilibres des phases remonte à plus de 100 ans et a atteint des proportions monumentales, comprenant des milliers d'articles et des centaines de livres et de monographies portant sur des milliers de mélanges fluides réels.

Dans l'étude des équilibres liquide-vapeur à plusieurs constituants, on utilise l'énergie libre de Gibbs ainsi que deux autres fonctions thermodynamiques: la fugacité et le coefficient d'activité qui interprètent l'écart à l'idéalité, ainsi que les grandeurs molaires partielles.

## **I.2 Propriétés molaires partielles et Potentiel chimique**

Les propriétés molaires partielles, fonctions de la température et de la pression constituent la contribution effective du constituant  $i$  aux propriétés du mélange.

Une propriété molaire partielle  $M$  est associée à la propriété thermodynamique intensive du système fonction de la pression, température et des nombres de moles des constituants du mélange; communément appelé variables de Gibbs [1], tel que:

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (\text{I.1})$$

La différentielle totale de cette équation peut-être écrite comme:

$$d(nM) = \left(\frac{\partial(nM)}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial(nM)}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^{i=N} \left(\frac{\partial(nM)}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{I.2})$$

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

L'équation définissant les propriétés molaires partielles est :

$$M_i = \left( \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I.3)$$

Où  $M_i$  peut représenter l'enthalpie molaire  $H_i$ , l'énergie molaire de Gibbs,  $G_i$

Qui peut être réécrite comme:

$$M(T, P, n_i) = \sum_{i=1}^N n_i M_i \quad (I.4)$$

Si l'équation (I.4) est réécrite en terme d'énergie molaire de Gibbs,  $G_i$ :

$$G_i = \left( \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I.5)$$

On obtient l'équation du potentiel chimique  $\mu_i$  du composé  $i$  dans le mélange qui est égale à l'énergie molaire de Gibbs du composé  $i$ .

$$\mu_i = G_i = \left( \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (I.6)$$

### I.3 Equation de Gibbs-Duhem

L'équation de Gibbs-Duhem est l'équation fondamentale en thermodynamique capable de représenter l'équilibre des mélanges à plusieurs constituants [1].

En rappelant et différentiant l'équation (I.4), on peut écrire :

$$dM = d\left(\sum_{i=1}^N n_i M_i\right) = \sum_{i=1}^N n_i dM_i + \sum_{i=1}^N M_i dn_i \quad (I.7)$$

En égalisant avec l'équation (I.2) et en simplifiant on obtient:

$$\left( \frac{\partial nM}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial nM}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP = \sum_{i=1}^N n_i dM_i \quad (I.8)$$

Si  $M$  est l'énergie de Gibbs  $G$ , et en divisant par le nombre de moles totale  $n$ , l'équation précédente devient:

$$\left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{P,n_i} dT + \left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_{T,n_i} dP - \sum_{i=1}^N x_i d\mu_i = 0 \quad (I.9)$$

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

C'est l'équation de Gibbs-Duhem pour un mélange à plusieurs constituants, pour le cas particulier des équilibres à pression et température constantes on obtient:

$$\sum_{i=1}^N x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I.10})$$

l'équation permet de fournir toutes les informations nécessaires du composé  $x_i$  connaissant les autres composition  $x_{j \neq i}$ .

### I.4 Energie libre de Gibbs pour les composés purs

En reprenant l'équation (I.2) en la réécrivant sous une forme équivalente pour les composés purs en termes d'énergie de Gibbs:

$$dG_m = V_m dP - S_m dT \quad (\text{I.11})$$

Avec :

$$\begin{cases} \left( \frac{\partial G_m}{\partial P} \right)_{T, n_{i \neq j}} = V_m \\ \left( \frac{\partial G_m}{\partial T} \right)_{P, n_{i \neq j}} = -S_m \end{cases} \quad (\text{I.12})$$

Où  $V_m$  et  $S_m$  sont respectivement le volume molaire et l'entropie molaire.

Pour un gaz parfait à température et composition constante, l'équation (I.11) devient :

$$dG_m^{IG} = RT d \ln P \quad (\text{I.13})$$

Où:

$P$  : est la pression totale du système.

L'équation renseigne sur l'effet de la pression sur la fonction de Gibbs pour un gaz parfait, une équation similaire peut être déduite de l'équation (I.13) en remplaçant la pression par la fugacité qui a la même unité que la pression cependant, appliqué pour un gaz pur à comportement réel.

$$dG_m = RT d \ln f \quad (\text{I.14})$$

$f$  : es la fugacité d'un gaz réel et possède la même dimension que le pression.

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

Par soustraction de l'équation (I.14) et l'équation (I.13) on obtient:

$$d(G_m - G_m^{IG}) = RT d \ln \frac{f}{P} \quad (\text{I.15})$$

Ou sous une forme équivalente:

$$(G_m - G_m^{IG}) = RT \ln \frac{f(T,P)}{P} \quad (\text{I.16})$$

### I.4.1 Equation de Poynting

L'équation de Poynting, appelée aussi facteur de correction de Poynting [1, 7] permet de quantifier l'effet de la pression sur l'énergie de Gibbs.

En reprenant l'équation (I.11) à température constante :

$$dG_m = V_m dP \quad (\text{I.17})$$

Appliqué à un gaz parfait l'équation devient:

$$dG_m^{IG} = \frac{RT}{P} dP \quad (\text{I.18})$$

Par soustraction des deux équations ci-dessus on a:

$$d(G_m - G_m^{IG}) = \left( V_m - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{I.19})$$

En rappelant l'équation (I.15) et en effectuant une dérivation, l'équation devient :

$$d \left[ \ln \frac{f(T,P)}{P} \right] = \frac{d(G_m - G_m^{IG})}{RT} + \frac{(G_m - G_m^{IG})}{R} d \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{I.20})$$

Comme la température est constante et par substitution de l'équation (I.18), on obtient:

$$d \left[ \ln \frac{f(T,P)}{P} \right] = \frac{\left( V_m - \frac{RT}{P} \right) dP}{RT} \quad (\text{I.21})$$

Après réarrangement l'équation devient:

$$d \left[ \ln \frac{f(T,P)}{P} \right] = \left( \frac{V_m}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (\text{I.22})$$

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

En intégrant l'équation ci-dessus entre la pression de saturation et une certaine pression  $P$  et en considérant que le volume molaire pour le liquide peut être considéré comme constant (à l'exception des conditions critiques), on obtient l'équation dite de Poynting:

$$f = f^{sat} \exp \left\{ \frac{V_m(P - P^{sat})}{RT} \right\} \quad (I.23)$$

Tel que:

$f$  : est la fugacité de la phase liquide ou solide à la température  $T$  et la pression  $P$ .

$V_m$  : est le volume molaire de la phase liquide ou solide.

$P^{sat}$ :est la pression de saturation du liquide ou du solide à la température  $T$ .

$f^{sat}$  : est la fugacité de la vapeur saturée à la température  $T$  et la pression de saturation  $P^{sat}$ .

### I.5 Energie d'excès de Gibbs et coefficient d'activité pour les mélanges liquides

Afin de représenter les mélanges réels, on utilise deux approches différentes, chacune se référant à un état idéal différent: L'approche résiduelle avec comme état de référence le gaz parfait et l'approche d'excès avec comme état de référence le mélange idéal. Cette dernière est utilisée pour modéliser la phase liquide où les interactions moléculaires sont fortes [1, 2].

Dans cette partie on présente la formulation de l'approche d'excès qui aboutit au modèle du coefficient d'activité.

#### I.5.1 Définition 1

Une propriété d'excès, notée  $M^E$ , est définie comme la différence entre la valeur de la propriété réelle,  $M$ , à celle d'une solution idéale,  $M^{ID}$ , à la même température, pression et composition [4].

#### I.5.2 Energie d'excès de Gibbs

L'application de la définition précédente à l'énergie molaire de Gibbs au cas d'un mélange à plusieurs constituants à la température  $T$  et une pression  $P$  pour le constituant  $i$  donne:

$$G_i^E(T, P, x_i) = G_i(T, P, x_i) - G_i^{ID}(T, P, x_i) \quad (I.24)$$

Une équation similaire à l'équation (I.13) appliquées aux composés purs peut être réécrite pour un mélange <sup>[livre]</sup>:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \bar{f}_i \quad (I.25)$$

Tel que :

$G_i$ : est l'énergie molaire de Gibbs du composé  $i$  dans la solution.

$\bar{f}_i$  : est la fugacité du composé  $i$  dans la solution.

En intégrant l'équation (I.25) pour une température et pression donnée de l'état pur à l'état de solution :

$$\int_{\bar{G}_i(T,P)}^{\bar{G}_i(T,P,x_i)} d\bar{G}_i = \int_{\bar{G}_i(T,P)}^{\bar{G}_i(T,P,x_i)} RT \ln \bar{f}_i \quad (I.26)$$

Ce qui donne:

$$G_i(T, P, x_i) = G_i(T, P) + RT \ln \frac{f_i(T,P,x_i)}{f_i(T,P)} \quad (I.27)$$

### I.5.3 Règle de Lewis-Randal

Pour pouvoir manipuler l'équation ci-dessus il est indispensable de rappeler la règle de Lewis-Randal qui stipule que la fugacité du composant  $i$  dans le mélange pour une solution idéale est égale à la fugacité du composé pur à la même température et à la même pression du mélange multiplié par sa fraction molaire [1, 5].

$$f_i^{ID}(T, P, x_i) = x_i f_i(T, P) \quad (I.28)$$

Ainsi l'équation (I.27) devient pour une solution idéale :

$$G_i^{ID}(T, P, x_i) = G_i + RT \ln x_i \quad (I.29)$$

En reprenant l'équation (I.24) on peut formuler :

$$G_i^E(T, P, x_i) = G_i(T, P, x_i) - G_i^{ID}(T, P, x_i) \quad (I.30)$$

$$G_i^E(T, P, x_i) = G_i(T, P) + RT \ln \frac{f_i(T,P,x_i)}{f_i(T,P)} - G_i(T, P) - RT \ln x_i \quad (I.31)$$

Qui devient après simplification:

$$G_i^E(T, P, x_i) = RT \ln \frac{f_i(T,P,x_i)}{x_i \cdot f_i(T,P)} = RT \ln \gamma_i \quad (I.32)$$

Avec:

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

$$\gamma_i = \frac{f_i(T,P,x_i)}{x_i f_i(T,P)} \quad (\text{I.33})$$

$\gamma_i$ : est le coefficient d'activité du composant  $i$  défini comme le rapport de la fugacité du mélange du composant  $i$  à la fugacité dans la solution idéale multiplié par la fraction molaire du composé  $i$ ;  $x_i$ , le coefficient d'activité traduit l'écart par rapport à la solution idéale.

en d'autres termes:

$$f_i(T,P,x_i) = x_i \gamma_i f_i(T,P) \quad (\text{I.34})$$

$f_i(T,P)$  : est la fugacité du composé  $i$  pur qui représente l'état de référence.

### I.6 Energie libre résiduelle de Gibbs et fugacité pour les mélanges gazeux

De la même manière pour des mélanges des solutions liquides, on utilise pour les mélanges en phase gaz l'approche résiduelle que nous exposons dans ce qui suit [1, 7, 2].

#### I.6.1 Définition 2

Une propriété molaire résiduelle  $M^{res}$ , pour un mélange est défini comme:

$$M^{res} = \bar{M} - M^{IG} \quad (\text{I.35})$$

Cette définition est valable pour l'enthalpie molaire, l'énergie interne molaire, le volume molaire, l'entropie molaire et l'énergie libre de Gibbs molaire.

Ainsi;

$$G_i^{Res}(T,P,y_i) = G_i(T,P,y_i) - G_i^{IG}(T,P,y_i) \quad (\text{I.36})$$

En réécrivant l'équation (I.27) au cas d'un mélange de gaz parfait:

$$G_i(T,P,y_i) = G_i(T,P) + RT \ln \frac{\bar{f}_i(T,P,y_i)}{f_i(T,P)} \quad (\text{I.37})$$

Et par application de la règle de Lewis-Randal pour un mélange de gaz parfait:

$$G_i^{IG}(T,P,y_i) = G_i^{IG}(T,P) + RT \ln y_i \quad (\text{I.38})$$



## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

En remplaçant les équations (I.38) et (I.37) dans l'équation (I.36) :

$$G_i^{Res}(T, P, y_i) = G_i^{IG}(T, P) + RT \ln \frac{\bar{f}_i(T, P, y_i)}{f_i(T, P)} - (G_i^{IG}(T, P) + RT \ln y_i) \quad (I.39)$$

$$G_i^{Res}(T, P, y_i) = G_i(T, P) - (G_i^{IG}(T, P)) + RT \ln \frac{\bar{f}_i(T, P, y_i)}{y_i f_i(T, P)} \quad (I.40)$$

$$G_i^{Res}(T, P, y_i) = RT \ln \frac{f_i(T, P)}{P} + RT \ln \frac{\bar{f}_i(T, P, y_i)}{y_i f_i(T, P)} \quad (I.41)$$

Ce qui donne après simplification :

$$G_i^{Res}(T, P, y_i) = RT \ln \frac{\bar{f}_i(T, P, y_i)}{P y_i} = RT \ln \phi_i \quad (I.42)$$

Tel que:

$$\phi_i = \frac{\bar{f}_i(T, P, y_i)}{P y_i} \quad (I.43)$$

Où:  $\phi_i$  est le coefficient de fugacité du composé  $i$  dans le mélange gaz, défini comme le rapport de la fugacité dans le mélange réel au mélange idéal en terme de pression et la fraction molaire  $y_i$ .

$$\bar{f}_i(T, P, y_i) = y_i \phi_i P \quad (I.44)$$

C'est l'équation fondamentale de résolution des équilibres entre phases pour un mélange dans la phase gaz.

### I.7 Lois de l'équilibre liquide-vapeur des systèmes à plusieurs constituants

Dans l'étude de l'équilibre de phases liquide-vapeur la grandeur thermodynamique essentielle est le potentiel chimique puisque c'est l'égalité des potentiels chimiques pour chaque constituant et dans chaque phase que l'équilibre thermodynamique se définit. L'équation à la base des calculs est l'équation de Gibbs -Duhem vu précédemment dans ce chapitre qui relie la variation du potentiel chimique avec les grandeurs accessibles et mesurables dans un procédé (T, P et composition) [1, 2, 5, 7].

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

Considérons un système fermé composé de  $N$  constituants et  $\varphi$  phases en équilibres à une température et une pression données. La condition d'équilibre étant l'égalité du potentiel chimique dans toutes les phases et s'écrit :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\varphi \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.45})$$

Cette équation peut être réécrite en terme d'égalité de fugacité puisqu'elle est liée à la quantité de matière présente entre les phases du mélange.

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = \dots = f_i^\varphi \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.46})$$

Pour le cas particulier de notre travail de l'équilibre entre phase vapeur et liquide, l'équation ci-dessus est réécrite:

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.47})$$

En substituant les équations (I.34) et (I.44) dans l'équation ci-dessus on obtient :

$$\bar{f}_i(T, P) x_i \gamma_i = P y_i \phi_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.48})$$

Dans des conditions de pression faibles à modérées donc la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait et le coefficient de fugacité devient égale à l'unité ( $\phi_i = 1$ ), ainsi l'équation devient:

$$\bar{f}_i(T, P) x_i \gamma_i = P y_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.49})$$

En ajustant l'équation de Poynting donnée dans l'équation (I.23) pour le cas d'un mélange liquide, l'équation ci-dessus devient:

$$x_i \gamma_i f_i^{sat} \exp\left\{\frac{V_{m,i}(P - P_i^{sat})}{RT}\right\} = y_i P_{tot} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.50})$$

En tenant compte de l'égalité :

$$f_i^{sat}(T, P, x_i = 1) = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (\text{I.51})$$

L'équation devient:

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

$$x_i \gamma_i P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left\{\frac{V_{m,i}(P - P_i^{sat})}{RT}\right\} = y_i P \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (I.52)$$

C'est l'équation générale appliquée à l'équilibre liquide-vapeur pour un système à plusieurs constituants.

### I. 7.1 Loi de Raoult modifiée

L'approximation suivante est justifiée pour des pressions basses à modérées <sup>{réf}</sup> :

$$\phi_i^{sat} \exp\left\{\frac{V_{m,i}(P - P_i^{sat})}{RT}\right\} \sim 1 \quad (I.53)$$

Ainsi, l'équation (I.52) devient :

$$P_i^{sat}(T) x_i \gamma_i = P_{tot} y_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \quad (I.54)$$

C'est l'équation de Raoult modifiée appliquée aux mélanges liquide et vapeur en équilibre à des conditions de pressions basses à modérées et bien sûr au-dessous de la température critique..

Comme on peut remarquer c'est la phase liquide qui s'écarte du comportement idéal grâce au coefficient d'activité  $\gamma_i$ .

Le coefficient d'activité  $\gamma_i$  est souvent appelé facteur de correction de Raoult, il est fortement dépendant de la concentration dans la phase liquide.

### I. 7.2 Loi de Raoult

Le comportement des systèmes en équilibre à comportement idéal est un cas particulier de celui du comportement réel [2].

Ainsi en posant dans l'équation (I.54) :

$$\gamma_i = 1 \quad (I.55)$$

L'équation devient:

$$P_i = P_i^{sat}(T) x_i \quad (I.56)$$

## Chapitre I : Formalisme thermodynamique et simulation moléculaire des équilibres liquide-vapeur

---

C'est l'équation de Raoult de l'équilibre liquide-vapeur pour un mélange idéal.

### I.7.3 Loi de Henry et Henry modifiée

A des températures élevées, on applique la loi de Henry modifiée au lieu de la loi de Raoult modifiée :

$$f_i = H_{ij} \gamma_i x_i \quad (\text{I.57})$$

Si la phase liquide suit un comportement idéal, l'équation devient:

$$f_i = H_{ij} x_i \quad (\text{I.58})$$

Où:  $H_{ij}$  est le coefficient d'Henry de la substance  $i$  dans le solvant  $j$ .

### I.7.4 Loi de Dalton

La loi de Dalton décrit le comportement de la phase vapeur lorsque la pression est au-dessous de la pression critique.

La fugacité  $\phi_i$  devient égale à l'unité et la fugacité du composé  $i$  devient égale à la pression partielle du composé  $i$  [2, 1]:

$$\bar{f}_i(T, P, y_i) = P_i \quad (\text{I.59})$$

L'équation (I.43) devient:

$$P_i = P_{tot} y_i \quad (\text{I.60})$$

A des pressions élevées l'équation est corrigée et au lieu des pressions, elle est écrite en terme de fugacité, ainsi:

$$f_i = f_{tot} y_i \quad (\text{I.61})$$

## I.8 Simulation moléculaire des équilibres liquide -vapeur

La quantification des interactions moléculaires est à la base de la simulation moléculaire des équilibres liquide -vapeur. On distingue les forces attractives et les forces répulsives énumérés comme suit [26, 27]:

### I.8.1 Interactions de Vander Waals

Les interactions de Van der Waals sont des forces électrostatiques résiduelles faibles, s'exerçant entre molécules et des atomes neutres. Elles sont la combinaison de trois forces distinctes qui résultent des effets diversés:

- Forces de Keesom: (effets d'orientation ou d'attraction) établit entre deux dipôles permanents par des forces électrostatiques (deux molécules polaires).

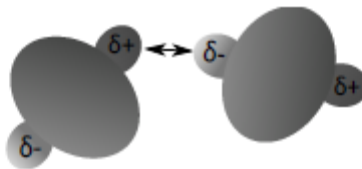


Figure I.1 : Les forces d'orientation (Keesom)

- Forces de Debye (effets d'induction) : dues à l'attraction mutuelle d'un dipôle permanent avec un dipôle qu'il induit sur un groupement moléculaire polarisable voisin.

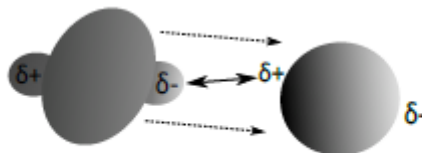


Figure I.2 : Les forces d'induction (Debye)

- Forces de London (effets de dispersion): les forces de dispersion de London existent entre les molécules non polaires et polaires, elles sont très faibles mais leur grand nombre les rend les plus important. Dans le cas des molécules apolaires elles sont créés par des dipôles induits créés par déformation soudaine du nuage électronique suite à un mouvement aléatoire des électrons de la première molécule suivie de l'induction du dipôle de la seconde molécule située à sa proximité. Il en résulte une interaction stabilisante.

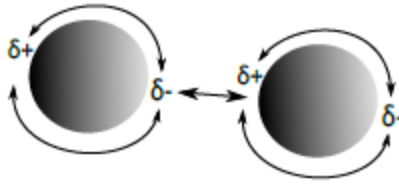


Figure I.3 : Les forces de dispersion (London)

### I.8.2 Liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène sont des interactions électrostatique de type Dipôle permanent /dipôle induit. Une liaison hydrogène s'établit entre un atome d'hydrogène portant une fraction d'une charge positive qui polarisera fortement une autre molécule possédant un doublet non liant. Cette interaction va entraîner le rapprochement des atomes considéré d'où l'alignement des deux molécules. L'énergie associée à la liaison hydrogène est supérieur à l'énergie associé aux interactions de Van der Waals.

Selon leurs énergies, on distingue trois classes de liaisons hydrogène:

- Liaisons hydrogène classées faibles avec des énergies inférieur à 15 kJ/mol semblables aux interactions de Van der Waals. Comme exemple typique sont les dimères en phase gazeuse, les acides faibles et des liaisons C-H . . . O.
- Liaisons hydrogène moyennes avec des énergies de 15 à 60 kJ/mol. Sont classés à liaisons hydrogène moyennes: les acides carboxyliques, les alcools, les phénols.
- Liaisons hydrogène fortes avec des énergies de 60 à 160 kJ/mol comparables aux liaisons covalentes. Comme exemple typique : les dimères acides forts/bases fortes en phase gaz.

Les forces répulsives empêchent les molécules de se rapprocher trop près. A cet effet en modélisation on définit le rayon limite de la molécule appelé *sphère dure*. Par exemple les molécules associatives ont la capacité de former des liaisons fortes comme les liaisons hydrogènes et entre dipôles permanents.

La simulation moléculaire a démontré sa capacité à prédire les comportements d'équilibre vapeur-liquide (VLE), y compris les azéotropes, son potentiel d'investigation n'a pas été pleinement exploité. Généralement on utilise le champ de force des potentiels transférables d'atomes unis pour les équilibres de phase (TraPPE-UA). Une simulation Monte Carlo de l'ensemble Gibbs (GEMC) est effectuée pour prédire le diagramme de phase VLE, y compris le point azéotrope [article].

## **I.9 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons présenté l'état de l'art de la thermodynamique de l'équilibre liquide -vapeur (ELV) en retenant essentiellement la loi de Raoult modifiée qui constituera la base du deuxième chapitre qui sera explicité à travers les différents modèles thermodynamiques du coefficient d'activité  $\gamma$ .

Aussi on a présenté une brève introduction à la simulation moléculaire des équilibres de phase liquide-vapeur.

# **Chapitre II**

**Modèles thermodynamiques de l'équilibre  
liquide-vapeur**



### II.1 Introduction

L'étude des équilibres de phases liquide - vapeur utilise deux approches essentielles par l'utilisation des équations d'état ou par les modèles de coefficients d'activité. Les modèles thermodynamiques basés sur les équations d'état sont généralement applicables lorsqu'on prévoit des déviations dans la phase gaz à haute pression, alors que les modèles thermodynamiques basés sur les coefficients d'activité, sont prévus, lorsque des déviations dans la phase liquide sont plus pertinentes appliquées pour des pressions basses à modérée.

Dans la bibliographie, on trouve des dizaines, voire des centaines, de modèles thermodynamiques appliqués aux équilibres liquide-vapeur, en continue apparition dû à l'importance du sujet dans les différents domaines industriels et de recherche fondamentale ainsi que la diversité des conditions opératoires et la nature des fluides (ioniques, électrolytiques, etc.).

Dans ce chapitre, on expose la modélisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur binaire à comportement idéal ensuite à comportement réel en se limitant d'exposer les modèles thermodynamiques à coefficient d'activité.

### II.2 Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur pour un système binaire idéal

En considérant la loi de Raoult pour un mélange binaire formé des composés  $i$  et  $j$  :

$$P_i = P_i^{sat}(T)x_i \quad (\text{II.1})$$

$$P_j = P_j^{sat}(T)x_j \quad (\text{II.2})$$

En réécrivant la loi de Dalton pour un mélange binaire:

$$P_{tot} = P_i + P_j = P_i^{sat} \cdot x_i + P_j^{sat} \cdot x_j = (P_i^{sat} - P_j^{sat}) \cdot x_i + P_j^{sat} \quad (\text{II.3})$$

La pression totale au-dessus d'une solution idéale est une fonction linéaire de la composition en phase liquide, c'est l'équation qui modélise la courbe d'ébullition.

En rappelant la loi de Dalton pour un mélange binaire:

$$P_i = P_{tot}y_i \quad (\text{II.4})$$

$$P_j = P_{tot}y_j = P_{tot}(1 - y_j) \quad (\text{II.5})$$

Il s'ensuit des équations précédentes:

$$P_{tot}y_i = P_i^{sat}(T)x_i \quad (\text{II.6})$$

$$P_{tot}y_j = P_j^{sat}(T)x_j \quad (\text{II.7})$$

En divisant les équations ci-dessus, on obtient:

$$\frac{y_i(1-x_j)}{(1-y_j)x_i} = \frac{P_i^{sat}(T)}{P_j^{sat}(T)} = \alpha_{ij} \quad (\text{II.8})$$

L'équation ci-dessus définit la volatilité relative  $\alpha_{ij}$  indépendante des compositions et fonction seulement de la température.

L'étude des équilibres se fait soit de façon isotherme ou isobare selon le problème posé au départ.

### II.2.1 Système binaire à Température constante

A une certaine température on doit construire deux courbes :  $P=f(x_i)$  et  $P=f(y_i)$  sur un même diagramme ainsi qu'un deuxième diagramme donnant l'évolution de la composition vapeur en fonction de la composition dans la phase liquide  $y_i = f(x_i)$ . Les équations à considérer sont :

$$P_{tot} = P_i + P_j = P_i^{sat} \cdot x_i + P_j^{sat} \cdot x_j = (P_i^{sat} - P_j^{sat}) \cdot x_i + P_j^{sat} \quad (\text{II.9})$$

$$P_{tot} = (P_i^{sat} - P_j^{sat}) \cdot \frac{P_{tot}}{P_i^{sat}} \cdot y_i + P_j^{sat} \quad (\text{II.10})$$

L'équation (9) donne l'évolution de la phase liquide en fonction de la pression totale.

L'équation (10) donne l'évolution de la phase vapeur en fonction de la pression totale.

Sur la figure (III.1) on représente le digramme isotherme du binaire Tétrafluométhane / Pentafluoroéthane.

Comme montré sur la figure le mélange suit convenablement la loi de Raoult, puisque les données expérimentales s'ajustent bien aux courbes théoriques.

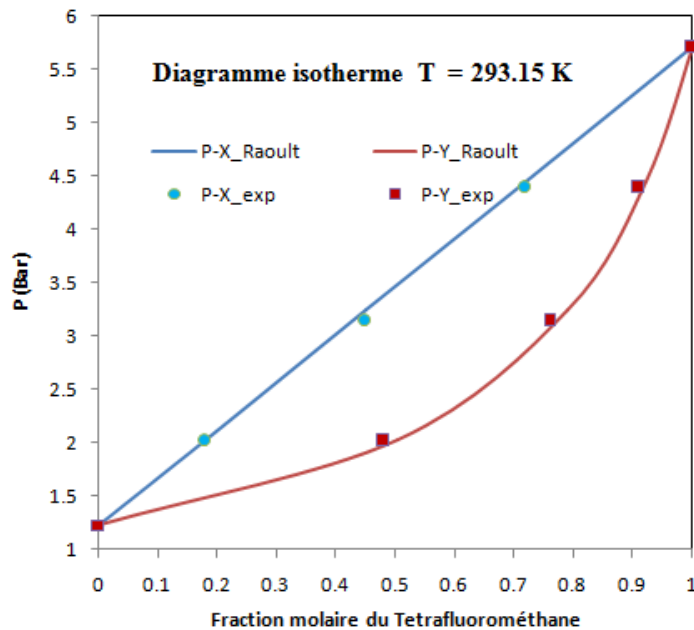


Figure II.1 : Diagramme isotherme d'un mélange binaire a comportement idéal

### II.2.2 Système binaire à pression constante

L'étude dans le cas isobare est plus courante que l'étude isotherme surtout dans la distillation, dans ce cas, pour une pression donnée, on utilise l'algorithme suivant:

Après identification de l'intervalle de température adéquat du binaire ( $T_{éb}^i - T_{éb}^j$ ). On effectue un calcul par pas du composé le moins volatil au composé le plus volatil.

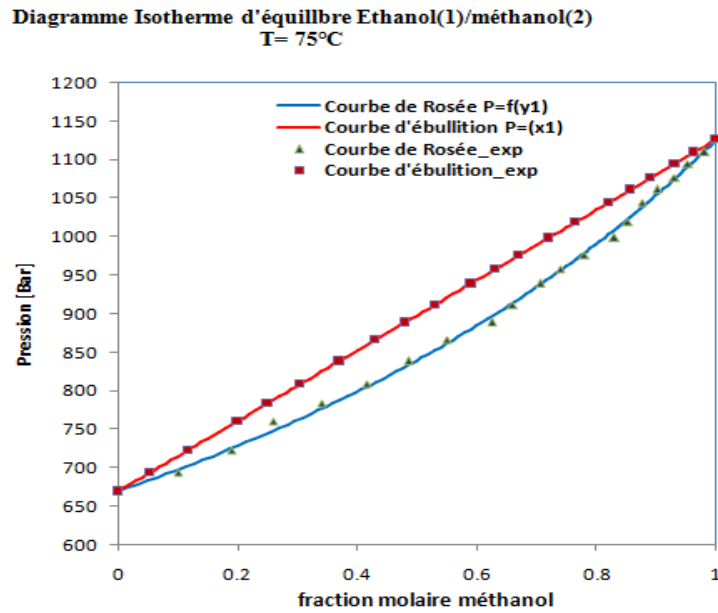
En supposant une composition liquide  $x_i$  variant de [0, 1].

Ainsi si le composé j est le moins volatil on aura:

$$T(k + 1) = T_{éb}^j + \Delta T \quad (II.11)$$

A chaque température on calcule les valeurs de :  $P_i^{sat}$ ,  $P_j^{sat}$ ,  $P_{tot}$  et  $y_i$ , en définitive on obtient un profil :  $T=f(x_i)$  qui est la courbe d'ébullition et  $T=f(y_i)$  qui est la courbe de Rosée.

Comme dans le cas du diagramme isotherme, on représente sur un même graphique les deux courbes  $T=f(x_i)$  et  $T=f(y_i)$ .

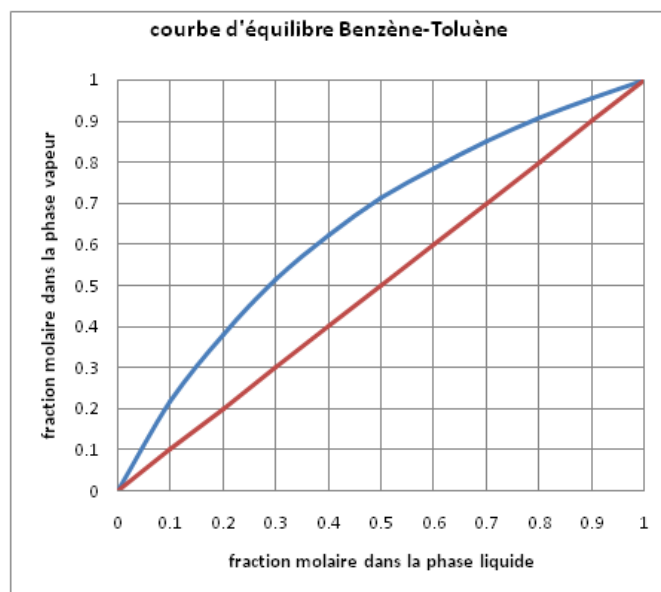


**Figure II.2 :** Diagramme isobare d'un mélange binaire idéal

Dans la cas isotherme ou isobare un troisième diagramme est essentielle qui donne l'évolution de la composition dans la phase vapeur en fonction de la composition en phase liquide:  $y_i = f(x_i)$ .

En supposant que le composé  $i$  est le plus volatil on dispose de ce qui précède l'équation:

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} \cdot x_i}{(\alpha_{ij}-1)x_i+1} \quad (\text{II.12})$$



**Figure II.3 :** Diagramme composition vapeur et liquide idéal

### II.3 Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur pour un système multi composés idéal

Pour les systèmes multi composés à comportement idéal [1,5], il est facile de dériver les équations de l'équilibre liquide-vapeur à partir des équations de l'équilibre liquide-vapeur binaire, ainsi les équations deviennent:

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

$$P_{tot} = \sum_{i=1}^n P_i^{sat} x_i \quad (\text{II.14})$$

$$y_i = \frac{P_i^{sat} x_i}{\sum_{i=1}^n P_i^{sat} x_i} \quad (\text{II.15})$$

En divisant l'équation ci-dessus par  $P_j^{sat}$  et après réarrangement, on obtient :

$$y_i = \frac{x_i \alpha_{ij}}{1 + x_i(\alpha_{ij} - 1) + x_k(\alpha_{kj} - 1) + \dots + 1 + x_{k-1}(\alpha_{k-1j} - 1)} \quad (\text{II.16})$$

Où:

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^{sat}}{P_j^{sat}}, \quad \alpha_{kj} = \frac{P_k^{sat}}{P_j^{sat}}, \text{ etc.} \quad (\text{II.17})$$

Comme dans le cas du binaire, l'étude se fait de façon isotherme ou isobare, cependant dans le mélange multi composés il est primordial de définir au départ les deux composés clés (moins/plus volatil) autour desquels se fait la modélisation.

### II.4 Modélisation de l'équilibre liquide-vapeur pour un système réel

Il convient avant d'aborder l'étude de l'équilibre liquide-vapeur pour un système réel de préciser la pression opératoire [1, 5, 7].

Ainsi à des pressions basses à modérés la phase vapeur se comporte de façon idéal et ce n'est que la phase liquide qui s'écarte du comportement idéal; du aux petites distances intermoléculaires qui engendrent des forces d'interaction et/ou répulsion entre les molécules du mélange, comme la liaison hydrogène, les liaisons de Van der Waals, les dipôles d'orientation et les interactions de dispersion, etc.

La phase liquide est généralement modélisée par le facteur d'activité  $\gamma$ , abordé au chapitre I.

Par contre à des pressions élevées les deux phases s'écartent du comportement idéal et la phase vapeur est modélisée par les équations d'état, comme l'équation de Van der Waals, Redlich-Kwong, Redlich-Kwong-Soave ou Peng-Robison, etc.

### II.4.1 Modèles de calcul de la phase liquide

On a vu dans le premier chapitre que la phase liquide est modélisée grâce à l'énergie d'excès de Gibbs :

$$G_i^E(T, P, x_i) = RT \ln \frac{\bar{f}_i(T, P, x_i)}{x_i \cdot f_i(T, P)} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.18})$$

Et que le potentiel chimique est donné par la formule:

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left( \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.19})$$

Avec:

R : la constante universelle des gaz parfait,

$\gamma_i$ : le coefficient d'activité du constituant i.

T: est la température.

Pour un mélange, l'équation devient:

$$G_i^E = \left( \frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.20})$$

en divisant par RT, on obtient:

$$\frac{G_i^E}{RT} = \left( \frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (\text{II.21})$$

En l'identifiant avec l'énergie d'excès de Gibbs, on obtient:

$$\left( \frac{\partial(nG^E/RT)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} = \ln \gamma_i \quad (\text{II.22})$$

Qui peut être réécrite :

$$\left(\frac{\partial(G^E)}{\partial x_i}\right)_{T,P,x_{j\neq i}} = RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.23})$$

Le but est de trouver une expression pour  $G^E$  et les coefficients d'activité qui couvrent l'intervalle de composition à partir d'un nombre limité de données expérimentales. Plusieurs modèles ont été développés pour la formulation du coefficient d'activité.

Tout modèle du coefficient d'activité doit satisfaire les deux conditions suivantes:

- lorsque  $x_a = 1$  et  $x_b = 1$ , nous avons une solution idéale, d'où l'énergie l'excès de Gibbs est nulle:

$$G^E = 0 \quad \begin{cases} x_a = 1; x_b = 0 \\ x_b = 1; x_a = 0 \end{cases}$$

- Le modèle pour  $G^E$  doit satisfaire l'équation de Gibbs-Duhem.

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

### II.4.1.1 Modèles semi-prédictifs

Les modèles semi-prédictifs [2, 31] sont des modèles nécessitant des données expérimentales comme:

#### 1-Modèle de Margules

En 1895 Max Margules a introduit, un modèle thermodynamique simple pour l'énergie d'excès de Gibbs d'un mélange liquide pour dériver une expression pour les coefficients d'activité  $\gamma_i$  d'un composé  $i$ .

Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles de Margules selon le nombre de paramètres. Dans ce travail on se limite d'en exposer le modèle de Margules à un paramètre et à deux paramètres.

#### a- Modèle de Margules à un paramètre ou à paramètre symétrique

Le modèle de Margules à un paramètre s'écrit:

$$\frac{G^E}{RT} = A x_1 x_2 \quad (\text{II.24})$$

## Chapitre II Modèles thermodynamiques de l'équilibre liquide-vapeur

---

Le paramètre  $A$  est estimé à partir des expérimentales pour un mélange binaire donné. Aussi il est indépendant de la composition du système et dépend par contre de la température et de la pression, sa valeur traduit l'importance des interactions entre les molécules du mélange. Si ( $A < 0$ ) les interactions sont fortes entre les molécules (a-b), par contre si ( $A > 0$ ) les interactions sont fortes entre les molécules (a-a et b-b).

Les coefficients d'activité sont obtenus après différentiation par rapport à  $x_1$  et  $x_2$  dans l'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs donnée plus haut, on obtient:

$$RT \ln \gamma_1 = Ax_2^2 \quad (\text{II.25})$$

$$RT \ln \gamma_2 = Ax_1^2 \quad (\text{II.26})$$

Le paramètre  $A$  est déterminé à dilution infinie tel que :

$$\ln \gamma_1^\infty = \ln \gamma_2^\infty = A \quad (\text{II.27})$$

### b- Modèle de Margules à deux paramètres

Margules exprime l'énergie libre de Gibbs pour un mélange binaire comme:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 (A_{21} x_1 + A_{12} x_2) \quad (\text{II.28})$$

Les coefficients d'activité sont obtenus après différentiation par rapport à  $x_1$  et  $x_2$  dans l'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs donnée plus haut.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 (A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) \cdot x_1) \quad (\text{II.29})$$

Et

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 (A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) \cdot x_2) \quad (\text{II.30})$$

Les paramètres  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont déterminés à dilution infinie et sont fonction de la température tel que:

$$\ln \gamma_1^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 1} [\ln \gamma_1] = A_{12} \quad (\text{II.31})$$



Et

$$\ln\gamma_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [\ln\gamma_2] = A_{21} \quad (\text{II.32})$$

Avec:

$$A_{12} = \left(2 - \frac{1}{x_2}\right) \frac{\ln\gamma_1}{x_2} + \frac{2\ln\gamma_2}{x_1} \quad (\text{II.33})$$

Et

$$A_{21} = \left(2 - \frac{1}{x_1}\right) \frac{\ln\gamma_2}{x_1} + \frac{2\ln\gamma_1}{x_2} \quad (\text{II.34})$$

Le modèle de Margules est simple et s'applique essentiellement pour modéliser des équilibres de mélanges non idéaux lorsque la phase liquide est non polaire.

### 2- Modèle de Van Laar

L'équation de Van Laar est un modèle d'activité, développé par Johannes Van Laar en 1910-1913, pour décrire les équilibres de phase des mélanges liquides. L'équation est dérivée de l'équation de Van der Waals.

Van Laar exprime l'énergie d'excès de Gibbs des mélanges liquides binaires comme suit:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{A_{12}x_1x_2}{x_1\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}\right) + x_2} \quad (\text{II.35})$$

$A_{12}$  et  $A_{21}$ : sont les paramètres de Van Laar et sont obtenues par régression des données expérimentales d'équilibre vapeur-liquide.

Les coefficients d'activité sont obtenu après différentiation par rapport à  $x_1$  et  $x_2$  dans l'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs donné plus haut:

$$\ln\gamma_1 = \frac{A_{12}x_2^2}{\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}x_1 + x_2\right)^2} \quad (\text{II.36})$$

Et

$$\ln\gamma_2 = \frac{A_{21}x_1^2}{\left(\frac{A_{12}}{A_{21}}x_2+x_1\right)^2} \quad (\text{II.37})$$

Les équations ci-dessus déterminent la variation des coefficients d'activité en fonction de la composition et des paramètres de Van Laar.

Les paramètres  $A_{12}$  et  $A_{21}$  sont déterminés à dilution infinie et sont fonction de la température tel que:

$$\ln\gamma_1^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 1} [\ln\gamma_1] = A_{12} \quad (\text{II.38})$$

Et

$$\ln\gamma_2^\infty = \lim_{x_1 \rightarrow 1} [\ln\gamma_2] = A_{21} \quad (\text{II.39})$$

Avec :

$$A_{12} = \ln\gamma_1 \left[ 1 + \frac{x_2 \ln\gamma_2}{x_1 \ln\gamma_1} \right]^2 \quad (\text{II.40})$$

Et

$$A_{21} = \ln\gamma_2 \left[ 1 + \frac{x_1 \ln\gamma_1}{x_2 \ln\gamma_2} \right]^2 \quad (\text{II.41})$$

Les méthodes de Van Laar et Margules sont mathématiquement facile à manipuler et simple et par conséquent ne peuvent pas modéliser des équilibres de mélanges fortement non-idéaux.

### II-2-2 Modèles des compositions locales

Le concept de composition locale [1, 2, 31] introduit par G. M. Wilson en 1964, postule que la composition locale autour d'une molécule  $i$  est indépendante de la composition locale autour de la molécule  $j$  (la concentration autour d'une molécule est différente de la concentration de la solution).

Ces modèles font intervenir la notion du nombre de coordination c'est-à-dire le nombre de plus proche voisins autour d'une molécule, noté  $Z$ . Ainsi au sein d'une solution liquide, les compositions locales, sont présumés tenir compte des énergies à courte portée et des

orientations moléculaires non aléatoires qui résultent des différences des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires.

Le succès du premier modèle basé sur la théorie des compositions locales qui est le modèle de Wilson pour la corrélation des données d'équilibre vapeur-liquide représente la source des modèles qui se sont révélés les meilleurs pour la corrélation et la prédiction des déviations à l'idéalité comme le modèle NRTL (Non-Random-Two-Liquid) développé par Renon et Prausnitz et le modèle UNIQUAC (UNIversalQUAsi-Chemical) développé par Abrams et Prausnitz [2,5].

Flemer<sup>[thermo.pdf]</sup> et McDermott<sup>[thermo.pdf]</sup> ont montré que les modèles basées sur la théorie des compositions locales sont thermodynamiquement incohérent, cependant ils restent parmi les meilleurs à modéliser les écarts à l'idéalité dans la phase liquide.

### 1-Modèle de Wilson

Le modèle proposé par Wilson En 1964 est fondé conjointement sur la théorie des compositions locales et sur la théorie de Flory qui définit un terme énergétique combinatoire dû à l'entropie d'excès à condition de remplacer la fraction volumique par la fraction volumique locale[2, 5].

L'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs d'une solution binaire sur la base des considérations moléculaires:

$$G^E = -RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \left( \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right) \quad (\text{II.42})$$

Les coefficients d'activité s'expriment par la relation:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} x_j \right) - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^n \Lambda_{kj} x_j} \quad (\text{II.43})$$

Avec :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \text{Exp} \left( -\frac{A_{ij}}{RT} \right) \quad (\text{II.44})$$

$$A_{ij} = \lambda_{ij} - \lambda_{ii} \quad (\text{II.45})$$

Pour un mélange binaire les équations ci-dessus deviennent:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (\text{II.46})$$

Les coefficients d'activité dérivés de cette équation sont :

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} \right] \quad (\text{II.47})$$

Et

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left[ \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} \right] \quad (\text{II.48})$$

Avec:

$$\ln\gamma_1^\infty = -\ln\Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \text{ et } \ln\gamma_2^\infty = -\ln\Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \quad (\text{II.49})$$

Tel que:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \text{Exp}\left(-\frac{A_{12}}{RT}\right); \Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \text{Exp}\left(-\frac{A_{21}}{RT}\right) \quad (\text{II.50})$$

Et:

$$A_{12} = \lambda_{12} - \lambda_{11}; A_{21} = \lambda_{21} - \lambda_{22} \quad (\text{II.51})$$

Où:

$V_1$  et  $V_2$  : sont les volumes molaires des composés 1 et 2 en [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$A_{12}$  et  $A_{21}$  : sont les paramètres d'énergie d'interaction en [ $\text{Cal/mol}$ ].

$\lambda_{12}$ ,  $\lambda_{21}$ ,  $\lambda_{11}$  et  $\lambda_{22}$  : sont les paramètres d'énergie d'interaction croisée.

Les coefficients d'activité  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  sont des paramètres ajustables à partir des données expérimentales.

L'équation de Wilson se montre très efficace dans le cas des solutions polaires dans des solvants non polaires. Néanmoins le modèle de Wilson n'est pas applicable dans le cas où les coefficients d'activité présentent des extremums.

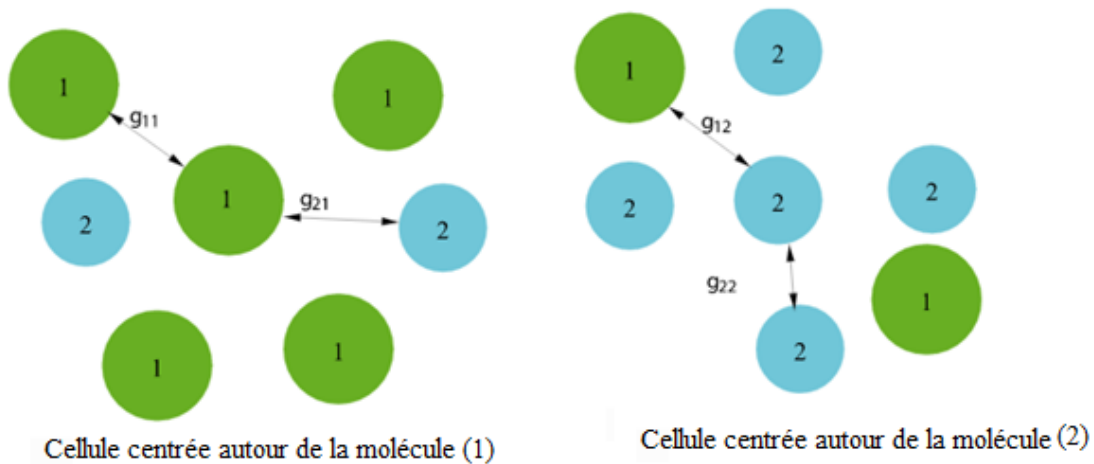
Aussi, l'équation de Wilson n'est applicable que pour les systèmes liquides qui sont complètement miscibles ou bien pour les régions limitées des systèmes partiellement

miscibles où une seule phase liquide est présente. L'équation de Wilson ne peut jamais représenter la démixtion liquide, aussi l'équation de Wilson ne peut pas représenter l'équilibre liquide - liquide (ELL).

**2-Le Modèle NRTL**

Le modèle NRTL Acronyme de (Non RandomTwoLiquids) a été proposé par Renon et Prauznitz en 1968 et repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales [2].

Ce modèle thermodynamique repose sur deux concepts importants : le concept de composition locale et de dispersion non aléatoire qui assimile le mélange à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants du mélange tel que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire en fonction des interactions moléculaires et de ce fait introduit le concept des fractions molaires locales.



**Figure II.4** : Concept de la composition locale

Dans le cas du modèle NRTL l'expression de l'énergie libre de Gibbs est:

$$G^E = \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{G_{ji}}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^n x_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{G_{ki}}{RT}\right)} \quad (II.52)$$

Les coefficients d'activité s'expriment par la relation:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{j=1}^n G_{ji} x_j} + \sum_{j=1}^n \frac{G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n G_{kj} \tau_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (II.53)$$

Où:

$$\tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT}, G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad C_{ii} = 0 \quad (\text{II.54})$$

Dans le cas de NRTL pour un mélange binaire les équations ci-dessus se réduisent à :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (\text{II.55})$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (\text{II.56})$$

Et

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (\text{II.57})$$

Les coefficients d'activité du modèle NRTL sont calculés dans les conditions de dilution infinie, données par les équations suivantes:

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad (\text{II.58})$$

Et

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (\text{II.59})$$

Avec ;

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \text{et} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (\text{II.60})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12}) \quad \text{et} \quad G_{21} = \exp(-\alpha \tau_{21}) \quad (\text{II.61})$$

Dans le modèle NRTL les paramètres à ajuster sont:  $g_{12}, g_{21}$  et  $\alpha$  et sont indépendant de la température.

Les coefficients  $g_{12}$  et  $g_{21}$  sont des paramètres d'énergie caractéristiques de l'interaction des molécules i-j.

$\alpha$  : est le paramètre de dispersion non aléatoire de la solution, sa valeur est comprise entre 0,20 et 0,47.

Si  $\alpha = 0$ , la solution est complètement aléatoire et le modèle NRTL se réduit au modèle de Margules à deux paramètres.

Elle est souvent égale à 0,20 pour les équilibres liquide-liquide et 0.30 pour les équilibres liquide-vapeur.

Le modèle NRTL est surtout utilisable pour les équilibres liquide-liquide des mélanges partiellement miscibles (composé organique l'eau) et essentiellement les mélanges fortement non-idéaux. Pour les mélanges modérément non-idéaux le modèle s'avère comparable aux modèles simples de Van Laar ou Margules.

Le modèle NRTL est utilisable pour des mélanges partiellement miscibles (LLE). Il est excellent pour tous les systèmes fortement non idéaux ou dans des mélanges de solvants modérément non-idéaux et donnent des résultats comparables aux modèles de Van Laar ou Margules [27].

### 3- Le Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC acronyme de (UNIversalQUAsiCHEmical) se base essentiellement sur le concept de la composition locale. Il est utilisé essentiellement pour l'étude des équilibres liquide-liquide et liquide -vapeur.

L'équation UNIQUAC décompose l'énergie d'excès de Gibbs  $G^E$  en deux parties additives, un terme combinatoire  $G^E(\text{combinatoire})$  pour tenir compte des différences de taille et des formes moléculaires qui décrit la contribution entropique, et un terme résiduel  $G^E(\text{résiduelle})$  pour tenir compte des interactions moléculaires qui décrit la contribution enthalpique:

Tel que:

$$G^E = G^E(\text{combinatoire}) + G^E(\text{résiduel}) \quad (\text{II.62})$$

$$G^E(\text{combinatoire}) = RT \sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \left( \sum q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \right) \quad (\text{II.63})$$

$$G^E(\text{résiduelle}) = - \sum_{i=1}^n x_i q_i \ln \left[ \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right] \quad (\text{II.64})$$

et l'expression du coefficient d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatoire}) + \ln \gamma_i(\text{résiduelle}) \quad (\text{II.65})$$

$$\ln \gamma_i(\text{combinatoire}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (\text{II.66})$$

$$\ln \gamma_i(\text{résiduel}) = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II.67})$$

$$\text{Avec: } \tau_{ij} = \exp \left( -\frac{\Delta u_{ij}}{RT} \right) \quad (\text{II.68})$$

Pour un mélange binaire ces équations deviennent :

$$\frac{G^E(\text{combinatoire})}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right) \quad (\text{II.69})$$

$$\frac{G^E(\text{résiduel})}{RT} = x_1 q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - x_2 q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (\text{II.70})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q_1 \ln (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) \\ & + \theta_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})} - \frac{\tau_{12}}{(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.71})$$

Et,

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left( l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q_2 \ln (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \\ & + \theta_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})} - \frac{\tau_{21}}{(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})} \right) \end{aligned} \quad (\text{II.72})$$

Avec:

$$l_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad \text{Et} \quad l_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (\text{II.73})$$

Où :

z: est le nombre de coordination qui est égale à 10.

$\phi_1$  et  $\phi_2$ : sont les fractions de segment, tel que:

$$\phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}, \quad \phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \quad (\text{II.74})$$

$\theta_1$  et  $\theta_2$  : sont les fractions de surface; tel que:

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad \text{et} \quad \theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (\text{II.75})$$



Les paramètres  $r_1, r_2$  et  $q_1$  et  $q_2$  sont des paramètres de volume et des paramètres de surface respectivement des composants purs évalués à partir des paramètres de groupe de Van der Waals.

Pour un mélange binaire, les deux paramètres ajustables,  $\tau_{12}$  et  $\tau_{21}$  sont fonction des énergies caractéristiques  $\Delta u_{12}$  et  $\Delta u_{21}$  et traduisent les interactions entre les molécules 1 et 2 en solution, donnés par :

$$\ln \tau_{12} = \left( -\frac{\Delta u_{12}}{RT} \right) \text{ et } \ln \tau_{21} = \left( -\frac{\Delta u_{21}}{RT} \right) \quad (\text{II.76})$$

Tel que:

$$\Delta u_{12} = u_{12} - u_{22} \text{ et } \Delta u_{21} = u_{21} - u_{11} \quad (\text{II.77})$$

Le modèle UNIQUAC est applicable pour les mélanges de composés polaires ou non polaires, une extension pour les solutions ioniques est proposé [2].

### II-2-3 Méthodes de contributions de groupes

Ces modèles sont fondés sur les interactions moléculaires qui existent entre les groupements d'une molécule. Cette méthode a apporté une simplification considérable, puisque le nombre des groupements est nettement inférieur aux nombres de composés chimiques. Par exemple pour les alcanes il suffit de connaître les interactions entre les groupements  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}_2$  et  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  [1, 2, 31].

Comme toute méthode prédictive, elle présente certains inconvénients. en particulier, chaque groupe devrait être défini non seulement par sa nature mais aussi par la nature de son environnement immédiat dans la molécule qui le porte<sup>[Vidal]</sup>. Ainsi un groupement  $\text{CH}_3\text{-CH}_3$  diffère du groupe  $\text{CH}_3\text{-C}_{ar}$ .

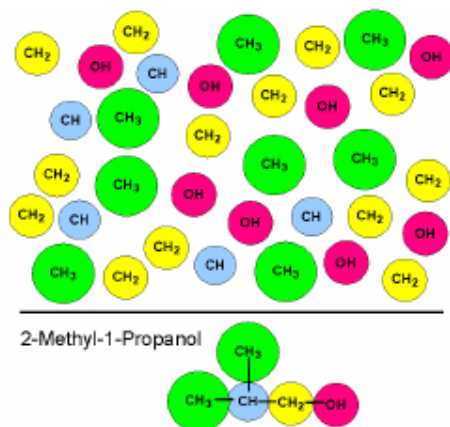


Figure II.5 : Illustration de la méthode de contribution de groupes

Plusieurs modèles existent, on se limite à présenter le modèle ASOG et UNIFAC.

### 1- Le modèle ASOG

Ce modèle introduit par Wilson (1962) et par Derr et Deal (1969) puis développé par Kojima et Tochigi et al (1981).

Dans ce modèle l'énergie libre d'excès et le coefficient d'activité sont la somme de deux contributions : une partie dite, combinatoire qui tient compte des différences de tailles et de formes des constituants du mélange, la seconde partie dite, résiduelle qui tient compte des interactions entre groupes.

$$G^E = G^E(\text{combinatoire}) + G^E(\text{résiduel}) \quad (\text{II.78})$$

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i(\text{combinatoire}) + \ln \gamma_i(\text{résiduelle}) \quad (\text{II.79})$$

### 2- Le Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC acronyme pour (UNIversalFunctionalActivity Coefficient) a été proposée par Fredenslund et al (1975) et découle directement du formalisme défini par Wilson et le modèle UNIQUAC [2].

Le terme combinatoire du coefficient d'activité se calcule à partir de l'expression de Stavermann-Guggenheim :

$$\ln \gamma_i(\text{combinatoire}) = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (\text{II.80})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.81})$$

## Chapitre II Modèles thermodynamiques de l'équilibre liquide-vapeur

Les paramètres  $r_i$  et  $q_i$  sont la somme des paramètres de volume et de surface de différents groupes constituant la molécule  $i$ .

$$r_i = \sum_k \nu_k^i R_k \quad (\text{II.82})$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^i Q_k \quad (\text{II.83})$$

Où

$\nu_k^i$  : Est le nombre de groupe de type  $k$  dans la molécule  $i$ .

$R_k$  et  $Q_k$  : sont les paramètres de volume et de la surface calculé à partir des groupes de volume et de surface de Van der Waals. Un exemple de certains paramètres est donné dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.1 : Exemple de base de données pour le calcul des paramètres  $r_i$  et  $q_i$**

Table H.I UNIFAC-VLE Subgroup Parameters <sup>†</sup>						
Main group	Subgroup	k	$R_k$	$Q_k$	Examples of molecules and their constituent groups	
1 "CH <sub>2</sub> "	CH <sub>3</sub>	1	0.9011	0.848	n-Butane:	2CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub>
	CH <sub>2</sub>	2	0.6744	0.540	Isobutane:	3CH <sub>3</sub> , 1CH
	CH	3	0.4469	0.228	2,2-Dimethyl	
	C	4	0.2195	0.000	propane:	4CH <sub>3</sub> , 1C
3 "ACH (AC = aromatic carbon)	ACH	10	0.5313	0.400	Benzene:	6ACH
4 "ACCH <sub>2</sub> "	ACCH <sub>3</sub>	12	1.2663	0.968	Toluene:	5ACH, 1ACCH <sub>3</sub>
	ACCH <sub>2</sub>	13	1.0396	0.660	Ethylbenzene:	1CH <sub>3</sub> , 5ACH, 1ACCH <sub>2</sub>
5 "OH	OH	15	1.0000	1.200	Ethanol:	1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1OH
7 "H <sub>2</sub> O"	H <sub>2</sub> O	17	0.9200	1.400	Water:	1H <sub>2</sub> O
9 "CH <sub>2</sub> CO"	CH <sub>3</sub> CO	19	1.6724	1.488	Acetone:	1CH <sub>3</sub> CO, 1CH <sub>3</sub>
	CH <sub>2</sub> CO	20	1.4457	1.180	3-Pentanone:	2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> CO, 1CH <sub>2</sub>
13 "CH <sub>2</sub> O"	CH <sub>3</sub> O	25	1.1450	1.088	Dimethyl ether:	1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>3</sub> O
	CH <sub>2</sub> O	26	0.9183	0.780	Diethyl ether:	2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> O
	CH-O	27	0.6908	0.468	Diisopropyl ether:	4CH <sub>3</sub> , 1CH, 1CH-O
15 "CNH"	CH <sub>3</sub> NH	32	1.4337	1.244	Dimethylamine:	1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>3</sub> NH
	CH <sub>2</sub> NH	33	1.2070	0.936	Diethylamine:	2CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>2</sub> NH
	CHNH	34	0.9795	0.624	Diisopropylamine:	4CH <sub>3</sub> , 1CH, 1CHNH
19 "CCN"	CH <sub>3</sub> CN	41	1.8701	1.724	Acetonitrile:	1CH <sub>3</sub> CN
	CH <sub>2</sub> CN	42	1.6434	1.416	Propionitrile:	1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> CN

<sup>†</sup>H. K. Hansen, P. Rasmussen, Aa. Fredenslund, M. Schiller, and J. Gmehling, *IEC Research*, vol. 30, pp. 2352-2355, 1991.

La contribution du coefficient d'activité dans sa partie résiduelle est donnée par la formule :

$$\ln y_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \quad (\text{II.84})$$

### II-3 Algorithmes de calcul

Comme il est bien connu en Génie chimique, il existe principalement deux méthodes pour le calcul des équilibres liquide-vapeur : A température constante (isotherme) où il est demandé de construire pour une certaine température deux diagrammes  $y_i=f(x_i)$  et  $P=f(x_i, y_i)$  et isobare où il est demandé de construire à une certaine pression, deux diagrammes  $y_i=f(x_i)$  et  $T=f(x_i, y_i)$ .

#### II-3 -1 Algorithme à pression constante

Les étapes à suivre pour aboutir à ces deux diagrammes sont :

- 1-Pour quelques points expérimentaux du mélange disponibles aux températures  $T_i$ , calculer  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ .
- 2- Calculer les pressions de vapeur saturantes des deux composés purs :  $P_1^{vsat}$  et  $P_2^{vsat}$ .
- 3- Pour chacun des points, calculer l'énergie d'excès molaire de Gibbs  $g_C^E$
- 4- choisir un modèle thermodynamique pour calculer  $g_M^E$ .
- 5- Ajustez les constantes de l'équation dans l'étape 4 en minimisant une fonction objet adéquate ( $g_M^E - g_C^E$ ) pour notre cas on a utilisé la méthode de la sécante.
- 6-Pour des valeurs arbitrairement sélectionnées : de  $x_1=0$  à  $x_1=1$ , calculer  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ ,  $y_1$  et  $P_{sys}$ .
- 7- Ajuster les pressions calculées dans l'étape 6 à la pression du système en utilisant une méthode numérique adéquate à notre système.

#### II-3-2 Algorithme de calcul à Température constante

Les étapes à suivre sont:

- 1- A la température  $T$  du système, calculer les pressions de vapeur saturantes des composants purs.

## Chapitre II Modèles thermodynamiques de l'équilibre liquide-vapeur

---

2- Calculer pour quelques points de données expérimentales, les coefficients d'activité ainsi que la pression et la composition dans la phase vapeur.

3- Calculer pour quelques points de données expérimentales, les coefficients d'activité selon un modèle thermodynamique choisi ainsi que la pression et la composition dans la phase vapeur.

4-Ajustez les constantes de l'équation dans l'étape 3 en minimisant une fonction objet adéquate  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Y_i^C - Y_i^M)^2$  ou bien  $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i^C - P_i^M)^2$ .

5- Sélectionnez un ensemble de valeurs arbitraires pour  $x_l$  dans l'intervalle  $[x_l = 0, x_l = 1]$ . et procéder aux calculs de  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ , les compositions dans la fraction vapeur et le profil des pressions .

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussion**

### III.1 Introduction

La partie essentielle de ce travail concerne la présentation des résultats et éventuellement leurs discussions cas par cas. Vu la nature des résultats, on a jugé bon de les subdiviser en deux parties :

Dans la première partie de ce chapitre on présente les résultats des calculs effectués par le programme élaboré au cours de ce travail en isobare. Les mélanges traités sont des binaires présentant tous des azéotropes. Ce travail consiste en la prédiction des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques ( Van Laar, Margules, Wilson, NRTL, UNIQUAC) ensuite à en déduire à l'équilibre les compositions liquide, vapeur ainsi que les températures de rosée et de bulles et ceci en utilisant uniquement la composition de l'azéotrope. Ces résultats sont comparés aux données expérimentales tirées de différents articles, ensuite on a jugé bon d'utiliser l'un des tests thermodynamiques qui utilise des indices de valeurs afin de confirmer ou infirmer l'exactitude des résultats obtenus. Dans notre travail on a utilisé le test thermodynamique de Van Ness [30].

Dans la deuxième partie de ce chapitre on présente les résultats des calculs effectués en isotherme, malheureusement vu la non disponibilité dans la littérature de la composition de l'azéotrope on a modifié le programme de calcul afin d'en tirer les paramètres thermodynamiques en utilisant les données expérimentales de la composition dans la phase liquide. Ensuite les compositions vapeur calculés ainsi que les pressions sont comparés aux compositions vapeur et pressions expérimentales et on finit l'évaluation des résultats par le test thermodynamique de Van Ness [30].

Dans l'étude des équilibres liquide - vapeur les diagrammes de phases est très important s'il ne serait l'essentiel du travail comme le témoigne les multitudes d'article parus dans ce domaine. De ce fait chaque binaire est accompagné des diagrammes T-x-y ou P-x-y selon les cas et un diagramme composition liquide-vapeur x-y.

A la fin de chaque partie on a ajouté une comparaison avec les résultats donnés par le logiciel ChemSep pour un seul binaire, le système Ethanol-Benzène en isobare et en isotherme.

### III.2 Données nécessaires au calcul des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques

Les mélanges binaires étudiés dans ce mémoire figurent dans le tableau (III-1) ainsi que les données nécessaires à l'exécution du programme de calcul : à savoir les données de l'azéotrope, la température de l'azéotrope et la pression du système [7, 6,32].

Ainsi que les paramètres de l'équation d'Antoine [7, 32] pour le calcul des pressions de vapeur saturées pour les composés purs qui figurent dans le tableau (III-2).

Pour tous les calculs on a utilisé la formule disponible dans la littérature suivante :

$$\text{Log}_{10} P = A - \frac{B}{(T + C)}, \quad \text{Tel que: } P : [\text{mmHg}], \quad T : [^{\circ}\text{C}]. \quad (\text{III.1})$$

Tableau III-1: Mélanges binaires étudiés [29]

Système	Température de l'azéotrope (°C)	Composition de l'azéotrope	Pression du système ( kPa )
Méthanol/Benzène	57.5	0.61	101.325
Méthanol/Toluène	63.5	0.865	101.325
Ethanol/Benzène	67.9	0.44	101.325
Butanol/Toluène	105.5	0.324	101.325
Propanol-1/Benzène	77.1	0.209	101.325
Propanol-1/Toluène	92.6	0.6	101.325
Propanol-2/Benzène	60.2	0.64	101.325

Tableau III-2 Les constantes de l'équation d'Antoine [5]

Composés	A	B	C
Méthanol	8.07247	1574.99	238.86
Ethanol	7.5867	1281.59	193.768
Propanol -1	7.7737	1518.16	213.076
Propanol -2	8.8782	2010.33	252.64
Benzène	7.0643	1296.93	229.96
Toluène	7.1362	1457.29	231.827

### III.3 Partie 1 : Système isobare

Dans cette partie, on présente en premier pour tous les binaires en isobare et en isotherme les données nécessaires à l'exécution de notre programme, ensuite on présente pour chaque binaire les paramètres thermodynamiques et leurs fonctions objets et enfin les diagrammes des phases et un récapitulatif du test thermodynamique pour chaque cas. A la fin de chaque binaire une discussion est présentée.



Pour le système isobare les résultats sont obtenus en se référant aux données expérimentales suivantes disponibles en bibliographie [6, 8 -25].

La fonction objet à minimiser est donnée par l'équation ci-dessous :

$$OBJ = (\gamma_{az,1} - \gamma_{az,1}^{opt})^2 + (\gamma_{az,2} - \gamma_{az,2}^{opt})^2 \quad (III.2)$$

Les données d'équilibre des mélanges binaires étudiés dans cette partie ont été sélectionnés avec soin et sont de bonne qualité [6, 8 -25].

### III.3.1 Paramètres d'interaction et Fonctions objets

#### 1- Système Méthanol-Benzène

Dans les tableaux (III-3) et (III-4) les résultats de l'exécution du programme sont présentés pour le système Méthanol-Benzène:

Tableau III-3 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	2.0746	1.9003			7.58E-8
Margules	2.0683	1.8963			2.27E-8
Wilson	0.1262	0.3043			3.23E-5
NRTL			3822.36	1373.44	4.77E-9

Tableau III-4 Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Méthanol	Benzène	OBJ
r	2.3544	4.3730	5.00E-5
q	2.2259	3.2074	
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (Cal/mol)	-97.5635		
g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (Cal/mol)	698.6179		

#### 2- Système Méthanol-Toluène

Dans les tableaux (III-5) et (III-6) les résultats de l'exécution du programme sont présentés pour le système Méthanol-Toluène:

Tableau III-5 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	2.0278	2.1114			3.34E-6
Margules	2.0059	2.1186			2.08E-6
Wilson	0.0251	0.3003			9.65E-7
NRTL			2005.22	3245.22	8.64E-7

Tableau III-6 Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Méthanol	Toluène	OBJ
r	2.3098	4.0578	9.81E-7
q	1.7149	1.7991	
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (cal/mol)	-97.5783		
g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (cal/mol)	698.6150		

### 3- Système Ethanol-Benzène

Dans les tableaux (III-7) et (III-8) les résultats de l'exécution du programme sont présentés pour le système Ethanol-Benzène :

Tableau III-7 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction thermodynamique				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	2.0108	1.3947			4.87E-7
Margules	1.9534	1.3346			4.62E-7
Wilson	0.1653	0.5055			2.95E-10
NRTL			3164.28	748.69	1.51E-7

Tableau III-8 Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Ethanol	Benzène	OBJ
r	3.0251	3.9724	1.71E-7
q	2.3298	2.8115	
G <sub>12</sub> -G <sub>22</sub> (Cal/mol)	-97.5692		
G <sub>21</sub> -G <sub>11</sub> (Cal/mol)	698.6186		

### 4-Système Propanol-1 Benzène

Dans les tableaux (III-9) et (III-10) les résultats de l'exécution du programme sont présentés pour le système Propanol-1 Benzène :

Tableau III-9 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction thermodynamique				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	1.6334	0.9666			3.41E-7
Margules	1.6125	0.7394			6.45E-10
Wilson	0.2457	0.7260			1.02E-9
NRTL	0.9038	0.0197	2701.75	117.95	3.47E-12

Tableau III-10 Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Propanol-1	Benzène	OBJ
r	3.2422	3.8048	6.83E-7
q	1.8061	1.7870	
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (Cal/mol)	-97.5802		
g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (Cal/mol)	698.6148		

### 5-Système Propanol-1 Toluène

Dans les tableaux (III-11) et (III-12) les résultats de l'exécution du programme sont présentés pour le système Propanol-1 Toluène :

Tableau III-11 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction thermodynamique				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	1.6719	1.1736			7.74E-8
Margules	1.6042	1.1512			1.08E-7
Wilson	0.2029	0.6654			2.10E-7
NRTL	0.9201	0.0913	2292.8	4434.82	1.10E-7

Tableau III-12 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Propanol-1	Toluène	OBJ
r	3.0750	3.9451	5.38E-7
q	1.8133	1.7634	
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (Cal/mol)	-97.5800		
g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (Cal/mol)	698.6145		

### 6-Système Propanol-2 Benzène

Dans le tableau (III-13) et le tableau (III-14) sont présentés les résultats de l'exécution du programme pour le système Propanol-2 Benzène :

Tableau III-13 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisés

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction thermodynamique				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	1.6323	1.1634			7.38E-15
Margules	1.6052	1.1105			5.68E-7
Wilson	0.2631	0.6023			7.80E-14
NRTL	1.6027	1.4190	4101.66	4783.24	218E-13

Tableau III-14 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Propanol-2	Benzène	OBJ
r	3.1102	4.4721	1.21E-7
q	1.6805	1.8458	
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (Cal/mol)	-97.5782		
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (cal/mol)	698.6138		

### 7-Système Butanol-1 Benzène

Dans les tableaux (III-15) et (III-16) sont présentés les résultats de l'exécution du programme pour le système Butanol-1 Benzène :

Tableau III-15 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction thermodynamique				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	1.2755	0.8317			1.88E-7
Margules	1.2470	0.7527			5.56E-9
Wilson	0.3209	0.8264			4.48E-8
NRTL			2473.45	147.90	5.45E-8

Tableau III-16 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Butanol-1	Benzène	OBJ
r	3.7542	3.4381	2.63E-12
q	1.1528	1.6193	
g <sub>12</sub> -g <sub>22</sub> (Cal/mol)	-97.5826		
g <sub>21</sub> -g <sub>11</sub> (Cal/mol)	698.6146		

Comme on le constate d'après les résultats montrés dans les tableaux III.15 à III.16 que la méthode utilisée de la programmation non linéaire (PNL) converge et le minimum de la fonction objet est atteint. Le problème rencontré était de bien choisir les valeurs initiales qui est d'ailleurs le point faible de la méthode.

### III.3.2 Diagrammes des phases et tests thermodynamiques

Dans cette deuxième partie on présente les compositions en phase vapeur calculées avec les modèles thermodynamiques cités dans la première partie sous forme de diagrammes en comparaison avec les données expérimentales.

Afin d'évaluer la qualité des fractions molaires en phase vapeur obtenues par les modèles thermodynamiques utilisés dans ce travail, on a effectué un calcul des déviations moyennes (RMS) avec la méthode de Van Ness[30]. Le test de cohérence thermodynamique de Van Ness utilise une échelle de 1 à 10, qui classe les données sur un indice de cohérence basé sur la valeur quadratique moyenne de  $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$ . Ainsi les données dont le RMS est inférieur à 0.025 sont de la plus haute qualité qu'on lui attribue l'indice 1. Les données dont le RMS est supérieur à 0.225 sont de la moins bonne qualité qu'on lui attribue l'indice 10. Chaque 0.025 supplémentaire augmentent l'indice de cohérence de 1. Le tableau III.15 donne les valeurs des RMS et leurs échelles respectives [30].

Tableau III.17 : Indice de consistance pour les données VLE [30].

Indice	RMS
1	$> 0 \leq 0.025$
2	$> 0.025 \leq 0.050$
3	$> 0.050 \leq 0.075$
4	$> 0.075 \leq 0.100$
5	$> 0.100 \leq 0.125$
6	$> 0.125 \leq 0.150$
7	$> 0.150 \leq 0.175$
8	$> 0.175 \leq 0.200$
9	$> 0.200 \leq 0.225$
10	$> 0.225$

#### 1- Système Méthanol-Benzène

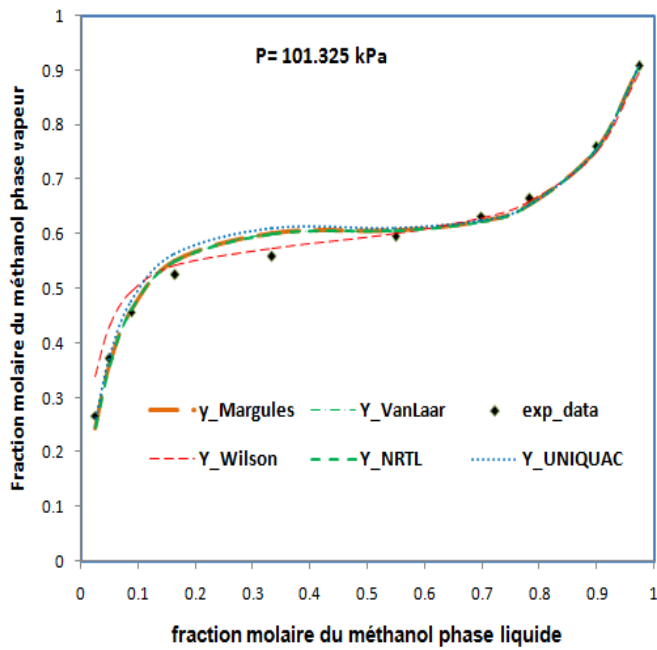


Figure III.1 : Diagramme d'équilibre x-y

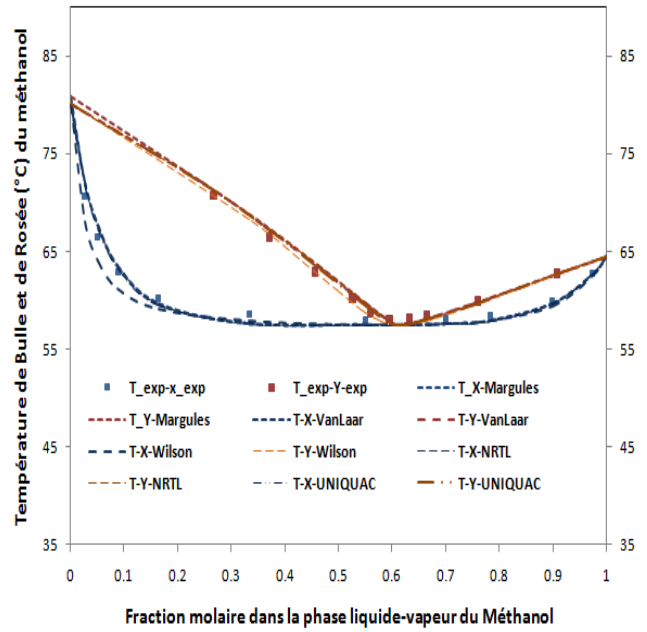


Figure III.2 : Diagramme T-x-y

III.18 : Valeurs RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.08	0.08	0.16	0.07	0.075
Indice	4	4	7	3	3

La plus grande valeur quadratique moyenne dans le système Méthanol-Benzène est observée dans le cas du modèle de Wilson qui est 0,16 et cela se traduit par un indice de cohérence qui est égale à 7 tandis que dans le cas des modèles de Van Laar et Margules on observe qu'ils ont le même indice de cohérence qui est égale à 4 correspondant à un RMS égale à 0.08 ceci est justifiable puisqu'il s'agit d'un mélange modérément non idéal. Les modèle UNIQUAC et NRTL semblent être les plus adaptées à la représentation de ce binaire avec un indice égale à 3 et un RMS égale à 0.075 et 0.07.

2-Système Méthanol-Toluène

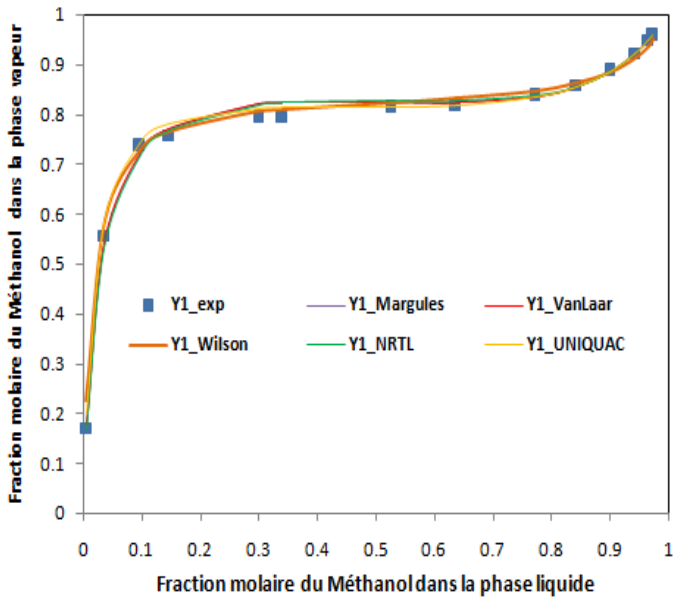


Figure III.3 : Diagramme d'équilibre x-y

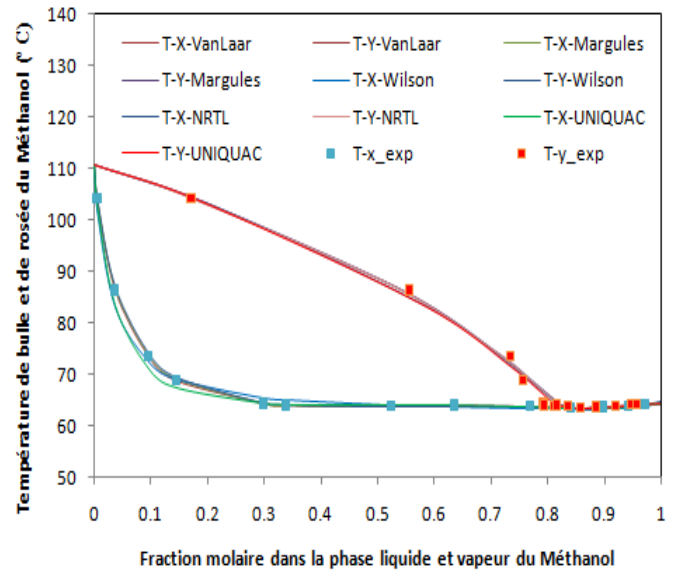


Figure III.4 : Diagramme T-x-y

Tableau III.19 : Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.08	0.08	0.14	0.1	0.08
Indice	4	4	6	4	4

D'après le tableau III.19 on remarque que la valeur quadratique moyenne pour les modèles de Margules, Van Laar, NRTL et UNIQUAC se trouve dans une fourchette de « 0.08 à 0.1 » par conséquent ont le même indice de cohérence qui est égale à 4 ceci est justifiable puisqu'il s'agit d'un mélange modérément non idéal, sauf pour le modèle de Wilson qui a la plus grande valeur de RMS égale à 6. Une information importance à préciser est que dans ce système au lieu d'utiliser la Température expérimentale comme dans tous les autres systèmes nous avons utilisé la température de modélisation fautive des données expérimentales.

3- Système Ethanol-Benzène

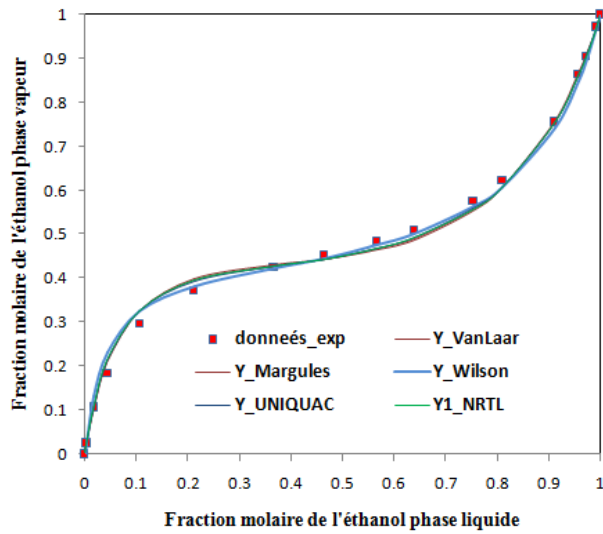


Figure III.5 : Diagramme d'équilibre x-y

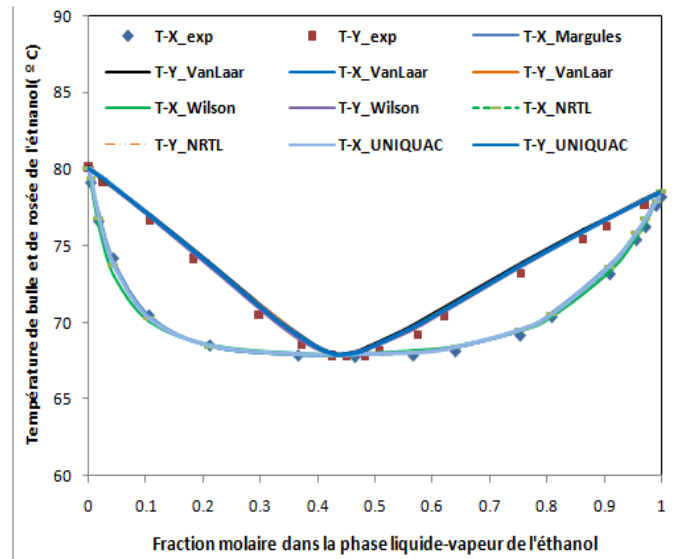


Figure III.6 : Diagramme T-x-y

Tableau III.20 : Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.100	0.10	0.145	0.102	0.113
Indice	4	4	6	5	5

Dans ce cas de figure les modèles de Margules, Van Laar, NRTL et enfin UNIQUAC peuvent être considérés comme étant de meilleure qualité car ils ont tous donner des RMS relativement bas par rapport au modèle de Wilson qui a un RMS égale à 0.145 et par conséquent un indice de cohérence égale à 6. Aussi dans ce cas les modèles de NRTL, Van Laar et Margules donnent le même RMS avec un écart de 0.002 pour le modèle NRTL.



4- Système Propanol-1 Benzène

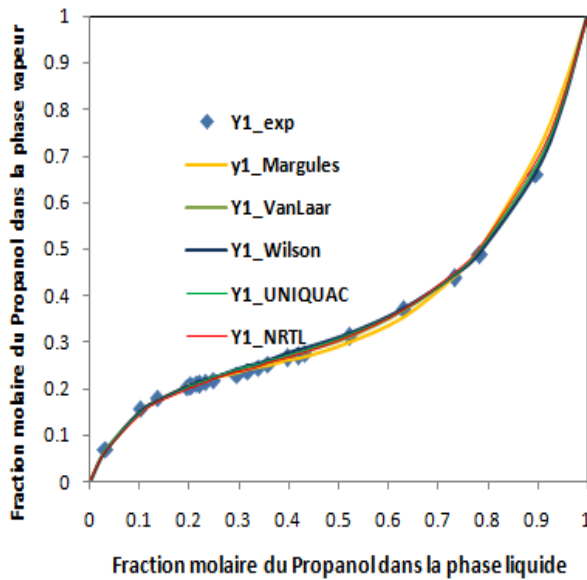


Figure III.7 : Diagramme d'équilibre x-y

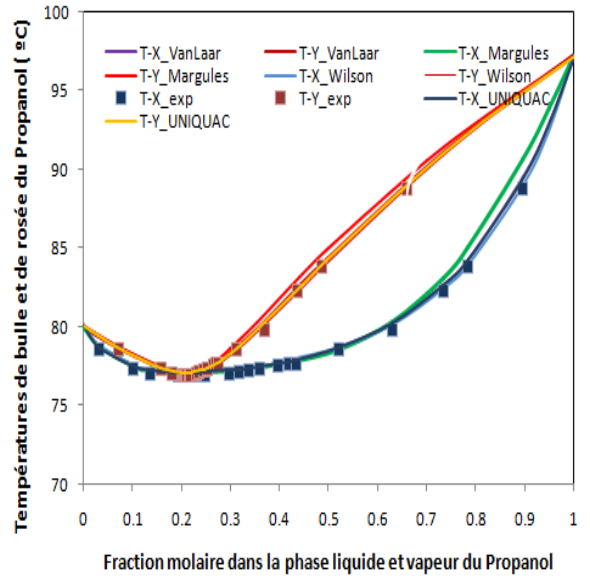


Figure III.8: Diagramme T-x-y

Tableau III.21 : Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.021	0.022	0.023	0.022	0.023
Indice	1	1	1	1	1

Les diagrammes III.7 et III.8 s'ajustent bien et ceci est confirmé par le tableau III.21 où on constate que tous les modèles thermodynamiques ont le même indice de cohérence qui est égale à 1. L'erreur quadratique moyenne varie d'un modèle à un autre de l'ordre de 0.001. Ce qui montre que la méthode développée dans ce mémoire est bien adaptée à ce binaire.

5- Système Propanol-1-Toluène

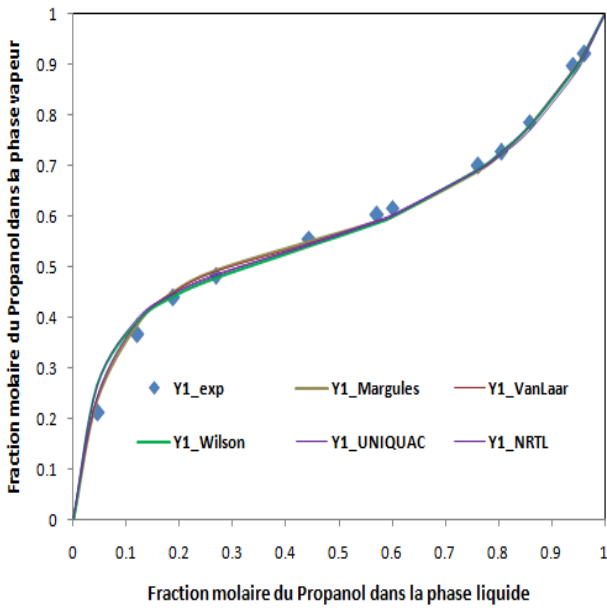


Figure III.9 : Diagramme d'équilibre x-y

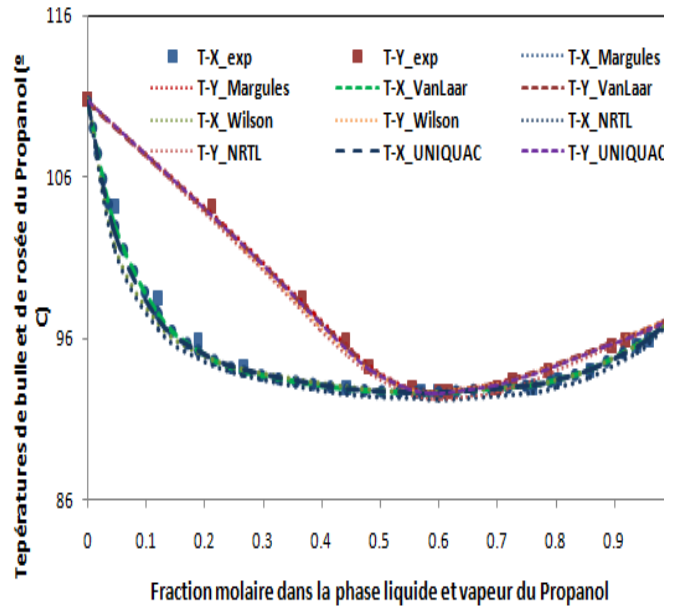


Figure III.10 : Diagramme T-x-y

Tableau III.22: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.09	0.08	0.107	0.084	0.08
Indice	4	4	5	4	4

Pour le système Propanol-1\_Toluene le modèle NRTL donne une valeur quadratique moyenne qui est 0.084 et converge vers les modèles de Van Laar et Margules. Le modèle de Wilson donne un RMS égale à 0,107. Le modèle UNIQUAC donne un résultat très proche de Van Laar, Margules et NRTL. Quoique les RMS sont relativement moyen les diagrammes d'équilibre III9 et le diagramme III10 suivent bien les données expérimentales.

6- Système Propanol-2-Benzène

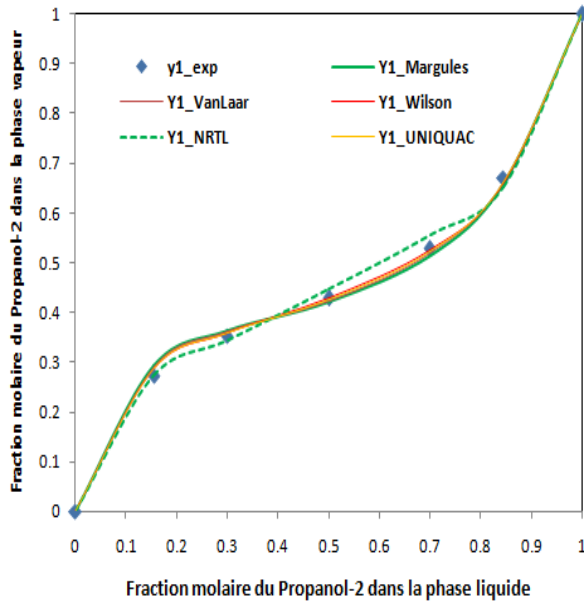


Figure III.11: Diagramme d'équilibre x-y

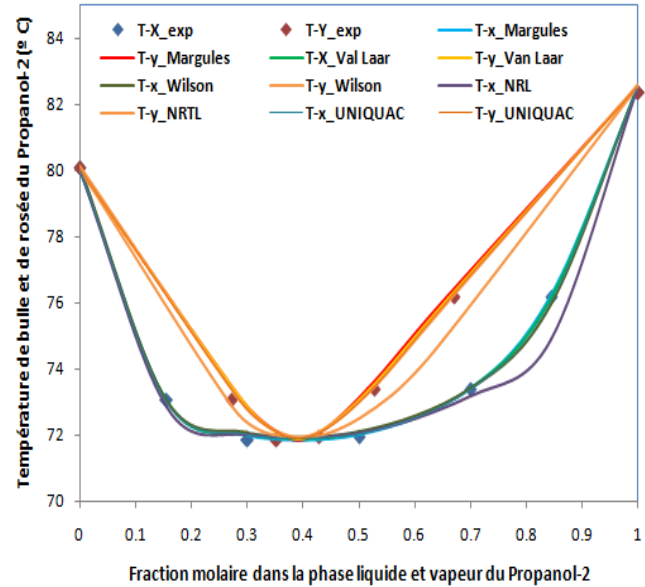


Figure III.12 : Diagramme T-x-y

Tableau III.23: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.058	0.05	0.044	0.051	0.045
Indice	3	2	2	3	2

D'après le diagramme III.11 seul la courbe d'équilibre tracé par le modèle NRTL dévie de deux points expérimentaux alors que les autres modèles ajustent bien les données expérimentales. La même remarque peut être dite pour le diagramme III.12.

D'après les résultats dans le tableau III.23, les modèles de Van Laar, Wilson et UNIQUAC ont l'indice égal à 2. Les modèles de Margules et NRTL ont l'indice 3, d'après les digrammes d'équilibre représentés dans les figures III.11 et III.12 un écart de 0.011 entre les deux modèles est suffisant pour que la courbe NRTL dévie notablement du modèle Margules.

7- Système Butanol-Toluène

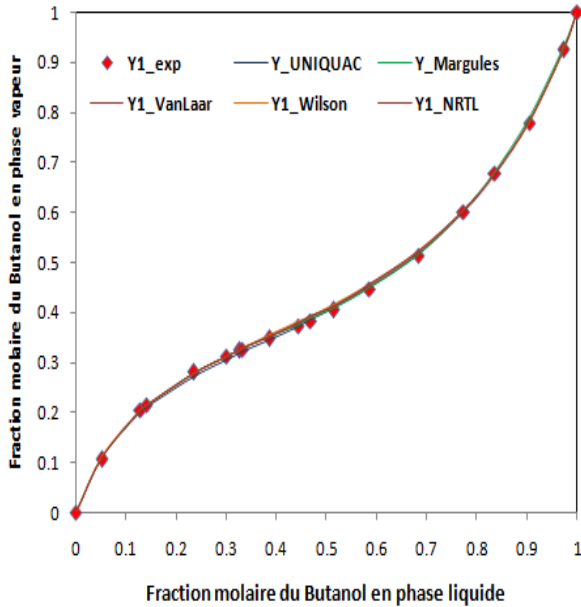


Figure III.13: Diagramme d'équilibre x-y

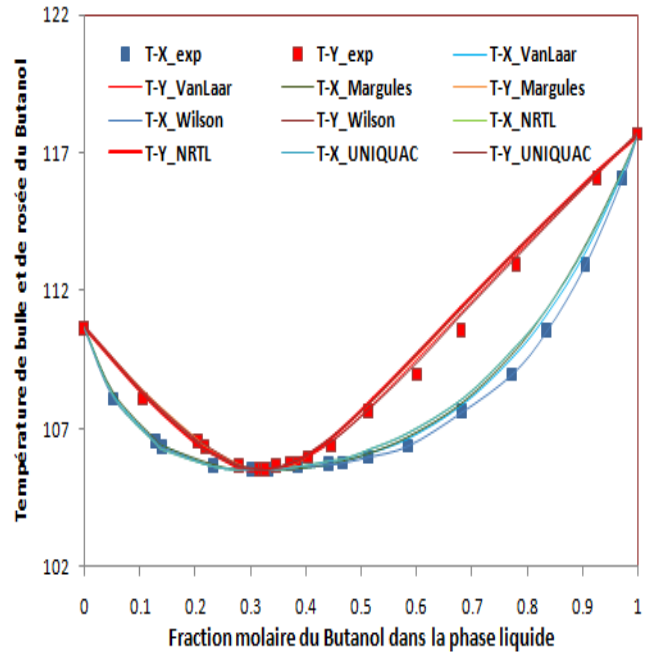


Figure III.14 : Diagramme T-x-y

Tableau III.24: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	VanLaar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.031	0.025	0.029	0.025	0.027
Indice	2	1	2	1	2

Les diagrammes III.13 et III.14 ajuste avec satisfaction les données expérimentales.

En ce qui concerne les valeurs recueillies dans le tableau III.24 on peut dire qu'il y'a une très bonne concordance entre les valeurs quadratique moyenne calculée au moyen des différents modèles car ils ont tous le même indice de cohérence qui est 2 sauf pour les modèles NRTL et Van Laar avec les plus petites valeurs quadratiques moyennes sont observé qui égale à 0,025.

On retient la même remarque pour les modèles de Margules, Van Laar et NRTL qui donnent le même résultat vu qu'il s'agit toujours d'un mélange modérément polaire.

Pour ce binaire la méthode développée dans ce travail s'avère très satisfaisante vu les résultats obtenus dans le tableau III.24.

### III.3 Comparaison avec le logiciel ChemSep

Le logiciel ChemSep acronyme de ChemicalSeparation est un logiciel destiné à la modélisation de la distillation et contient une banque de données thermodynamique nécessaire au déroulement de la simulation. Ce logiciel à but lucratif est téléchargeable à partir d'Internet. Nous avons jugé opportun de faire une comparaison de nos résultats avec les données expérimentales et les données fournies par le logiciel ChemSep qui figurent dans le tableau III.25 et ceci pour un seul binaire Ethanol-Benzène avec le modèle Margules[31].

Tableau III.25 : Comparaison avec le logiciel ChemSep pour le binaire Ethanol-Benzène

<b>T-exp/-T.Chemsep</b>	<b>y-exp/ -y.ChemSep</b>	<b>y-exp/-y.Margules</b>	<b>T-exp/-T.Margules</b>
0.04	0.000	0.000	0.035
4.461	0.101	0.024	0.172
6.546	0.123	0.028	0.090
7.03	0.091	0.027	0.040
6.659	0.024	0.006	0.121
6.528	0.015	0.008	0.142
6.558	0.049	0.020	0.233
6.516	0.082	0.021	0.261
6.0715	0.110	0.022	0.384
5.305	0.113	0.016	0.279
3.592	0.096	0.002	0.678
2.239	0.072	0.001	0.641
0.325	0.004	0.004	0.364
0.108	0.000	0.000	0.000

Comme il est évident les températures et les compositions phase vapeur fournies par le logiciel ChemSep sont largement différentes des températures et compositions expérimentales, ce qui n'est pas le cas pour notre méthode de calcul. On en conclut qu'il est primordial à chaque ingénieur effectuant une modélisation par des logiciels spécialisés dans le domaine du génie chimique de s'assurer en aval de son projet de la validité de la banque de données utilisée par ce dernier.

### III.4 Partie 2 : Systèmes isothermes

Pour les systèmes étudiés en isotherme et dû à la non disponibilité des données de l'azéotrope, nous avons procédé aux calculs des paramètres des modèles thermodynamiques en choisissant comme fonction objet, l'énergie d'excès de Gibbs tel que:

$$OBJ1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\left( \left( \frac{G^E}{RT} \right)_i^{model} - \left( \frac{G^E}{RT} \right)_i^{exp} \right)^2}{\left( \frac{G^E}{RT} \right)_i^{exp}} \right] \quad (III.3)$$

Et éventuellement les fonctions objets suivantes sont aussi calculés sans pour autant présentés leurs valeurs pour ne pas encombré la présentation.

$$OBJ2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\left( Y_i^{model} - Y_i^{exp} \right)^2}{Y_i^{exp}} \right] \quad (III.4)$$

$$OBJ3 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left[ \frac{\left( P_{tot}^{model} - P_{tot}^{exp} \right)^2}{P_{tot}^{exp}} \right] \quad (III.5)$$

Dans cette deuxième partie, on présente pour chaque binaire les paramètres thermodynamiques et leurs fonctions objets respectives et ensuite les diagrammes des phases et un récapitulatif du test thermodynamique pour chaque cas. Pour chaque binaire une discussion est présentée.

Les données d'équilibre des mélanges binaires étudiés dans cette partie ont été sélectionnés avec soin et sont de bonne qualité [6, 8 -25].

#### III.4.1 Paramètres d'interaction et Fonctions objets

##### 1- Système Méthanol-Benzène

Dans les tableaux (III.26) et (III.27) sont présentés les résultats de l'exécution du programme pour le système Méthanol-Benzène à la température 90 °C.

Tableau III.26 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction				OBJ
	A <sub>12</sub>	A <sub>21</sub>	g <sub>12</sub> - g <sub>22</sub> (J/mol)	g <sub>21</sub> - g <sub>11</sub> (J/mol)	
Van Laar	1.8702	1.6953			8.20E-4
Margules	1.8079	1.7831			3.31E-4
Wilson	0.2877	0.2947			3.92E-4

NRTL			2267.254	2239.115	2.56E-4
------	--	--	----------	----------	---------

Tableau III.27 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres Thermodynamiques	Méthanol	Benzène	OBJ
R	2.3922	4.5120	2.58E-4
Q	1.5646	1.8362	
$g_{12} - g_{22}$ (Cal/mol)	-97.5801		
$g_{21} - g_{11}$ (Cal/mol)	698.6127		

### 2- Système Ethanol-Benzène

Dans les tableaux (III.28) et (III.29) sont présentés les résultats de l'exécution du programme pour le système Ethanol-Benzène à la température 55 °C.

Tableau III.28 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction				OBJ
	$A_{12}$	$A_{21}$	$g_{12} - g_{22}$ (J/mol)	$g_{21} - g_{11}$ (J/mol)	
Van Laar	2.2781	1.4096			1.18E-2
Margules	2.1499	1.3574			5.04E-3
Wilson	0.1140	0.5172			7.4E-3
NRTL			3654.5003	9616.0089	6.90E-3

Tableau III.29 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Ethanol	Benzène	OBJ
r	2.6916	4.4823	5.28E-2
q	0.2435	0.0168	
$g_{12} - g_{22}$ (Cal/mol)	-97.5904		
$g_{21} - g_{11}$ (Cal/mol)	698.6340		

### 3- Système Ethanol-Toluène

Dans les tableaux (III.30) et (III.31) sont présentés les résultats de l'exécution du programme pour le système Ethanol-Toluène à la température 45 °C.

Tableau III.30 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction				OBJ
	$A_{12}$	$A_{21}$	$g_{12} - g_{22}$ (J/mol)	$g_{21} - g_{11}$ (J/mol)	
Van Laar	2.3896	1.5938			4.99E-2
Margules	2.3163	1.5657			1.65E-2
Wilson	0.1407	0.3986			4.0E-2
NRTL			1819.3619	1605.7316	2.98E-2

Tableau III.31 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Ethanol	Toluène	OBJ
r	1.4559	4.8335	2.78E-2
q	0.2119	0.0147	
$g_{21} - g_{11}$ (cal/mol)	-97.5960		
$g_{12} - g_{22}$ (cal/mol)	698.6182		

#### 4- Système Propanol -2 Benzène

Dans les tableaux (III.32) et (III.33) sont présentés les résultats de l'exécution du programme pour le système Propanol-2- Benzène à la température 70 °C.

Tableau III.32 : Paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques optimisées

Modèles Thermodynamiques	Paramètres d'interaction				OBJ
	$A_{12}$	$A_{21}$	$g_{12} - g_{22}$ (J/mol)	$g_{12} - g_{22}$ (J/mol)	
Van Laar	1.5959	1.2097			3.35E-3
Margules	1.5679	1.1902			3.90E-3
Wilson	0.2875	0.5655			9.49E-4
NRTL			2755.1308	1879.5534	1.83E-3

Tableau III.33 : Paramètres d'interaction du modèle UNIQUAC

Paramètres	Propanol-2	Benzène	OBJ
r	0.6033	0.1650	2.55E-2
q	0.0756	0.2380	
$g_{12} - g_{22}$ (cal/mol)	45.0025		
$g_{21} - g_{22}$ (cal/mol)	223.0035		

#### III.4.2 Diagrammes des phases et Tests Thermodynamiques

Dans cette partie on présente les compositions en phase vapeur calculées avec les modèles thermodynamiques cités dans la première partie sous forme de diagrammes en comparaison avec les données expérimentales avec leurs RMS et indices de cohérences thermodynamiques respectives. Une discussion est donnée à la fin de chaque binaire.

Pour rappel la racine des déviations moyennes (RMS) avec la méthode de Van Ness <sup>(réf)</sup> est utilisée. Le test de cohérence thermodynamique de Van Ness utilise une échelle de 1 à 10, qui classe les données sur un indice de cohérence basé sur la valeur quadratique moyenne de  $\delta \ln(\gamma_1/\gamma_2)$ . Ainsi les données dont le RMS est inférieur à 0.025 sont de la plus haute qualité qu'on lui attribue l'indice 1. Les données dont le RMS est supérieur à 0.225 sont de la moins



bonne qualité qu'on lui attribue l'indice 10. Chaque 0.025 supplémentaire augmentent l'indice de cohérence de 1.

Il est nécessaire de préciser que la modélisation est faite sur l'ensemble des données expérimentales et non plus sur une seule donnée comme c'est le cas dans la première partie.

1-Système Méthanol-Benzène

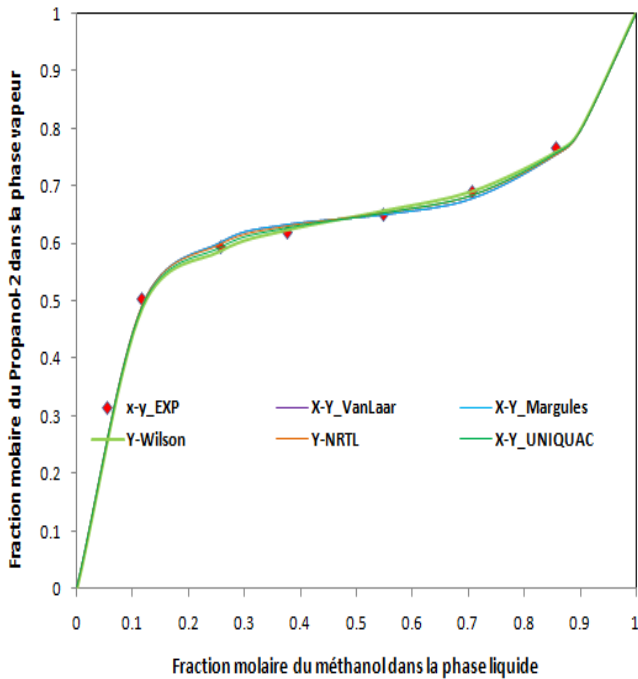


Figure III.15 : Diagramme d'équilibre x-y

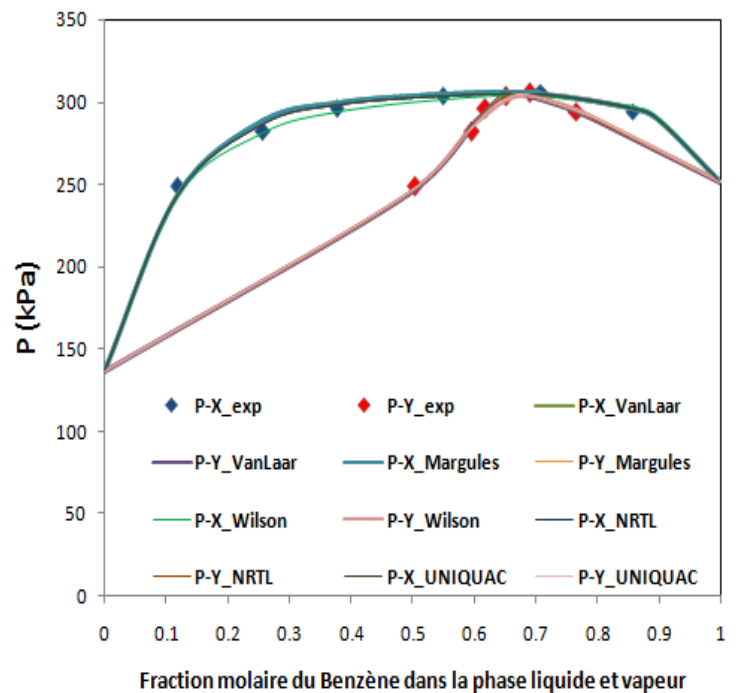


Figure III.16 : Diagramme P-x-y

Tableau III.34: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.05	0.04	0.03	0.04	0.03
Indice	2	2	2	2	2

Le système étudié en isotherme est à la température 90 °C. Dans ce système on remarque que les modèles de Margules, Wilson, UNIQUAC, Van Laar, et NRTL ont un RMS très proche entre 0,03 et 0,05 avec un indice de cohérence égale à 2 qui est de très bonne qualité. Aussi les diagrammes de phase III.15 et III.16 ajustent bien la courbe expérimentale ce qui nous

amène à conclure que la méthode de modélisation est bien fiable et les paramètres d'interaction sont bons.

2-Système Ethanol-Benzène

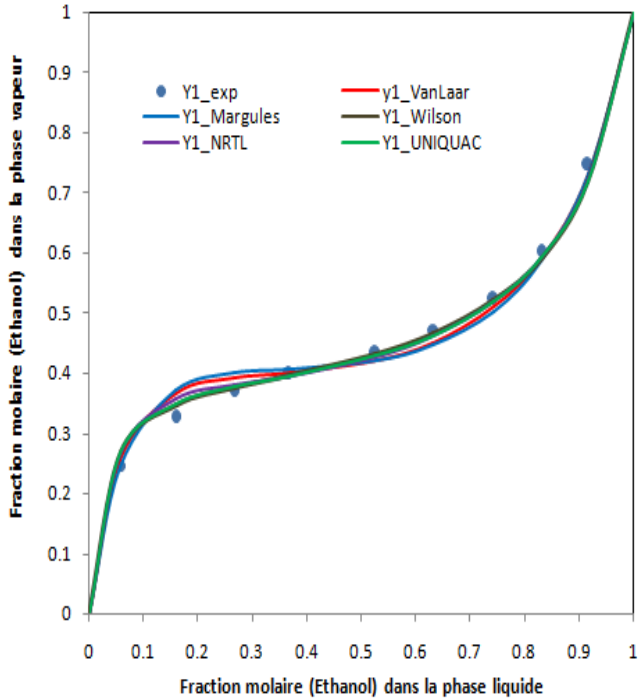


Figure III.17 : Diagramme d'équilibre x-y

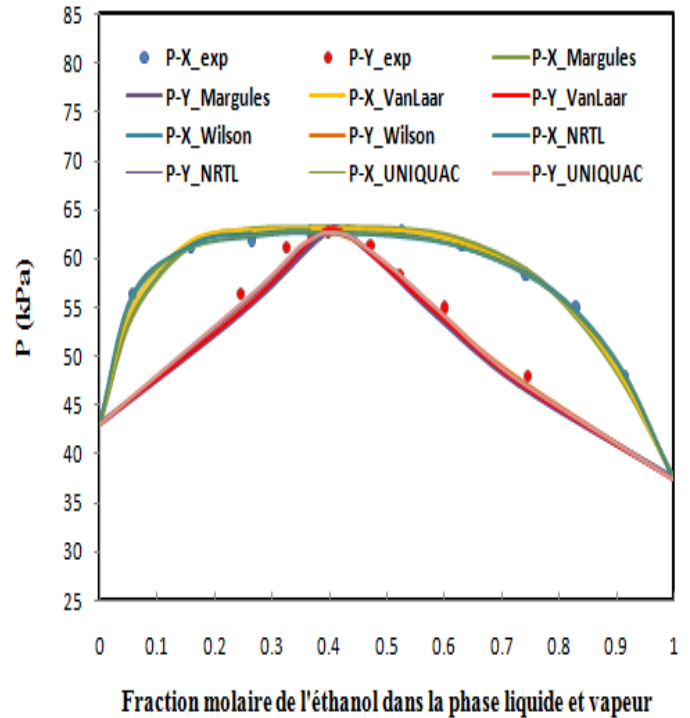


Figure III.18 : Diagramme P-x-y

Tableau III.35: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.10	0.09	0.07	0.077	0.04
Indice	5	4	3	4	2

Le système étudié en isotherme est à la température 55 °C. Dans ce cas le modèle UNIQUAC donne un RMS qui est 0.04 avec un indice de cohérence égale à 2 qui sont plus petite par rapport aux autres modèles. Le modèle de Wilson a un indice égal à 3. Pour les modèles de Van Laar et NRTL leurs valeurs quadratiques moyennes est du même ordre, par contre on constate une grande augmentation dans les cas du modèle de Margules. Quoique différents les indices sont de bonne qualité ce qui se traduit par un bon lissage des courbes d'équilibre avec la courbe expérimentale comme il est montré sur les diagrammes III-17 et III-18.

3-Système Ethanol-Toluène

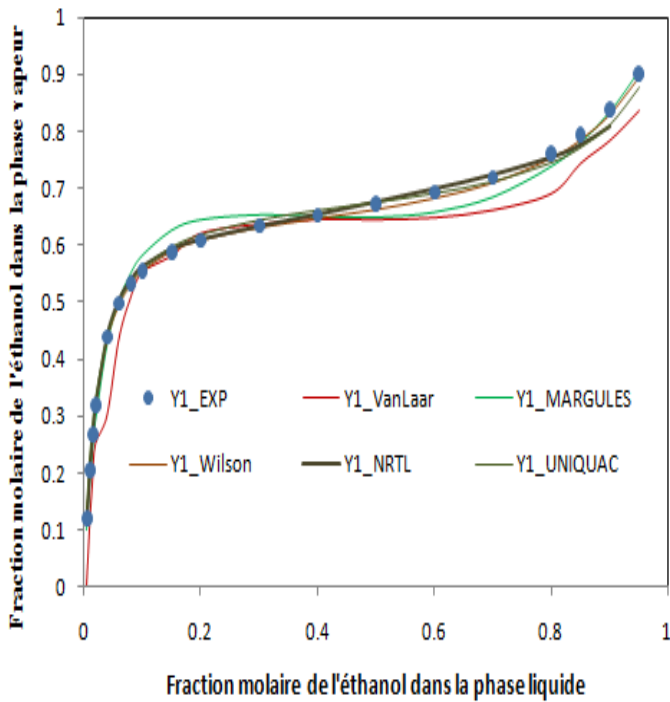


Figure III.19 : Diagramme d'équilibre x-y

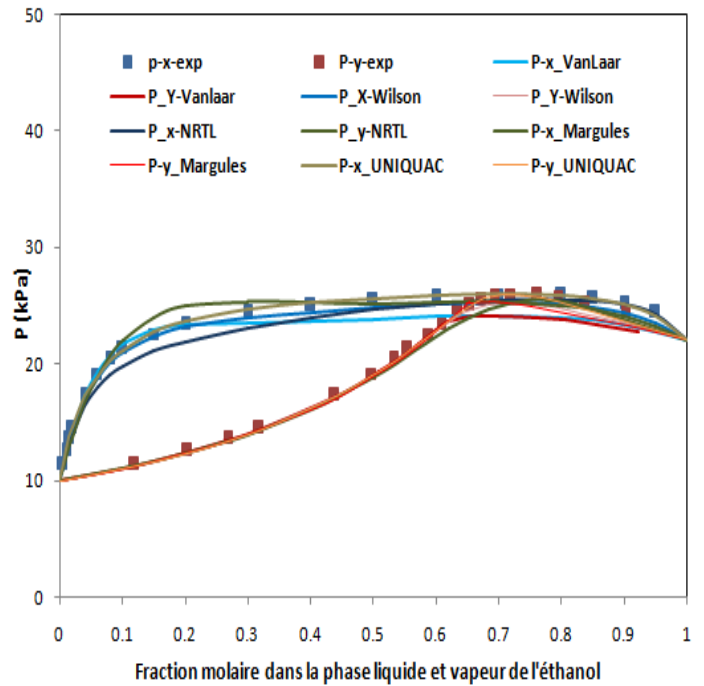


Figure III.20 : Diagramme P-x-y

Tableau III.36: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.142	0.104	0.029	0.043	0.012
Indice	6	5	2	2	1

Le système étudié en isotherme est à la température 45 °C. D'après le tableau III.36 on constate que le modèle UNIQUAC a un l'indice de cohérence la plus petite qui est 1 donc de très bonne qualité par rapport aux modèles Margules et Van Laar qui ont un indice de cohérence respectivement égale à 6 et 5 donc ce qui se traduit par une moins bonne qualité et par la divergence des courbes d'équilibre sur les diagrammes III.19 et III.20. Les paramètres des modèles de Wilson et NRTL ont un indice égal à 2 avec des RMS respectivement égales à 0.029 et 0.043. On constate aussi que sur les digrammes d'équilibre les courbes convergent vers la courbe expérimentale.

4-Système Propanol-2/Benzène

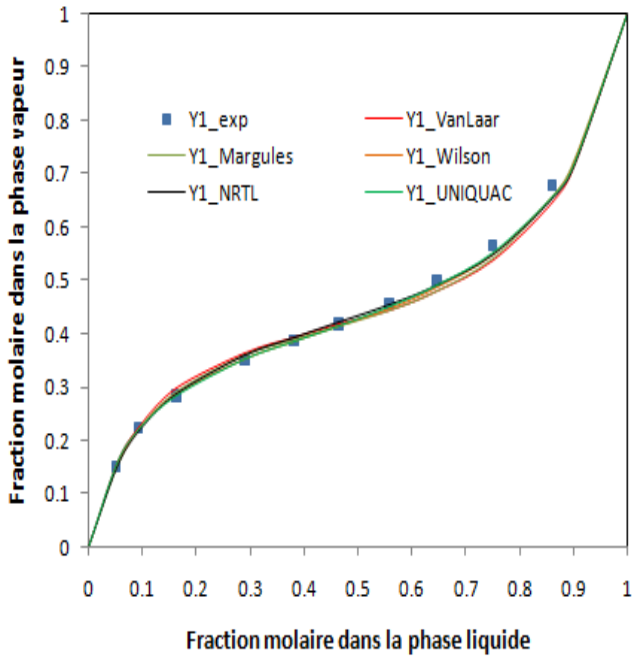


Figure III.21 : Diagramme d'équilibre x-y

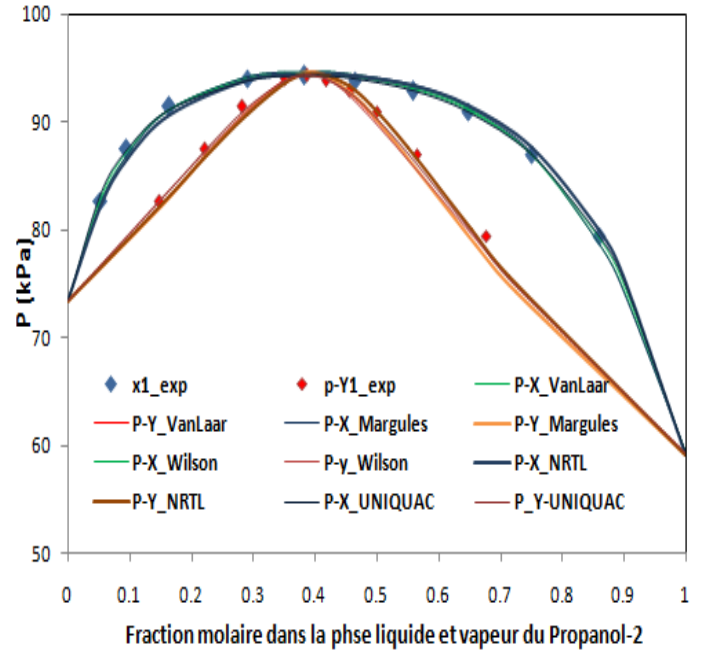


Figure III.22 : Diagramme P-x-y

Tableau III.37: Valeurs des RMS

Modèle Thermodynamique	Margules	Van Laar	Wilson	NRTL	UNIQUAC
RMS	0.05	0.05	0.02	0.05	0.05
Indice	3	3	1	3	3

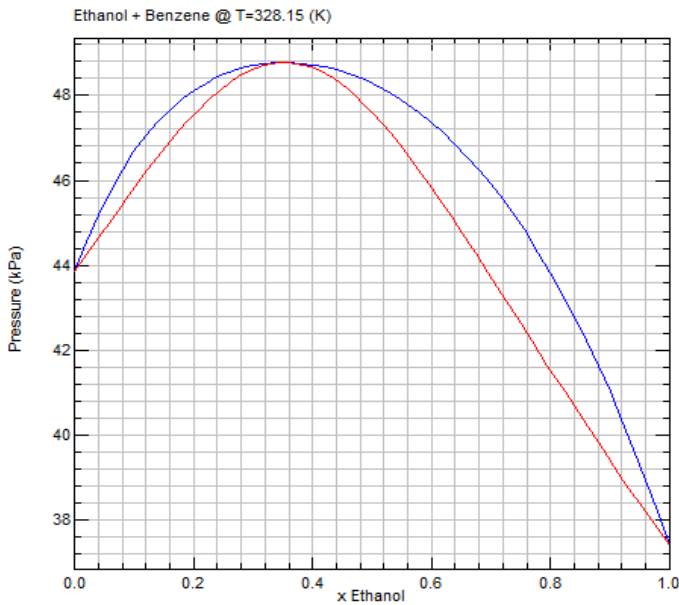
Le système étudié en isotherme est à la température 70 °C. On peut dire pour ce système que tous les modèles ont les mêmes valeurs quadratiques moyennes à l'exception du modèle de Wilson qui a le plus petit RMS et un indice de cohérence égale à 1 donc elle est de plus bonne qualité. Ce qui s'explique par la bonne cohérence des données expérimentales avec les différents paramètres des modèles thermodynamiques développés dans ce travail.

### III.4.3 Comparaison avec le logiciel ChemSep

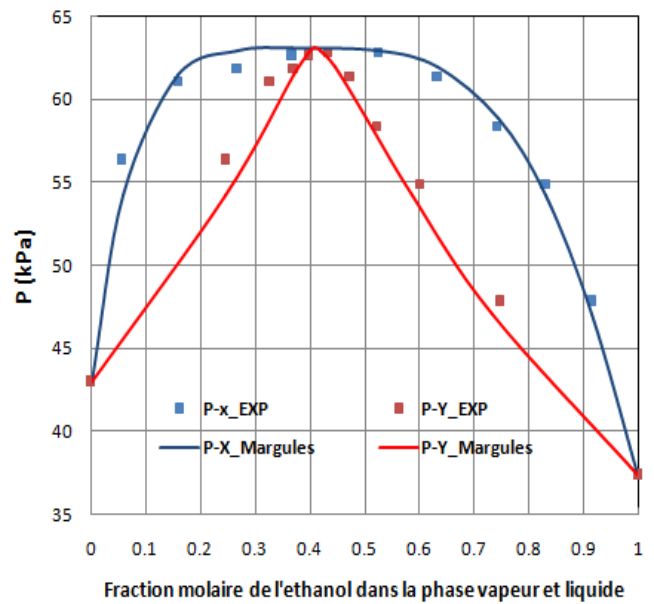
Comme dans la première partie on a jugé bon effectuer une comparaison avec les diagrammes donné par le logiciel ChemSep utilisant le modèle de Margules et notre étude en particulier pour le binaire Ethanol/Benzène en isotherme à la température 328.15 K que nous présentons dans les figures III.23 et III.24.

En scrutant les deux diagrammes on constate que dans le cas du premier digramme l'azéotrope se situe à  $x=0.34$  et que sa pression est égale à 48.77 kPa et que les pressions des corps purs sont respectivement pour l'éthanol et le benzène 37.40 kPa et 43.83 kPa.

Dans le deuxième digramme l'azéotrope se situe à  $x=0.4$  à une pression égale à 63.145 kPa et que les pressions des corps purs sont respectivement pour l'éthanol et le benzène 37.39 kPa et 42.99 kPa. On remarque aussi du diagramme III.24 que notre modèle est plus proche des données expérimentales que l'est le diagramme fournit par ChemSep.



III.23 : Diagramme T-x--y donné par la logiciel ChemSep  
Modèle Margules T=328.15 K



III.24 : Diagramme T-x-y expérimentales et Margules  
T=328.15 K.

# **Conclusion Générale**

### Conclusion Générale

Pour rappel ce mémoire est une contribution à l'étude fondamentale de l'équilibre vapeur-liquide utilisé principalement dans le procédé de distillation.

La condition thermodynamique d'équilibre pour chaque composé est l'égalité des fugacités dans la phase vapeur et la phase liquide. Les modèles thermodynamiques à coefficient d'activité ont été utilisés.

Deux systèmes ont été étudiés:

Un système isobare englobant 7 binaires, d'après les résultats obtenus la méthode utilisée de la programmation non linéaire (PNL) converge et le minimum de la fonction objet est atteint. Le problème rencontré était de bien choisir les valeurs initiales qui sont d'ailleurs le point faible de la méthode de Newton. La plus grande valeur quadratique moyenne a été enregistrée pour le système Méthanol-Benzène dans le cas du modèle de Wilson qui est 0,16 et cela se traduit par un indice de cohérence qui est égale à 7. Alors que le meilleur résultat a été obtenu pour le binaire Propanol-1/ Benzène avec un indice de cohérence égale à 1.

Le système isotherme englobant 4 binaires, pour tous ces binaires la méthode utilisée de la programmation non linéaire (PNL) converge et le minimum de la fonction objet est atteint. La plus grande valeur quadratique a été obtenue pour le binaire Ethanol/Toluène égale à 6. Le meilleur résultat a été obtenu pour le binaire Méthanol/Benzène et pour tous les modèles leurs RMS est égale à 2.

Malheureusement la comparaison avec le logiciel ChemSep pour un seul binaire Ethanol/Benzène et pour le modèle de Margules en isotherme et en isobare a donné des résultats non satisfaisants vu que l'écart est large.

## **Références Bibliographiques**



### Références Bibliographiques

- [1] Kevin D. Dahm and Donal P. Visco, Jr., Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics. Cengage Learning, Stamford, CT 06902, USA.
- [2] Jean. Vidal. Thermodynamique, Application au Génie chimique et à l'industrie pétrochimique : Edition Technip, France. (2010). 500P.
- [3] P. Oracz. G. kolasinska. And B. Janaszewski. Warsaw University. Warsaw, 1980).
- [4] Chebana Mehdi et Righi Khelifa, Etude des équilibres de phases, application : Calcul de l'équilibre liquide-vapeur, mémoire, Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, 2013/2014.
- [5] Perry's chemical engineers' handbook. Seven Edition.
- [6] Jang LK, Chang. YI (2017) Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium for a Non-Ideal Binary Mixture Based on the Azeotropic Condition. Chem. Eng. Process Tech 3(2): 1039.
- [7] The properties of Gases and Liquids, R.C. Reid, J. M. Prauznitz, B. E. Poling, McGraw-Hill Ed. Fourth Edition.
- [8] J. Zielkiewicz, P. Oracz, and S. Warycha, Fluid Phase Equilibria. 58, 191 (1990).
- [9] I. Brown and F. Smith, Aust . J. Chem. 7. 264 (1954).
- [10] Q. Wang, G. Chen, and S. Han, RantiaeHwanxueXuebae. J. Fuel Chem. Technol.81, 2 (1990).
- [11] J.M. Rhodes, T.A. Griffin, M. J. Lazzaroni, V.R. Bhethanabotla, and S. W. Campbell Fluid Phase Equilib. 179. 217 (2001).
- [12] K. kurihara.M. Uchiyama, and K. Kojima, J. Chem. Eng. Data 42, 149 (1997).
- [13] S. J. Fu. and B. C. Y. Lu, J. Appl. Chem. 16.324 (1996).
- [14] T. Hiaki, K. Tochigi, and K. Kojima, Fluid Phase Equilibria . 26, 83 (1986).
- [15] P. Oracz and G. kolasinska, Fluid Phase Equilibria. 35, 253 (1987).
- [16] J. Lnenickova and I. Wichterle, Collect Czech. Chem. 42. 1907 (1977).
- [17] A. N. Gorbunov, M. P. Susarev, and I. M. Balashova, Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 41, 312 (1968).
- [18] R. S. Mann and L. W. Shemilt, J. Chem .Eng. Data 8, 189 (1963).

- [19] I. Brown, W. Fock, and F. Smith, *Aust. J. Chem*, 9, 364 (1956).
- [20] I. Nagata, T. Ohta, and Y. Uchiyama, *J. Chem. Eng. Data* 18, 54 (1973).
- [21] Yuan K.S, Lu B.C-y, Deshpande A.K, Ho J.C.K: Part III. System Ethanol - Cyclohexane at Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 549-559.
- [22] C. B. Kretschmer, and R. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 1793 (1949).
- [23] H. C. Van Ness, C. A. Soczek, G. L. Peloquin, and R. L. Machado, *J. Chem. Eng. Data* 12, 217 (1967).
- [24] Brown I, Fock W, Smith F: Ethanol and isopropanol Systems. *Aust. J. Chem.* 9 (1956) 364-372.
- [25] *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)* ISSN: 2278-3075, Volume-8 Issue-12S2, October 2019.
- [26] H. Bouchemella, Etude par modélisation moléculaire des interactions dans le système supramoléculaire alpha-terpinéol/beta-cyclodextrine, 2020, thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945, Guelma.
- [27] Batiste Bouillot, cours, 'Introduction aux méthodes thermodynamiques pour le Génie des Procédés'. Version 2020-2021. Université Mines Saint-Etienne. PDF.
- [28] Stichlmair, J. et al, *Distillation Principles and Practice*, AICHE, inc. and John Wiley and Sons, 2021, 2nd. Edition.
- [29] Marian Goral et al. Recommended Vapor -Liquid Equilibrium Data. Part 3. Binary Alkanol-Aromatic Hydrocarbon Systems. *Journal of Physics and Chemical Reference Data*, 2004, DOI: 10.1063/1.1760761.
- [30] Hendrick C. Van Ness. Thermodynamics in the treatment of vapor/liquid equilibrium (VLE) data. *J. Pure and Appl. Chem.*, vol. 67, pp. 859-872, 1995.
- [31] <https://forums.futura-sciences.com/chimie/458248-chemsep.html>.

# **Annexes**

# Annexe 1

## Point de bulle

Soit un mélange, contenant C constituants, de compositions respectives  $z_i$ . Au point de bulle, le mélange est donc un liquide saturé en équilibre avec les premières bulles de vapeur. La composition du liquide est celle du mélange initial. En utilisant la volatilité et la propriété des fractions molaires, on trouve le critère caractérisant les conditions au point de bulle :

$$x_i = z_i \leftrightarrow y_i = K_i z_i \leftrightarrow \sum_1^C y_i = 1$$

$$\leftrightarrow \sum_1^C K_i z_i = 1$$

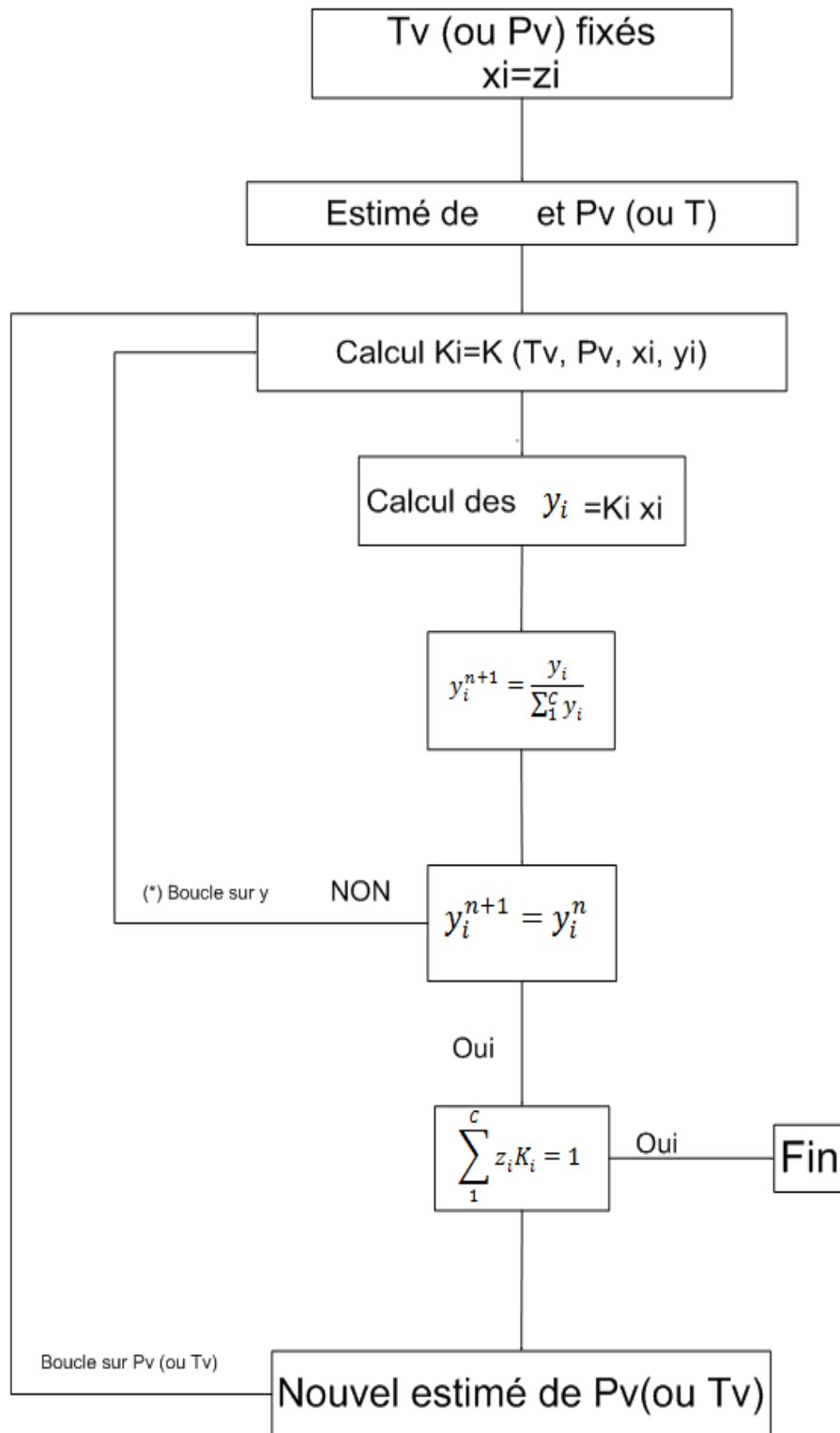
- a) Dans le cas où la température est connue, on détermine la pression sous laquelle les premières bulles de vapeur vont apparaître. Si les lois de Dalton et Raoult sont applicables, on obtient une relation très simple pour la pression au point de bulle :

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \leftrightarrow \sum_1^C \frac{P_i^{sat} z_i}{P} = 1$$

$$\leftrightarrow P_{Bulle} = \sum_1^C P_i^{sat} z_i$$

Dans le cas général où  $K_i = K_i(P_v, T_v, x_i, y_i)$  il faut trouver de façon itérative la valeur de  $P_v$  telle que le critère du point de bulle soit respecté.

- b) Dans le cas où la pression est connue, on détermine la température de bulle. La résolution nécessite une procédure itérative.



## Annexe 2

### Point de rosée

Soit le mélange, contenant C constituants, de compositions respectives  $Z_i$ . Au point de rosée, le mélange est donc une vapeur saturée en équilibre avec les premières gouttes de liquide. La composition de la vapeur est celle du mélange initial. Le critère caractérisant les conditions au point de rosée est :

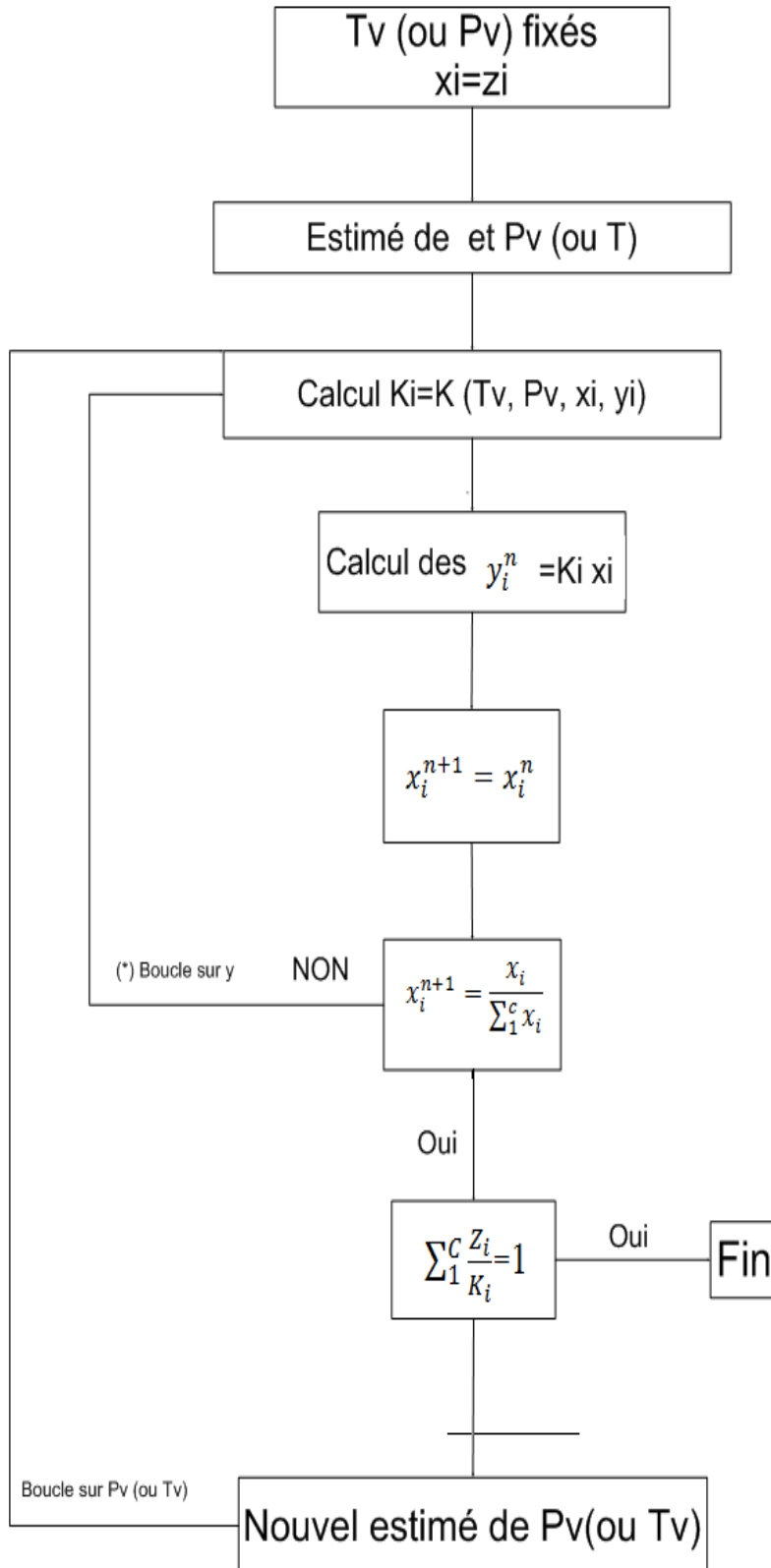
$$y_i = Z_i \quad \leftrightarrow \quad x_i = \frac{Z_i}{K_i} \quad \leftrightarrow \quad \sum_1^C x_i = 1 \quad \leftrightarrow \quad \sum_1^C \frac{Z_i}{K_i}$$

- a) Dans le cas où la température est connue, on détermine la pression sous laquelle les premières gouttes de liquide vont apparaître. Si les lois de Dalton et Raoult sont applicables, on obtient une relation très simple pour la pression au point de rosée

$$K_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad \leftrightarrow \quad \sum_1^C \left[ \frac{Z_i}{\frac{P_i^{sat}}{P}} \right] = 1 \quad \leftrightarrow \quad P_{Rosée} = \frac{1}{\sum_1^C \left[ \frac{Z_i}{P_i^{sat}} \right]}$$

Dans le cas général où  $K_i = f(T, P, x_i, y_i)$  il faut trouver de façon itérative la valeur de P telle que le critère du point de bulle soit respecté.

- b) Dans le cas où la pression est connue, on détermine la température de rosée. La résolution nécessite une procédure itérative.



## Résumé

Le calcul des équipements de séparation en génie des procédés dépendent de la disponibilité des données des équilibres de phases. La détermination expérimentale de ces données n'est pas toujours facile, d'où la nécessité de développer des modèles thermodynamique assez fiables.

Un grand nombre de travaux de recherches ont donné une grande variété de modèles thermodynamiques, d'où le problème de choix du modèle le plus adéquat pour un système donné. Par conséquent notre travail, vise la compréhension et la maîtrise des modèles les plus importants et les plus utilisés pour le calcul des équilibres de phases binaire liquide-vapeur présentant des azéotropes, en particulier à basses pressions comme les modèles à coefficients d'activité comme les modèles de Van Laar, Margules, NRTL et UNIQUAC .

### Mots clés :

Equilibre de phases, modèles thermodynamique- Van Laar- Margules- NRTL-UNIQUAC- Coefficients d'activité- Azéotrope- diagrammes d'équilibre isobare- diagrammes d'équilibre isotherme.