

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
Département de Génie Chimique

Mémoire

Présenté pour l'obtention du Diplôme de

MAGISTER

En Génie Chimique

Option : Génie Chimique

Par :

MADANI Leila

Thème

Equilibres liquide - vapeur des composés terpéniques
Application de la méthode UNIFAC modifiée de
Dortmund

Soutenu devant le jury :

Président :

M^r C. E. CHITOUR

Professeur ENP

Examineurs :

Mr EH. BENYOUCEF

Maître de conférences ENP

Mme S. BOUCHTAOUI

Chargé de cours ENP

Mr A. DAHMANI

Professeur USTHB

Rapporteur :

Mme R. DERRICHE

Maître de conférences ENP

Promotion : 2004-2005

ملخص

في إطار هذه الدراسة ، لهدف الرئيسي كان تطبيق طريقة ترموديناميكية تعتمد على طريقة مساهمة الزمر وهي الطريقة التنبئية أونيفاك . (UNIFAC Modifiée de Dortmund) لحساب التوازن ' سائل - بخار " على مجموعة من الخلائط الثنائية المتكونة من المركبات الترينية الموجودة في الزيوت الأساسية .
الختبر ا نوعان من الخلائط ، الأول يخص خليط ثنائي من مركبين تربيين و الآخر عبارة عن خليط ثنائي من مركب تربيني و مركب غير تربيني .

تطبيق عدة تقسيمات على هذه الخلائط سمح لنا باستخلاص بعض الاستنتاجات تخص مدى تطبيق هذه الطريقة لمساهمة الزمر ، و كذلك تخص العوامل التي تزيد من اختلال هذا النموذج ناحية هذا النوع من الخلائد .

المفاتيح :

توازن سائل - بخار ، طريقة أونيفاك ، مركب تربيني .

Résumé

Dans le cadre de cette étude, l'objectif principal est d'appliquer une méthode thermodynamique basée sur les méthodes de contribution de groupes qui est la méthode prédictive UNIFAC modifiée de Dortmund, pour la prédiction des équilibres liquide - vapeur des mélanges de composés terpéniques présents dans les huiles essentielles.

Deux types de mélanges ont été testés, le premier concernant les mélanges binaires de deux composés terpéniques et l'autre s'agit d'un composé terpénique + un composé non terpénique, l'application de différentes décompositions à ces deux types de mélanges nous a permis de tirer des conclusions concernant l'applicabilité de cette méthode de contribution de groupe, et sur les effets qui peuvent amplifier l'imperfection de ce modèle sur les classes de mélanges considérés.

Mots clés :

Equilibres liquide - vapeur, modèle UNIFAC modifié de Dortmund, systèmes terpéniques.

Abstract

In this study , the main aim is the application of a thermodynamic method based on the group contribution methods which is the modified UNIFAC method of Dortmund, in order to predict the vapor - liquid equilibrium of binary terpenic mixtures witch are present in the essential -oils.

Two types of mixtures were tested, the first one is a binary mixture of two terpenic compounds and the other is a binary mixture of one terpenic compound + non terpenic compound. The application of different decompositions on these two types of mixtures lets us to have some conclusions about the applicability of this group contribution method, and about the effects which can amplify the imperfection of this model for the considered mixtures.

Keywords:

Vapor -liquid equilibrium, modified UNIFAC method of Dortmund, terpenic mixtures.

AVANT PROPOS

Les travaux de recherche présentés dans ce mémoire ont été effectués au sein du département de génie chimique à l'école national polytechnique d'Alger (ENP). Le présent travail a été réalisé sous la direction de M^{me} R.DERRICHE, maître de conférences au département de génie chimique de l'ENP.

Qu'il me soit permis de lui exprimer vivement ma sincère reconnaissance d'avoir accepté de m'encadrer, cette faveur est le début de mon succès d'aujourd'hui, et pour le suivi de ce travail, ainsi que pour ses encouragements, ses précieux conseils, sa patience et sa disponibilité.

Je tiens à témoigner aussi ma reconnaissance à Monsieur DAHMANI Abdallah, professeur à la faculté de chimie de l'USTHB, de m'avoir apporté son aide précieuse et dont sa disponibilité à mon égard ne s'est jamais démentie, qu'il soit assuré de ma plus profonde gratitude.

C'est avec un grand plaisir que j'exprime mes vifs remerciements à l'adresse de Monsieur C.E.CHITOUR professeur à l'ENP d'être intéressé à ce travail et de m'avoir honoré d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements vont également à tous les membres de jury, de l'attention qu'ils ont bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de m'honorer par leur présence dans ce jury.

Je suis très heureuse d'exprimer ma gratitude à messieurs C.SI-MOUSSA, M.KREA et M.ABOUSSAOUUD enseignants au C.U.Y.F de Médéa pour leur aide appréciable.

Je ne saurai oublier d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur E.TOUBEL, ingénieur en informatique au C.U.Y.F Médéa, pour son immense aide, sa patience et sa disponibilité.

Je remercie dans une même pensée tous ceux qui ont su apporter leur contribution morale et matérielle afin de réaliser ce travail. Une attention particulière pour mes collègues de travail du C.U.Y.F de Médéa pour leur sympathie.

Que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

TABLE DES NOTATIONS

Lettres majuscules

A_{wk} :	Surface du groupe k donnée par BONDI.
A_i, B_i, C_i :	Constantes d'ANTOINE du composé i.
C_p^E :	Capacité calorifique d'excès.
$^{\circ}C$:	Degré Celsius
C :	Nombre d'espèces chimiques.
CMC :	Concentration micellaire critique.
F :	Degré de liberté d'un système.
G^E :	Enthalpie libre d'excès.
I :	Force ionique
K :	Degré kelvin
K_i :	Constante d'équilibre du composé i.
LLE :	Equilibre liquide-liquide.
M_i :	Poids moléculaire du composé i
M_n :	Masse molaire du solvant n.
$N_i^{(k)}$:	Nombre de moles du groupe k dans le constituant i.
N :	Nombre total de groupes.
P :	Pression totale.
P_i^{sat} :	Pression de vapeur saturée du composé i.
Q_k :	Paramètre de surface du groupe k.
R :	Constante des gaz parfaits.
R_k :	Paramètre de volume du groupe k.
S :	Entropie.
SLE :	Equilibre solide-liquide.
T :	Température.
T_i^{sat} :	Température de saturation du constituant i.
V :	Volume.
V_{wk} :	Volume de groupe k donné par BONDI.
V^E :	Volume d'excès.
X_k :	Fraction molaire du groupe k dans le mélange.

Lettres minuscules

a_{nm}, b_{nm}, c_{nm} :	Paramètres d'interaction entre groupes met n
atm :	Atmosphère
d_s :	Densité du mélange de solvants
e :	Erreur relative moyenne.
$exp.$:	Exposant
f_i :	Fugacité du constituant i.
f_i° :	Fugacité en état de référence du constituant i.
Δh_i^V :	Chaleur de vaporisation du constituant i.
$k_{i,j}$:	Paramètre binaire du modèle de solution de groupes.
\ln :	Logarithme népérien.

m_i :	Nombre de monomères formant le polymère.
\min :	Minimum.
n :	Nombre de constituant i .
n_i :	Nombre de moles du constituant i .
n_g :	Nombre de groupes.
p :	Nombre de phase.
q_i :	Surface relative de Van Der Waals.
r_L :	Volume relatif de Van Der Waals.
\bar{V}_i :	Volume molaire partiel du composé i .
v_i^l :	Volume molaire du liquide du composé i .
v_i^v :	Volume molaire de la vapeur du composé i .
v_i^{*L} :	Volume molaire du corps pur à l'état liquide.
x_i :	Fraction molaire du constituant i dans la phase liquide.
y_i :	Fraction molaire du constituant i dans la phase vapeur..
z :	Nombre de coordination.

Symboles grecs:

μ_i :	Potentiel chimique du constituant i .
ϕ_i :	Coefficient de fugacité du constituant i .
ϕ_i^{sat} :	Coefficient de fugacité du constituant i à la saturation.
ε :	Constante diélectrique.
$\varepsilon_{i,j}$:	Energie d'interaction entre les molécules i et j .
θ :	Fraction surfacique .
Φ_i :	Fraction volumique du constituant i .
δ_i :	Paramètre de solubilité du composé i .
δ_m :	Paramètre de solubilité moyen du mélange.
μ_i^E :	Enthalpie libre d'excès molaire partielle du constituant i .
Γ_k :	Coefficient d'activité de groupe k dans le mélange.
$\Gamma_{k,i}$:	Coefficient d'activité de groupe k dans le constituant i .
$\nu_{k,i}$:	Nombre de groupe k dans le constituant i .
ϕ_i :	Fraction volumique du constituant i .
$\Psi_{k,l}$:	Paramètre d'interaction des groupes.
ϕ :	Fraction du volume libre.
γ_i^{cal} :	Coefficient d'activité calculé du composé i .
γ_i^{exp} :	Coefficient d'activité expérimental du composé i .
γ_i :	Coefficient d'activité du constituant i .
γ_i^{fv} :	Coefficient d'activité du volume libre du constituant i .

LISTES DES TABLEAUX

- Tableau (III.1) : Statut actuel de la banque de données de Dortmund.
- Tableau (V.1) : Données expérimentales (T, x, y) du système binaire Toluène + 1.8 Cinéole à P=1atm.
- Tableau (V.2) : Données expérimentales (T, x, y) du système binaire cyclohexane + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (V.3) : Données expérimentales (T, x, y) du système binaire ethylbenzène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.1) : Constantes d'Antoine.
- Tableau (VI.2) : Températures d'ébullition des corps purs.
- Tableau (VI.3) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + limonène (1^{ère} décomposition).
- Tableau (VI.4) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).
- Tableau (VI.5) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).
- Tableau (VI.6) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la première décomposition au système α -pinène + limonène.
- Tableau (VI.7) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la première décomposition au système α -pinène + 1.8 cinéole.
- Tableau (VI.8) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la première décomposition au système limonène + 1.8 cinéole.
- Tableau (VI.9) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + limonène (2^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.10) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + 1.8 cinéole (2^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.11) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (2^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.12) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système

α -pinène + limonène à P=1atm.

Tableau (VI.13) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système

α -pinène + 1.8 cinéole à P=1atm.

Tableau (VI.14) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système

limonène + 1.8 cinéole à P=1atm.

Tableau (VI.15) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + 1.8 cinéole (3^{ème} décomposition).

Tableau (VI.16) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (3^{ème} décomposition).

Tableau (VI.17) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la troisième décomposition au système

α -pinène + 1.8 cinéole à P=1atm.

Tableau (VI.18) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la troisième décomposition au système

limonène + 1.8 cinéole à P=1atm.

Tableau (VI.19) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).

Tableau (VI.20) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).

Tableau (VI.21) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système

α -pinène + 1.8 cinéole.

Tableau (VI.22) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système

limonène + 1.8 cinéole.

Tableau (VI.23) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + 1.8 cinéole (5^{ème} décomposition).

Tableau (VI.24) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (5^{ème} décomposition).

Tableau (VI.25) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 5^{ème} décomposition au système

α -pinène + 1.8 cinéole à P=1atm.

- Tableau (VI.26) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 5^{ème} décomposition au système limonène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.27) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système α -pinène + 1.8 cinéole (6^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.28) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (6^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.29) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 6^{ème} décomposition au système α -pinène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.30) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 6^{ème} décomposition au système limonène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.31) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système toluène + 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).
- Tableau (VI.32) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système toluène + 1.8 cinéole (3^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.33) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système toluène + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.34) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 1^{ère} décomposition au système toluène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.35) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 3^{ème} décomposition au système toluène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.36) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système toluène + 1.8 cinéole à P=1atm.
- Tableau (VI.37) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système ethylbenzène + 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).
- Tableau (VI.38) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système ethylbenzène + 1.8 cinéole (2^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.39) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système ethylbenzène + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).

- Tableau (VI.40) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 1^{ère} décomposition au système ethylbenzène+ 1.8 cinéole à P=1 atm.
- Tableau (VI.41) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 2^{ème} décomposition au système ethylbenzène + 1.8 cinéole à P=1 atm.
- Tableau (VI.42) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système ethylbenzène + 1.8 cinéole à P=1 atm.
- Tableau (VI.43) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système cyclohexane+ 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).
- Tableau (VI.44) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système cyclohexane + 1.8 cinéole (2^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.45) : Nature et nombre de groupements constitutifs des deux composés du système cyclohexane + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).
- Tableau (VI.46) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 1^{ère} décomposition au système cyclohexane + 1.8 cinéole à P=1 atm.
- Tableau (VI.47) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 2^{ème} décomposition au système cyclohexane + 1.8 cinéole à P=1 atm.
- Tableau (VI.48) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système Cyclohexane + 1.8 cinéole à P=1 atm.
- Tableau (VI.49) : Erreurs relatives moyennes des coefficients d'activité simulés par rapport aux coefficients d'activité expérimentaux des systèmes étudiés.
- Tableau (VI-50) : Ecart relatifs moyens des températures et de compositions d'équilibre calculées par rapport à celles trouvées expérimentalement des mélanges binaires α -pinène+1,8 cinéole , Limonène+1,8cinéole.
- Tableau (VI-51) : Ecart relatifs moyens des températures et de compositions d'équilibre calculées par rapport à celles trouvées expérimentalement des mélanges binaires toluène +1,8 cinéole , cyclohexane + 1,8 cinéole, ethylbenzène +1,8 cinéole .

LISTES DES FIGURES

- Figure (III.1) : Approche de contribution de groupes
- Figure (III.2) : L'état de la matrice des paramètres de groupe de la méthode UNIFAC original.
- Figure (III.3) : L'état de la matrice des paramètres de groupe de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund.
- Figure (IV.1) : Schéma de la structure générale du programme de calcul.
- Figure (V.1) : Montage de mesure des équilibres liquide-vapeur.
- Figure (V.2) : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole.
- Figure (V.3) : Structure chimique des composés choisis.
- Figure (VI.1) : Erreur relative moyenne des coefficients d'activité calculés par rapport aux coefficients d'activité expérimentaux (e1) du premier type de mélange.
- Figure (VI.2) : Erreur relative moyenne des coefficients d'activité calculés par rapport aux coefficients d'activité expérimentaux (e2) du premier type de mélange.
- Figure (VI.3) : Erreur relative moyenne des coefficients d'activité calculés par rapport aux coefficients d'activité expérimentaux du système α -pinène + 1.8 cinéole.
- Figure (VI.4) : Erreur relative moyenne des coefficients d'activité calculés par rapport aux coefficients d'activité expérimentaux (e1) du deuxième type de mélange.
- Figure (VI.5) : Erreur relative moyenne des coefficients d'activité calculés par rapport aux coefficients d'activité expérimentaux (e2) du deuxième type de mélange.
- Figure (VI.6) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système limonène + 1.8 cinéole (les groupements C=CH, CH₃CO).
- Figure (VI.7) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système limonène + 1.8 cinéole (les groupements C=CH, c-CH₂OCH₂).
- Figure (VI.8) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système limonène + 1.8 cinéole (les groupements C=CH, COC).
- Figure (VI.9) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système limonène + 1.8 cinéole (les groupements ACH, CH₃CO).
- Figure (VI.10) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système Limonène + 1.8 cinéole (les groupements ACH, c-CH₂OCH₂).
- Figure (VI.11) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système limonène + 1.8 cinéole (les groupements ACH, COC).

- Figure (VI.12) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole
(les groupements $C=CH$, CH_3CO).
- Figure (VI.13) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole
(les groupements $C=CH$, $c-CH_2OCH_2$).
- Figure (VI.14) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole
(les groupements $C=CH$, COC).
- Figure (VI.15) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole
(les groupements ACH , CH_3CO).
- Figure (VI.16) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole
(les groupements ACH , $c-CH_2OCH_2$).
- Figure (VI.17) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système α -pinène + 1.8 cinéole
(les groupements ACH , COC).
- Figure (VI.18) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système toluène + 1.8 cinéole
(les groupements CH_3CO).
- Figure (VI.19) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système toluène + 1.8 cinéole
(les groupements $c-CH_2OCH_2$).
- Figure (VI.20) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système toluène + 1.8 cinéole
(les groupements COC).
- Figure (VI.21) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système ethylbenzène + 1.8
cinéole (les groupements CH_3CO).
- Figure (VI.22) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système ethylbenzène + 1.8
cinéole (les groupements $c-CH_2OCH_2$).
- Figure (VI.23) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système ethylbenzène + 1.8
cinéole (les groupements COC).
- Figure (VI.24) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système cyclohexane + 1.8
cinéole (les groupements CH_3CO).
- Figure (VI.25) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système cyclohexane + 1.8
cinéole (les groupements $c-CH_2OCH_2$).
- Figure (VI.26) : Diagramme d'équilibre liquide -vapeur du système cyclohexane + 1.8
cinéole (les groupements COC).

SOMMAIRE

Introduction générale :	1
-------------------------------	---

Chapitre I LES EQUILIBRES DES PHASES

Introduction :	3
I-1- Conditions d'équilibre thermodynamique des phases :	4
I-2- Diagrammes de phases :	5
I-2-1- Règle de phase :	5

Chapitre II LES EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR

Introduction :	7
II-1- Notions et conditions d'équilibre liquide - vapeur :	7
II-2- Les diagrammes d'équilibres liquide – vapeur:	11
II-2-1- Diagramme d'équilibre liquide - vapeur isobare:	11
II-2-2- Diagramme d'équilibre liquide - vapeur isotherme :	13
II-3- Systèmes azéotropiques :	14

Chapitre III CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE -VAPEUR

Introduction :	16
III-1- Modèles thermodynamiques :	17
III-1-1- Modèles semi prédictifs :	17
1 / Modèle de Van Laar :	18
2/ Modèle de Margules :	18
3/ Modèles fondés sur le concept de composition locale :	18
a-Modèle de Wilson :	18
b- L'équation NRTL :	19
c-Le modèle UNIQUAC :	19
III-1-2 Modèles prédictifs :	21
III-1-2.1 Modèles des solutions régulières :	21
III-1-2.2 Le modèle de Flory-Huggins :	23
III-1-2.3 Méthodes de contribution de groupes :	24
III-1-2.3.1 La méthode ASOG :	26
III-1-2.3.2 Modèle UNIFAC :	28
a- La version originale :	28
b- La version modifiée de Lyngby :	33
c-Version modifiée de Dortmund :	33
d-Modèle UNIFAC –FV :	37
e- Approche MHV2-UNIFAC :	38
f-Modèle de Kikic et al:	38
g-Modèle UNIFAC "effectif " :	39

III-1-2.3. 3 Modèle de l'entropie – FV :	40
III-2- Limitations du modèle UNIFAC modifiée de (Dortmund):.....	40

Chapitre IV
STRUCTURES DU PROGRAMME

Introduction:.....	44
IV-1 Programme de traitement des données expérimentales.....	45
IV-2- Partie simulation :	47

Chapitre V
PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :	53
V-1- Description du montage :	54
V-2- Produits :	54
V-3- Mode opératoire :	56
V-4- Résultats :	57

Chapitre VI
APPLICATION DU MODELE UNIFAC
MODIFIE DE DORTMUND

Introduction :	59
VI-1- Choix de décomposition :	59
VI-2- Propriétés des corps purs :	61
VI-3- Résultats :	84
VI-4 Discussion :	87
VI-5 Calcul des équilibres liquide - vapeur:	90
CONCLUSION :	103

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE A1

ANNEXE A2

-INTRODUCTION GENERALE-

La simulation des procédés et leurs optimisations supposent que soient bien connues les propriétés thermodynamiques et les équilibres de phases des mélanges traités. Cette connaissance repose encore sur les mesures expérimentales mais découle également de méthodes de calcul fondées sur les principes de la thermodynamique qui en contrôlent et en assurent la cohérence et leur confèrent un vaste champ d'application.

Il existe de nos jours une augmentation massive de méthodes prévisionnelles qui peuvent remplacer les travaux pénibles de laboratoire, et aussi estimer les données quantitatives des phases en équilibres, ces données sont le plus souvent rares, éparpillées ou totalement absents.

Divers modèles thermodynamiques en particulier les méthodes de contribution de groupes ont été développées pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges.

Des travaux actuellement consacrés à l'étude des méthodes de contribution de groupes montrent que l'environnement du groupe, le rapprochement de groupements, ainsi que l'inclusion d'un groupement dans un cycle et la proximité de groupements fonctionnels sont parmi les causes apparentes de l'imperfection de ces méthodes.

Concilier la simplicité d'usage par les simulateurs de procédés, l'étendue du domaine d'application et aussi la fiabilité des prédictions, est un objectif très recherché dans la conception de ces méthodes. C'est à ce prix que la méthode UNIFAC est devenue très compétitive au plan de la prédiction. Cette supériorité comparant à d'autres modèles prédictifs est due à plus de 25 ans de développement continu.

Malgré le succès de la méthode UNIFAC et ses versions modifiées, leur application sur les mélanges complexes présente des incertitudes notables, qui sont principalement due à la simplification de la structure des molécules qui est basée sur l'approche de solution de groupes. C'est dans cette perspective que s'insère notre étude, nous essayons de tester la validité et la généralité du modèle UNIFAC ; la version modifiée de Dortmund ; sur des mélanges complexes, il s'agit de mélanges de composés terpéniques présents dans les huiles essentielles et dont les données thermodynamiques sont très peu courantes dans la littérature.

Les substances choisies revêtent à la fois un double intérêt : un intérêt pratique et l'autre théorique:

L'intérêt pratique apparaît quand on sait que ces substances font partie d'une importante famille de composés naturels, très utilisés dans les domaines pharmaceutiques et agroalimentaire, et que l'extension des études consacrées à cette catégorie de composés n'a cessé de croître.

L'intérêt théorique ressort quand ces composés sont utilisés pour tester un modèle de contribution de groupe surtout lorsque leur structure n'est pas simple.

Ce travail s'articule sur six chapitres:

Le premier chapitre est consacré essentiellement à des rappels théoriques de la thermodynamique des équilibres des phases. Le second chapitre développe la description des équilibres liquide -vapeur en introduisant les coefficients d'activité.

Le troisième chapitre est pour une large part, consacré à la description des méthodes de calcul et de prédiction des propriétés thermodynamiques des équilibres liquide - vapeur de mélanges. Une description des structures du programme élaboré a été détaillée dans le chapitre quatre. Après avoir décrit la partie expérimentale de notre étude et les résultats obtenus des mesures des équilibres liquide - vapeur de trois systèmes binaires dans le cinquième chapitre nous réservons le sixième chapitre pour la présentation et la discussion des résultats obtenus de l'application du modèle UNIFAC modifiée de Dortmund sur les mélanges binaires de composés terpéniques.

Enfin nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I

LES EQUILIBRES DES PHASES

Introduction :

L'estimation et la prédiction des propriétés physico-chimiques des corps purs ou des mélanges dans un procédé, sont possibles à partir de la connaissance des équilibres de phases.

Ces équilibres expriment de façon concrète le nombre et la nature des phases qui peuvent être observées, en fonction de variables telles que la pression, la température et la composition.

L'utilité de l'étude des équilibres de phases est considérable, particulièrement dans les matériaux composites, ainsi que dans les processus de séparation utilisés dans l'industrie pétrochimique, dans la formulation en agroalimentaire, et pour les préparations cosmétiques...

Leur connaissance constitue donc la clé de la résolution des problèmes de préparation, de séparation, de purification, d'extraction ou de distillation. Dans l'étude des équilibres de phases, il convient de mettre également en évidence deux aspects importants qui permettent d'une part, de prévoir l'évolution d'un système résultant d'une variation de température, de pression ou de composition et d'autre part, pour l'aspect quantitatif, en calculant les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des constituants du système, tels les coefficients d'activités.

I-1- Conditions d'équilibre thermodynamique des phases :[1]

Un système hétérogène fermé contient deux ou plusieurs phases, chacune de composition uniforme. Chaque phase peut être considérée comme un système homogène, quand le système entier est à l'état d'équilibre. A ce stade, il n'existe pas de différence de potentiel engendrant des flux nets de matière ou d'énergie à travers les limites de la phase.

Les équations thermodynamiques développées pour des systèmes homogènes fermés peuvent être appliquées dans ce cas, pour chaque phase du système hétérogène, le calcul des propriétés thermodynamiques devrait être précédé par la détermination de l'état d'équilibre du système.

Pour cet état d'équilibre, il n'y a pas de changement dans les propriétés thermodynamiques du système; les variations d'entropie, de volume et du nombre de moles de chaque constituant, sont nulles.

$$\sum_K^M dS^{(K)} = 0 \quad (I,1)$$

$$\sum_K^M dV^{(K)} = 0 \quad (I,2)$$

$$\sum_K^M dN_i^{(K)} = 0 \quad \dots (i= 1,2, \dots, N) \quad (I,3)$$

K : relatif à la phase.

M : nombre de phases.

N_i^K : nombre de moles de constituants.

V : volume

Pour qu'un système hétérogène soit en équilibre, il faut que la température, la pression et le potentiel chimique soient identiques pour toutes les phases en présence. Les équations (I, 4) à (I, 6) constituent les critères de l'équilibre de phase.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(M)} \quad (\text{I-4})$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(M)} \quad (\text{I-5})$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(M)} \quad (\text{I-6})$$

I-2- Diagrammes de phases :[2]

Le diagramme de phases d'un mélange est une illustration empirique des conditions de température, de pression et de composition et pour les quelles, les différentes phases (solide, liquide ou gazeux) de ce mélange sont thermodynamiquement stables. Les diagrammes de phases permettent de suivre les changements que subissent les mélanges lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis ou leur composition change, ce diagramme se caractérise par le nombre de phases, le nombre de constituants indépendants et les degrés de liberté.

I-2-1- Règle de phase : [1,2,3]

Une phase p est un état de la matière qui est en tout point, uniforme par sa composition chimique et par son état physique. Le nombre de constituants indépendants, C, indique le nombre d'espèces chimiquement indépendantes nécessaires pour définir la composition de toutes les phases présentes dans un système. Le degré de liberté F est utilisé pour définir le nombre de variables intensives (T, P, x) que l'on peut modifier indépendamment sans changer le nombre de phases en équilibre. Pour l'analyse des diagrammes de phase, Gibbs a établi une relation générale entre les degrés de liberté, le nombre de constituants indépendants et le nombre de phase à l'équilibre.

Cette relation appelée règle des phases, est applicable à tout système, quelle que soit sa composition, sans réaction chimique.

$$F = C - p + 2 \quad (\text{I, 7})$$

Le nombre de degré de liberté est également appelé la variance d'un système

Chapitre II

LES EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR

Introduction :

A la différence des corps purs, selon les conditions de température et de pression un mélange peut se répartir en plusieurs phases de compositions différentes. Les équilibres liquide -vapeur interviennent lors de l'exploitation d'un gisement de pétrole ou de gaz, ils permettent la séparation des constituants d'un mélange par distillation, les chaleurs latentes qui accompagnent le changement de phase sont mises à profit lors des transferts énergétiques. La connaissance de ces équilibres constitue ainsi une condition nécessaire à la simulation et à l'optimisation des opérations de génie chimique. [1]

II-1- Notions et conditions d'équilibre liquide - vapeur :[1,3,4]

Les conditions nécessaires d'équilibre liquide - vapeur pour un mélange de n composants, qu'il soit idéal ou non, seront exprimées par :

$$T^l = T^v \quad (\text{II-1})$$

$$P^l = P^v \quad (\text{II-2})$$

$$\mu_i^l = \mu_i^v \quad (\text{II-3})$$

(avec $1 \leq i \leq n$).

T : température

P : pression

μ_i : potentiel chimique du constituant i

l, v : phase liquide et vapeur respectivement

Généralement, pour exprimer la condition d'équilibre entre deux phases on utilise une autre grandeur, dérivée du potentiel chimique et introduite par G.N.Lewis appelée **fugacité** définie par :

$$d\mu_i = RT \, d \ln f_i \quad (\text{II-4})$$

f_i : fugacité.

La fugacité joue pour le fluide réel le rôle que jouait la pression pour le gaz parfait ; l'analogie sera précisée en complétant la définition par la condition limite :

$$f_i / P_i \rightarrow 1 \quad \text{si } P \rightarrow 0$$

Par conséquent, un équilibre liquide -vapeur peut être exprimé en terme de fugacité par l'égalité :

$$f_i^v = f_i^l \quad (\text{II-5})$$

($i = 1, 2, \dots, n$)

f_i^v : la fugacité du constituant i dans la phase vapeur.

f_i^l : la fugacité du constituant i dans la phase liquide.

La fugacité de la phase vapeur est fonction de la température T , de la pression totale P et de la fraction molaire y_i peut être exprimée par la relation :

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \quad (\text{II-6})$$

φ_i^v : le coefficient de fugacité de la phase vapeur, fonction de la température, de la pression et de la composition.

De même pour la phase liquide, la fugacité sera fonction de la pression P et de la composition molaire x_i en introduisant un coefficient de fugacité φ_i^l .

$$f_i^l = \varphi_i^l x_i P \quad (\text{II-7})$$

φ_i^l : le coefficient de fugacité de la phase liquide.

A partir de ces deux dernières équations, l'équation d'équilibre (II-5) devient :

$$\varphi_i^v y_i = \varphi_i^l x_i \quad (\text{II-8})$$

La condition d'équilibre fait souvent apparaître une constante appelée constante d'équilibre, rapport des fractions molaires en phase liquide et vapeur :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} \quad (\text{II-9})$$

Les coefficients de fugacité peuvent être exprimés par l'équation suivante :

$$RT \ln\left(\frac{f_i}{y_i P}\right) = RT \ln \varphi_i = \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P}\right) dP \quad (\text{II-10})$$

\bar{v}_i : volume molaire partiel.

Le calcul des coefficients de fugacité en mélange est donc fondé d'après cette relation, sur la connaissance des volumes molaires partiels \bar{v}_i qui peuvent être déterminés à partir d'équations d'état et des règles de mélanges.

- Pour des pressions inférieures à 10 bars on peut utiliser l'équation d'état du Viriel tronquée à l'ordre deux.
- Pour des pressions plus élevées, on utilise d'autres types d'équations d'état comme celle de Soave-Redlich-Kwong ou Peng Robinson.

Dans le cas où l'état liquide est représenté par un liquide quasi-incompressible et une vapeur quasi-parfaite, il est préférable d'utiliser pour la phase liquide le coefficient d'activité γ_i^l lié à la fugacité par la relation :

$$f^l = \gamma_i^l x_i f_i^{ol} \quad (\text{II-11})$$

f_i^{ol} : la fugacité du composé i dans un état de référence, (corps pur ou solution à dilution infinie)

On aura :

$$\gamma_i^l x_i f_i^{ol} = \varphi_i^v y_i P \quad (\text{II-12})$$

($i = 1, 2, \dots, n$)

Il existe une convention symétrique dans laquelle toutes les fugacités f_i° sont prises comme fugacité du liquide pur i à la température T et à la pression P de la solution, on a alors : $\gamma_i \rightarrow 1$ quand $x_i \rightarrow 1$.

Cette définition est utile pour des mélanges de liquides à faible pression, la fugacité f_i^{ol} du liquide pur est liée à la pression de vapeur saturée P_i^{sat} par la relation :

$$f_i^\circ = P_i^{\text{sat}} \varphi_i^{\text{sat}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^P v_i^l dP\right) \quad (\text{II-13})$$

le facteur $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^P v_i^l dP\right)$ est appelé correction de Poynting.

v_i^l : Volume molaire du liquide pur

Le coefficient de fugacité φ_i^{sat} du corps pur (vapeur saturante) à la température T et à la pression P_i^{sat} est égale à :

$$\varphi_i^{\text{sat}} = \exp\left(\frac{1}{RT} \int_0^{P_i^{\text{sat}}} v_i^v - \frac{RT}{P}\right) \quad (\text{II-14})$$

v_i^v : volume molaire de la vapeur.

L'équation d'équilibre devient:

$$\varphi_i^v y_i P = x_i \gamma_i^l \varphi_i^{\text{sat}} P_i^{\text{sat}} \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^{\text{sat}}}^P v_i^l dP\right) \quad (\text{II-15})$$

Aux faibles pressions, les coefficients de fugacité sont égaux à 1 et la correction de Poynting est voisine de 1.

L'équation (II-15) se simplifie et devient la loi de Raoult généralisée:

$$y_i P = x_i P_i^{\text{sat}} \gamma_i^l \quad (\text{II-16})$$

D'où la constante d'équilibre s'exprime par:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^{\text{sat}}}{P} \gamma_i^l \quad (\text{II-17})$$

II-2 Les diagrammes d'équilibres liquide – vapeur:

Dans le cas d'un équilibre liquide - vapeur, le système est situé dans une région du diagramme P-T-x-y où coexistent les deux phases. Afin de représenter graphiquement les changements de phase, nous considérons d'abord les mélanges binaires évoluant à pression constante puis à température constante.

II-2-1 Diagramme d'équilibre liquide - vapeur isobare : [1]

La figure (II-1) est un diagramme T-x-y pour l'équilibre liquide-vapeur, elle repère en abscisses la fraction molaire de l'un des constituants, z_1 dans le mélange global, x_1 en phase liquide et y_1 en phase vapeur. En ordonnées, nous porterons la température d'ébullition, sous la pression considérée.

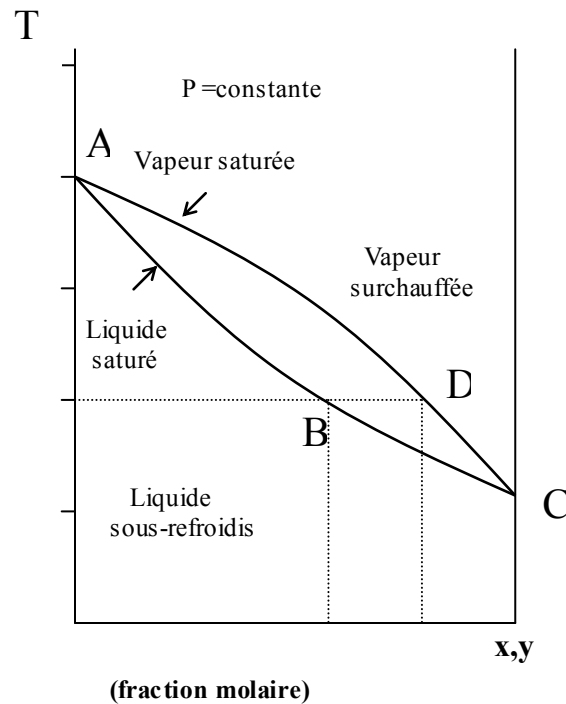


Figure (II-1) : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à pression constante

Sur cette figure la courbe ABC représente l'état où le mélange est formé de liquide saturé : si, à pression constante on fournit de la chaleur au système, on provoquera d'abord un réchauffement du liquide et on atteindra la température de bulle, à laquelle apparaît une première bulle de vapeur ; pour un ensemble de composition de ce mélange binaire, les points de bulle décriraient la courbe de bulle.

Si, on poursuit l'apport de chaleur, on observe généralement que la température s'élève, et que la phase vapeur se développe aux dépens de la phase liquide : le système se répartit entre deux phases, dont les compositions x_1 et y_1 diffèrent de celle du mélange global. Ces phases sont liées par les conditions d'équilibre, égalité des potentiels chimiques, de la pression et de la température.

La courbe ADC, courbe de rosée, correspond à l'état de vapeur saturée : généralement la vaporisation du mélange se poursuit jusqu'à l'apparition de la dernière goutte de liquide, qui correspond à son point de rosée. Le mélange vérifie encore les conditions d'équilibre, mais la phase liquide disparaît.

Si on continue à apporter de la chaleur au système, alors il devient homogène et on dira qu'on est en présence d'une vapeur surchauffée.

Au dessous de la courbe de bulle se situe le domaine représentant la phase liquide homogène, dite *sous-refroidie* ; au-dessus de la courbe de rosée s'étend la zone de la phase vapeur surchauffée. A l'intérieur de la région située entre les courbes ABC et ADC, le système est en état d'équilibre liquide – vapeur.

II-2-2 Diagramme d'équilibre liquide - vapeur isotherme :

La présentation du diagramme d'équilibre liquide - vapeur isotherme d'un mélange binaire est semblable à celle que nous venons de faire du diagramme isobare, comme le montre la figure (II-2).

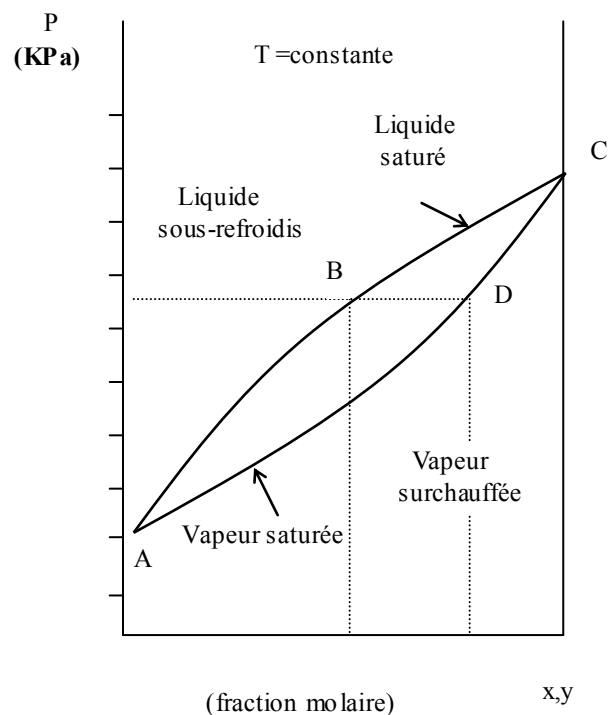


Figure (II-2) : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur à température constante.

Sur cette figure les pressions sont représentées en ordonnées et sur les axes représentant les corps purs, on porte les tensions de vapeurs des deux constituants du système. A faible densité le mélange est à l'état vapeur et la pression est faible; une diminution de volume entraînera successivement une augmentation de pression par trois étapes : tout d'abord, l'apparition d'une première goutte de liquide qui correspond à la *pression de rosée*, puis la condensation partielle du mélange qui se répartit en deux phases

liquide et vapeur, enfin la disparition de la dernière bulle de vapeur, on est alors à la *pression de bulle*, et la compression d'une phase liquide homogène.

Les courbes ABC et ADC représentent, respectivement, les courbes de bulle et de rosée, ces deux courbes qui délimitent le domaine biphasique se rejoignent sur les axes représentatifs des corps purs. On observe que les positions des domaines liquide et vapeur, des courbes de bulle et de rosée, sont inversées par rapport à celles décrites sur un diagramme isobare.

II-3 Systèmes azéotropiques :

Dans la description que nous venons de présenter sur les diagrammes d'équilibre liquide - vapeur, les températures de bulle et de rosée, pour un système à pression constante, et les pressions de bulle et de rosée, pour un système à température constante, étaient des fonctions monotones de la composition. Ce n'est nullement une règle, car celles-ci peuvent présenter un minimum ou un maximum ; on dit qu'il y a un *azéotrope*.

L'apparition d'un extremum sur un diagramme d'équilibre liquide - vapeur est généralement provoquée par deux types de propriétés distinctes :

- ❖ Volatilité voisines des deux constituants du mélange.
- ❖ Et / ou déviations à l'idéalité.

Dans ce cas, si la courbe de bulle possède un extremum il en est de même, et pour la même composition, de la courbe de rosée. La figure (II-3) présente ce phénomène d'azéotropie.

On note que pour des compositions en constituant le plus volatil inférieures à la composition azéotropique, la phase vapeur est plus riche en ce composé que la phase liquide, ce qui est en accord à ce qui était noté dans le cas des diagrammes normaux. Par contre, au-delà de la composition azéotropique, c'est l'inverse qui se produit.

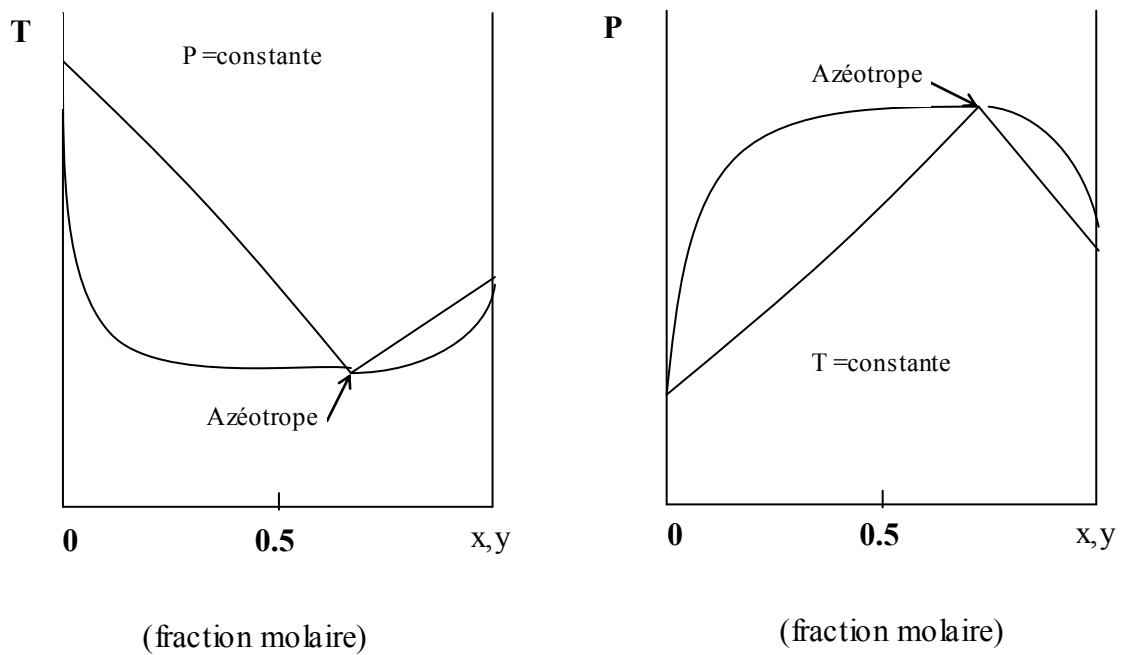


Figure (II-3) : Diagrammes d'équilibre de systèmes azéotropiques.

La correspondance entre les diagrammes azéotropiques isotherme et isobare d'un système donné est observée sur la figure (II-3), on remarque que pour la même composition azéotrope, un maximum de pression correspond à un minimum de température.

Chapitre III

CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE -VAPEUR

Introduction :

La connaissance des caractéristiques physiques et thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges repose essentiellement sur l'expérience. Or, dans la plupart des cas, le coté expérimental présente un certain nombre de limitations du point de vue de la complexité, du coût élevé et de perte importante de temps.

Cette connaissance découle également des méthodes de calcul qui ont été développées. Celles-ci doivent leur valeur aux principes de la thermodynamique qui leur assurent un large champ d'application.

Ce chapitre est, pour une large part, consacré à la description des méthodes de calcul et de prédiction des propriétés thermodynamiques des équilibres liquide- vapeur de mélanges.

Traditionnellement, deux différentes approches sont utilisées pour les calculs des équilibres liquide- vapeur :

- Modèles du coefficient d'activité (modèles d'enthalpie libre).
- Equation d'état (règles des mélanges appliquées aux équations d'état)

La première approche applique des modèles différents à la phase liquide et à la phase vapeur, l'une de ses qualités est ainsi sa flexibilité, et elle est préférée pour le calcul des équilibres liquide - vapeur sous faible pression. Cependant l'application de modèles différents aux deux phases en équilibre ne permet pas de représenter la continuité de ces

états physiques lorsqu'on approche du point critique, et alors, l'hétérogénéité devient incohérente.

La deuxième approche, fondée sur une équation d'état, applique le même modèle aux deux phases elle peut paraître plus générale, puisque applicable tant à faible pression qu'à haute pression, en fait elle l'est moins car les équations d'état dont on dispose et les règles de mélange qui leur sont associées ne s'appliquant en général qu'aux mélanges apolaires. L'avantage de cette approche c'est la possibilité de calculer outre les équilibres des phases d'autres propriétés importantes tel que les enthalpies, les entropies et les densités à une température, pression et composition donnée [1].

III-1- Modèles thermodynamiques :

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non- idéaux.

Le choix d'un modèle reste dicté par la recherche d'un compromis entre la simplicité de la forme mathématique, l'étendue du domaine d'application et la précision souhaitée.

Selon que ces modèles nécessitent des données expérimentales ou non, ils se divisent en deux catégories :

- ❖ Les modèles semi prédictifs.
- ❖ Les modèles prédictifs.

III-1-1- Modèles semi prédictifs : [1,5,6]

Ces modèles semi prédictifs ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales pour déterminer des constantes ajustables par paire de composés. Dans la majorité de ces modèles, le nombre de constantes ajustables varie entre 2 et 3.

L'expression du coefficient d'activité d'après :

1/ Modèle de Van Laar :

$$\ln \gamma_i = A_{ij} (A_{ij}x_j / (A_{ij}x_i + A_{ji}x_j))^2 \quad (\text{III-1})$$

A_{ij} : paramètre de Van Laar

avec $i \neq j$ et $i = 1,2$

2/ Modèle de Margules :

$$\ln \gamma_i = [A_{ij} + 2(A_{ji} - A_{ij})x_i]x_j^2 \quad (\text{III-2})$$

avec $i \neq j$ et $i = 1,2$

L'application des modèles de Van Laar et de Margules est limitée aux systèmes binaires.

3/ Modèles fondés sur le concept de composition locale :

Les trois modèles que nous allons présenter dérivent de concept de composition locale, établis à partir d'hypothèses différentes sur les relations existantes entre l'énergie interne de mélange et l'enthalpie libre d'excès on pourrait parler de modèle « enthalpiques » NRTL ou « entropiques » Wilson, UNIQUAC.

a- Modèle de Wilson :

Le modèle proposé par Wilson (1964) est fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory. L'expression du coefficient d'activité d'après ce modèle :

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\sum_{j=1}^n A_{ij} \cdot x_j \right) - \sum_{k=1}^n \frac{x_k \cdot A_{ki}}{\sum_{j=1}^n A_{kj} \cdot x_j} \quad (\text{III-3})$$

A_{ij} : paramètres déterminés par traitement de données expérimentales ($A_{ij} > 0$).

b- L'équation NRTL : (Non Random two liquids).

Proposé par Renon et Prausnitz (1968), repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales.

Le coefficient d'activité s'exprime par la relation :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot X_j}{\sum_{j=1}^n G_{ji} \cdot X_j} + \frac{\sum_{j=1}^n G_{ij} \cdot X_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} \cdot X_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n G_{kj} \tau_{kj} \cdot X_k}{\sum_{k=1}^n G_{kj} \cdot X_k} \right) \quad (\text{III-4})$$

$$\text{avec: } \tau_{j,i} = \frac{C_{ji}}{RT},$$

$$G_{ji} = \exp \left(- \alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT} \right) \quad (\text{III-5})$$

$$C_{ii} = 0$$

α_{ji} : caractérise l'environnement de la molécule i par les molécules j, c'est l'inverse du nombre de coordination du réseau.

c- Le modèle UNIQUAC :

La méthode UNIQUAC, « Universal Quasi Chemical » (Abrams et Prausnitz, 1975 ; Maurer et Prausnitz, 1978). Elle exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la surface externe des molécules. La molécule du constituant i est décomposée en r_i segments, et sa surface externe est caractérisée par un paramètre q_i . En désignant par z le nombre de coordination, la molécule de constituant i est en contact avec zq_i segments appartenant à des molécules voisines. Pour extraire une molécule de son environnement dans un constituant i pur, on devra fournir une énergie égale à $zq_i \epsilon_{i,j}$.

$\epsilon_{i,j}$: énergie d'interaction entre les molécules i et j.

Dans le mélange, elle est entourée de zq_i segments, dans les proportions $\theta_{j,i}$. Sa condensation s'accompagnera d'un transfert d'énergie égal à $\sum_j zq_i \theta_{j,i} \epsilon_{ji}$.

Les coefficients d'activité se calculent en appliquant les expressions suivantes :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{III-6})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j l_j \quad (\text{III-7})$$

$$\text{avec : } l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (z=10) \quad \text{et} \quad \phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j,i} \right) - \frac{\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{i,j}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{k,j}} \right] \quad (\text{III-8})$$

θ_i :fraction surfacique globale.

Le modèle UNIQUAC fait donc appel à deux sortes de paramètres:

r_i, q_i : déterminés à partir des volumes et surfaces des molécules proposés par Bondi (1964, 1968).

$a_{j,i}, b_{j,i}$: des paramètres binaires ajustables, et doivent être évalués par corrélation de données expérimentales. Il a été proposé de tenir compte de leur variation avec la température en posant :

$$\tau_{j,i} = \exp \left(- \frac{a_{j,i} + \frac{b_{j,i}}{T}}{T} \right) \quad (\text{III-9})$$

Conclusion relative aux modèles de Wilson NRTL, UNIQUAC :

Les trois modèles que nous venons de présenter dérivent du concept de composition locale ; établis à partir d'hypothèses différentes sur les relations existant entre l'énergie interne de mélange et l'enthalpie libre d'excès.

Ils ne sont pas totalement prédictifs, car les paramètres binaires (supposés représenter des différences d'interactions moléculaires) doivent être déterminés à partir de données expérimentales relatives aux systèmes binaires considérés. Si l'on s'en tient au calcul des

équilibres liquide - vapeur, l'équation de Wilson, les modèles NRTL et UNIQUAC conduisent à des résultats comparables, généralement fiables.

Pour ce qui est des équilibres liquide - vapeur, on retiendra qu'en raison de sa structure mathématique, l'équation de Wilson ne peut représenter la démixtion. Par contre l'équation NRTL et UNIQUAC peuvent être appliquées à la corrélation et à la prédiction de ces phénomènes.

Doué de trois paramètres, le modèle NRTL est en principe plus apte à s'appliquer à une très large gamme de déviations à l'idéalité, c'est aussi une faiblesse car leur détermination simultanée requiert plus de données.

III-1-2 Modèles prédictifs :[1,4,5,7]

III-1-2.1 Modèles des solutions régulières :

La théorie des solutions régulières a été introduite par Hildebrand (1924, 1970), puis Scatchard (1931). Il serait plus naturel, et conforme à la vérité historique de la présenter comme une conséquence de l'équation d'état de Vander Waals et des travaux de Van Laar (1910, 1913). Toute fois elle peut aussi être développée à partir du concept de composition locale.

- L'expression donnant l'enthalpie libre d'excès est sous la forme :

$$G^E = \left(\frac{1}{2}\right) v \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Phi_i \cdot \Phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (\text{III-10})$$

où : v est le volume molaire.

$\Phi_i \cdot \Phi_j$: représentent les fractions volumiques des constituants **i** et **j** respectivement.

δ_i, δ_j : désignent les paramètres de solubilité des composés **i** et **j**, ces paramètres sont calculés à partir de la relation :

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta u_i}{v_i}\right)^{1/2} \quad (\text{III-11})$$

Le rapport $(\frac{\Delta u_i}{v_i})$ est appelé densité d'énergie cohésive du liquide, c'est le quotient de la différence d'énergie interne lors de l'évaporation par le volume molaire du constituant i .

- L'expression correspondante des coefficients d'activité est la suivante :

$$\ln \gamma_i = \frac{v_i}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (\text{III-12})$$

δ_m : représente le paramètre de solubilité moyen du mélange calculé par pondération en fractions volumiques des paramètres de solubilité des constituants :

$$\delta_m = \sum \Phi_i \cdot \delta_i \quad (\text{III-13})$$

On notera que ce modèle ne peut prédire que des déviations à l'idéalité positives, on reconnaîtra la qualité de ce modèle qui est de ne nécessiter que la connaissance de grandeurs facilement accessibles : les volumes molaires des corps purs à l'état liquide, v_i^{*L} , et les paramètres de solubilités qui peuvent être évalués à partir de la chaleur de vaporisation :

$$\delta_i \approx \left(\frac{\Delta h_i^v - RT}{v_i^{*L}} \right)^{1/2} \quad (\text{III-14})$$

Δh_i^v : chaleur de vaporisation

Leurs valeurs sont disponibles dans la littérature et les banques de données, à titre d'exemple les valeurs retenues par Chav et Seader (1961).

Le domaine d'application de ce modèle est les mélanges de composés apolaires (hydrocarbures en particulier), il donne une précision généralement satisfaisante en ce qui concerne le calcul des coefficients d'activité.

Pour améliorer la précision de ce modèle, plusieurs modifications ont été proposées. La plus simple consiste à coupler, dans l'expression de l'enthalpie libre d'excès, la théorie de Flory et celle de Scatchard-Hildebrand, en écrivant :

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{v_i^*}{v} + \frac{1}{2} v \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Phi_i \cdot \Phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (\text{III-15})$$

Une autre modification plus empirique peut être, consiste à écrire l'expression de l'enthalpie libre d'excès sous la forme :

$$g^E = \frac{1}{2} v \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \Phi_i \cdot \Phi_j [(\delta_i - \delta_j)^2 + 2k_{ij} \delta_i \delta_j] \quad (\text{III-16})$$

Le paramètre binaire k_{ij} étant déterminé à partir des données expérimentales.

III-1-2.2 Le modèle de Flory-Huggins :

Le modèle de Flory-Huggins (1940-1941) s'appliquant aux solutions de polymères dérive d'une équation d'enthalpie libre d'excès pour une représentation très simplifiée de l'environnement moléculaire en solution.

♣ L'enthalpie libre d'excès est donné par la relation :

$$g^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) \quad (\text{III-17})$$

avec :
$$\phi_i = \frac{x_i \cdot m_i}{\sum_{j=1}^n x_j \cdot m_j}$$

m_i : est le nombre de monomères formant le polymère.

♣ L'expression correspondante pour les coefficients d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \ln\left(\frac{\phi_i}{x_i}\right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{III-18})$$

III-1-2.3 Méthodes de contribution de groupes :[1,4]

Ces modèles permettent de suppléer à l'indisponibilité de données expérimentales des équilibres de phases, ils sont couramment appliqués à la prédiction des grandeurs d'excès, avec raison, dans la mesure où l'on n'en attend pas une précision aussi grande que celle atteinte par les modèles qui s'appuient directement sur la corrélation de données expérimentales.

Dans les méthodes de contribution de groupes, le mélange n'est pas considéré comme un ensemble de molécules mais comme un ensemble de groupements fonctionnels, comme montré dans la figure pour le système n-propanol+n-hexane.

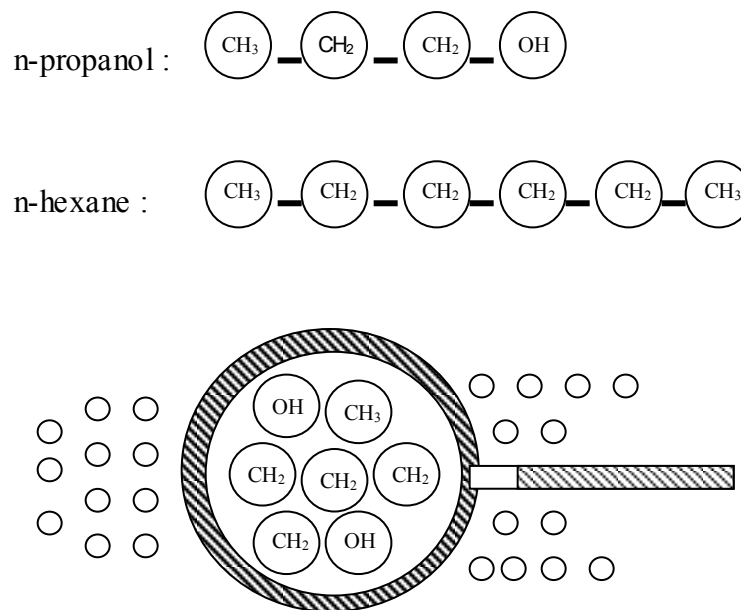


Figure III-1:Approche de contribution de groupes

L'avantage de cette conception de solution de groupes est que le nombre des groupes fonctionnels est assez inférieur que le nombre des constituants, cela veut dire qu'avec un nombre limité des paramètres d'interaction de groupes il sera possible de prédire les propriétés d'autres systèmes. Par exemple les paramètres d'interaction de groupes entre l'alcool et l'alcane dérivés à partir des données de plusieurs systèmes alcool - alcane peuvent être utilisés pour la prédiction des propriétés d'autres systèmes alcool- alcane et des systèmes alcool - alcool.

Différentes méthodes de contributions de groupes ont été proposées citons : ASOG et UNIFAC, proposées dans un but plus appliqué, les méthodes ASOG et UNIFAC suivent toutes deux la première et la troisième des propositions énoncées par G.M Wilson (1962).

- L'enthalpie libre d'excès molaire partielle :

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^E = \left(\frac{dG^E}{dN_i} \right)_{T,P,N_j} \quad (\text{III-19})$$

- ✓ est la somme de deux contributions, la première, dite combinatoire, correspond aux différences de taille et de forme des constituants du mélange, la seconde, dite résiduelle, aux interactions entre groupes ;

Et le coefficient d'activité est :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} \quad (\text{III-20})$$

- ✓ Le terme résiduel est estimé en substituant à la notion de mélange de composés chimiques la notion de "solution de groupes". Ainsi dans un mélange contenant une mole d'hexane et une mole d'acétone, l'hexane apporte 2 moles de groupes CH₃, 4 moles de groupes CH₂, et l'acétone 2 moles de groupes CH₃ et une mole de groupe C=O; la composition molaire de la "solution de groupe" est donc de 4/9 pour les groupes CH₃, 4/9 pour les groupes CH₂ et 1/9 pour le groupe C=O. de même, les constituants seront considérés comme des "solutions de groupes particulières", la composition de l'hexane étant de 2/6 pour les groupes CH₃, 4/6 pour les groupes CH₂ et celle de l'acétone de 2/3 pour les groupes CH₃.

Les solutions de groupes ne sont pas idéales et chaque groupe k est caractérisé par sa fraction molaire X_k et son coefficient d'activité Γ_k. les coefficients d'activité résiduels des constituants eux mêmes, γ_i^{résiduel} leur sont liés par l'expression :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = \sum_k v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{ki}) \quad (\text{III-21})$$

v_{ki} : nombre de groupes k dans le constituant i.

Γ_{ki} : coefficient d'activité du groupe k dans le mélange de groupes que constitue le composé i pur.

Γ_k : coefficient d'activité de ce même groupe dans le mélange proprement dit.

Les deux modèles ASOG et UNIFAC sont similaires dans le principe différent dans les détails.

III-1-2.3.1 La méthode ASOG : (Analytical solution of groups)

Introduite par Wilson (1962) et par Derr et Deal (1969), cette méthode a été développée par Kojima et Tochigi (1979), puis par Tochigi et al (1981).

Le terme combinatoire s'exprime en s'inspirant de la théorie de Flory, désignant par v_i le nombre d'atomes contenus dans le constituant i, à l'exception des atomes d'hydrogène, on écrit :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{v_i}{\sum_j v_j \cdot X_j} + 1 - \frac{v_i}{\sum_j v_j \cdot X_j} \quad (\text{III-22})$$

Dans le terme résiduel, les coefficients d'activité des groupes, Γ_k , sont calculés à l'aide de l'équation Wilson :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{l=1}^{ng} a_{kl} \cdot X_l \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{X_l \cdot a_{lk}}{\sum_{m=1}^{ng} a_{lm} \cdot X_m} \quad (\text{III-23})$$

x_l : la fraction de groupe l dans le mélange :

$$x_l = \frac{\sum_j X_j \cdot v_{l,j}}{\sum_j X_j \cdot \sum_k v_{k,j}} \quad (\text{III-24})$$

$v_{l,j}$: le nombre de groupes l dans le constituant i.

Les paramètres d'interaction entre groupes $a_{k, l}$ dépendent de la température et de la nature du groupement fonctionnel selon la relation :

$$\ln a_{kl} = m_{kl} + \frac{n_{kl}}{T} \quad (\text{III-25})$$

m_{kl} et n_{kl} ont été obtenus par régression de données d'équilibre liquide - vapeur.

III-1-2.3.2 Modèle UNIFAC : (Universal Functional Group Activity Coefficients model)

Le modèle de contribution de groupe UNIFAC développé par Fredenslund et al (1975) est fréquemment utilisé dans l'industrie chimique pour la détermination des coefficients d'activités de la phase liquide des systèmes multi composants. [8]

Cette méthode découle directement du formalisme défini par Wilson et de la méthode UNIQUAC.

Plusieurs versions, selon les expressions de $\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}}$ et de $\ln \Gamma_k$, ont été énoncées :

- La version originale.
- La version modifiée (Lyngby).
- La version modifiée.

a- La version originale : [1,4,7,8]

Dans cette version, le terme combinatoire $\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}}$ est donné par l'expression suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum x_j \cdot l_j \quad (\text{III-26})$$

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

z : nombre de coordination est pris égal à 10.

Où ϕ_i , θ_i , x_i , r_i , q_i sont respectivement: la fraction volumique, la fraction de surface, la fraction molaire, le volume relatif et la surface relative du constituant i, ils sont définis par :

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (\text{III-27})$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (\text{III-28})$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \quad (\text{III-29})$$

(n_i : nombre de moles du constituant i)

$$r_i = \sum_k v_{k,l} \cdot R_k \quad (\text{III-30})$$

$$q_i = \sum_k v_{k,l} \cdot Q_k \quad (\text{III-31})$$

R_k , Q_k : représentent les paramètres (de volume et de surface) du groupe k, qui sont obtenus à partir du volume V_{wk} et de la surface A_{wk} donnés par BONDI.

$$R_k = \frac{V_{wk}}{15.17} \quad (\text{III-32})$$

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{2.5 \times 10^9} \quad (\text{III-33})$$

Les facteurs de normalisations « 15.17 » et « 2.5×10^9 » représentent le volume et l'aire de la surface externe de l'unité CH_2 dans le polyéthylène.

Les coefficients d'activité des groupes Γ_k est donnés par l'expression :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{ng} \theta_j \cdot \psi_{j,k} \right) - \sum_{j=1}^{ng} \frac{\theta_j \cdot \psi_{k,j}}{\sum_{m=1}^{ng} \theta_m \cdot \psi_{m,j}} \right] \quad (\text{III-34})$$

Où figurent les fractions de surface des groupes θ_k , déduites de leur fraction molaire X_k par les expressions :

$$\theta_k = \frac{X_k \cdot Q_k}{\sum_{m=1}^{ng} X_m \cdot Q_m} \quad (\text{III-35})$$

$$X_i = \frac{\sum_j X_j \cdot v_{l,j}}{\sum_j X_j \sum_k v_{k,i}} \quad (\text{III-36})$$

Les paramètres d'interaction entre groupes $\psi_{k,l}$ dépendent de la température selon la relation :

$$\psi_{k,l} = \exp \left(- \frac{a_{k,l}}{T} \right) \quad (\text{III-37})$$

Notons que chaque paire de groupes possède deux paramètres d'interaction a_{nm} et a_{mn} . Ces derniers sont obtenus à partir de la base de données en utilisant un large intervalle des résultats expérimentaux.

La matrice représentant ces paramètres s'est considérablement étendue, comme le montre la figure (III-2). On notera aussi, qu'il existe deux catégories de groupes : les groupes principaux correspondant à un type d'interaction, donc à un couple particulier des paramètres $a_{n,m}$, pour certains de ces groupes principaux, des « sous groupes » sont définis, qui diffèrent par les valeurs des paramètres de Bondi R_k et Q_k , par exemple les sous groupes CH_3 , CH_2 , CH , et C pour le groupe principal « CH_2 ».

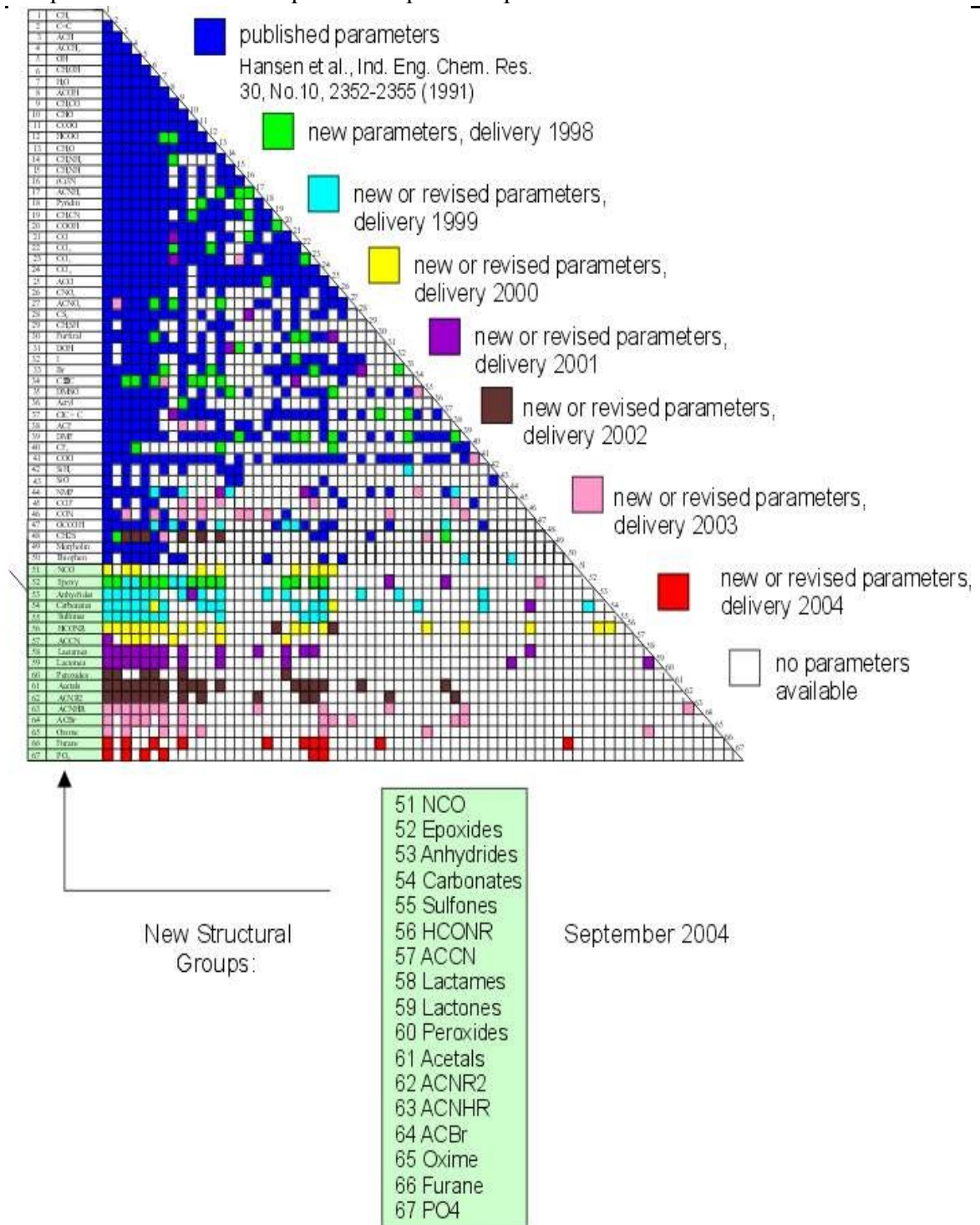


Figure (III-2): Etat de la matrice des paramètres de groupe de la méthode UNIFAC original

Depuis sa première définition, le modèle UNIFAC a été régulièrement développé. Les différentes modifications effectuées ont été motivées par des limitations inhérentes à ce modèle.

Ainsi, le modèle original ne distingue pas entre certains types d'isomères, le domaine d'application des pressions est limité à des valeurs au dessous de 10 à 15 atm, l'intervalle de température est limité à des valeurs approximatives entre 275 et 425K, les effets de proximité ne sont pas pris en compte. En plus, les gaz non condensables et les fluides supercritiques ne sont pas inclus. Le modèle original est limité également par la non similitude des paramètres des équilibres liquide - liquide avec ceux des équilibres Liquide – vapeur.

Le modèle UNIFAC a son application limitée aux systèmes dont les constituants ne présentent pas une trop grande différence des volumes molaires, malgré la prise en compte de cette différence par un terme combinatoire. Son application aux solutions de polymères a été établie mais sous faible pression et au prix de modifications importantes.

Dans sa forme originale, le modèle supporte relativement mal toutes les opérations de dérivation par rapport à la température et qui conduisent à une mauvaise précision au premier ordre, au calcul de l'enthalpie d'excès et au deuxième ordre, à la capacité calorifique d'excès.

En admettant que le paramètre a_{nm} soit indépendant de la température il est impossible de calculer correctement les enthalpies de mélange et de représenter ainsi la dépendance de la température de l'énergie de Gibbs.

Des modifications ont été apportées ainsi empiriquement par Kikic en 1980, Weidlich et Gmehling en 1987, Dang et Tassios en 1986, et d'autres afin d'améliorer ce modèle et permettre le traitement simultané des propriétés d'excès et les calculs des équilibres entre phases. Il existe différentes versions du modèle UNIFAC, elles sont similaires dans leurs principes mais différents dans les détails.

b- La version modifiée de Lyngby :

Dans cette version le terme combinatoire est donné par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = \ln\left(\frac{W_i}{X_i}\right) + 1 - \left(\frac{W_i}{X_i}\right) \quad (\text{III-38})$$

$$W_i = \frac{X_i \cdot r_i^{2/3}}{\sum_j X_j \cdot r_j^{2/3}} \quad (\text{III-39})$$

Par contre l'expression du coefficient d'activité du groupe k est donnée par :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m \cdot \psi_{m,k}\right) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \psi_{k,m}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi_{n,m}} \right] \times \frac{z}{2} \quad (\text{III-40})$$

La variation du paramètre d'interaction avec la température est donnée par la relation suivante :

$$\psi_{n,m} = \exp\left[-(a_{n,m} + b_{n,m}(T - T_0) + c_{n,m}(T \cdot \ln \frac{T_0}{T})) + \frac{T - T_0}{T}\right] \quad (\text{III-41})$$

avec: $T_0 = 298.15\text{K}$.

c- La version modifiée de Dortmund :[7,9,10,11]

Dérivé du modèle UNIFAC, et permettant de suppléer à l'absence de données expérimentales, le modèle de contribution de groupe UNIFAC modifiée de Dortmund, est le plus développé pour le calcul des équilibres liquide- vapeur, les équilibres liquide - liquide et les équilibres solide- liquide. La détermination des solubilités des gaz, et pour l'estimation des enthalpies d'excès H^E , et les coefficients d'activité à dilution infinie .

Dans cette version le terme combinatoire est donné par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} = 1 - v_i' + \ln v_i' - 5q_i \left(1 - \left(\frac{v_i}{F_i} \right) + \ln \left(\frac{v_i}{F_i} \right) \right) \quad (\text{III-42})$$

avec :

$$v_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad (\text{III-43})$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad (\text{III-44})$$

$$v_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j x_j \cdot r_j^{3/4}} \quad (\text{III-45})$$

Par contre, l'expression du coefficient d'activité du groupe est la même que celle décrite dans la version originale.

La dépendance des paramètres d'interaction avec la température est donnée par l'expression suivante :

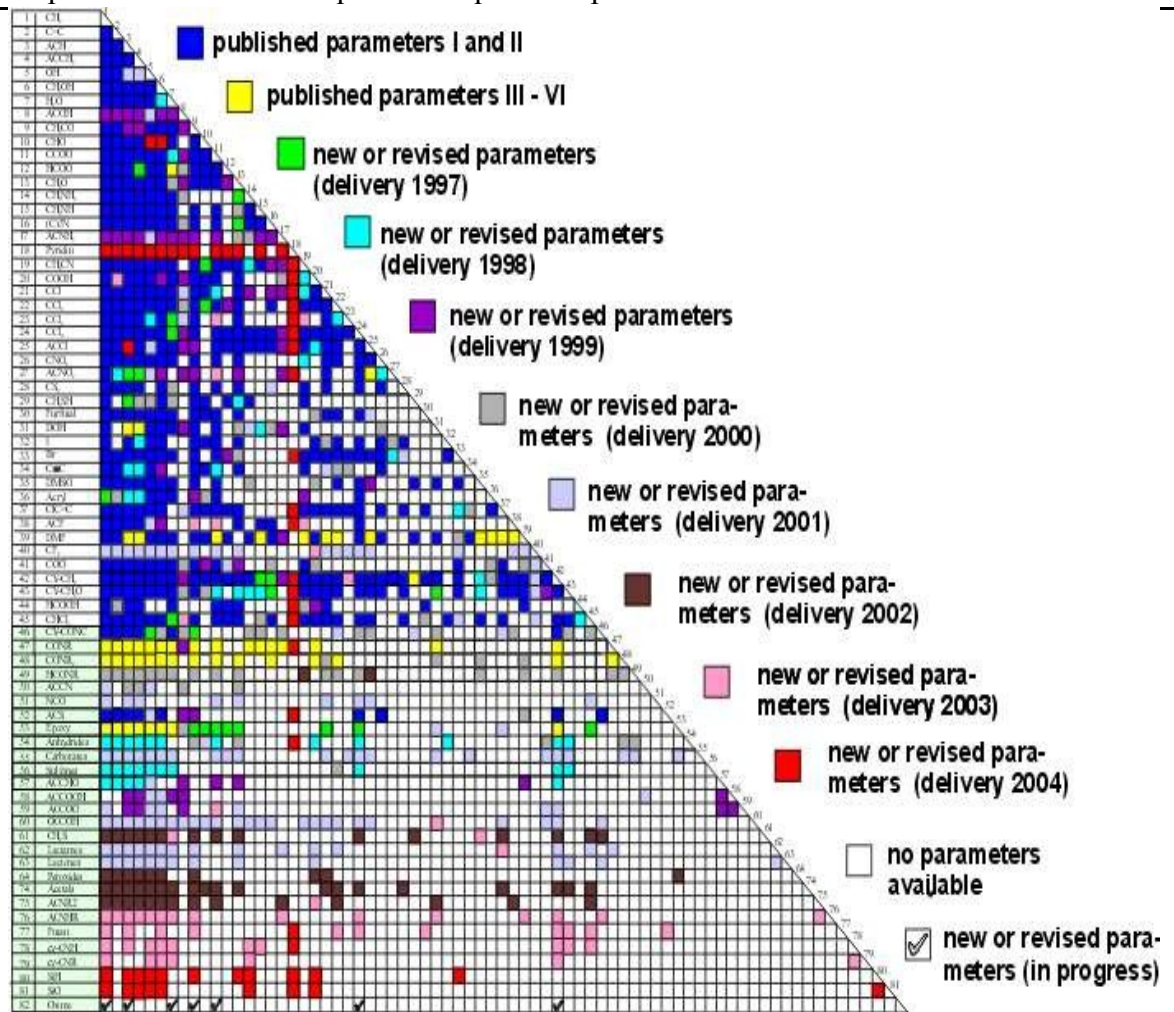
$$\psi_{n,m} = \exp \left(- \frac{a_{n,m} + b_{n,m} T + c_{n,m} T^2}{T} \right) \quad (\text{III-46})$$

Les paramètres $a_{n,m}$, $b_{n,m}$, et $c_{n,m}$ ont été estimés simultanément à partir de plusieurs propriétés thermodynamiques (VLE, h^E , C_p^E , LLE, SLE, γ^∞), plus de 3000 points expérimentaux sont utilisés pour obtenir les paramètres d'interaction d'une seule paire de groupe. Ce nombre illustre que le développement et l'extension de cette méthode de groupe nécessite une large base de données, la plus connue et la plus abondante est celle initiée par l'université de Dortmund DDB ; un état actuel de son contenu en est donné par le tableau (III-1).

Tableau (III-1) : Statut actuel de la banque de données de Dortmund [11].

Type de données	Nombre de données expérimentales	Références
VLE des substances à ébullition normale	18000	4400
VLE des substances à base ébullition.	16000	2100
VLE des systèmes électrolytes.	18000	210
LLE.	10700	1650
Chaleur de mélange h^E .	13600	2200
Coefficient d'activité à dilution infinie.	34400	500
Solubilités des gaz.	8600	1000
Capacités calorifiques d'excès.	1050	225
Données azéotropiques.	42000	5550
SLE	7300	1250
Volume d'excès V^E .	12000	1800
Equilibres d'absorption	3050	380
Propriétés des constituants purs.	83000	12600

L'état de la matrice des paramètres d'interaction de cette version modifiée de Dortmund, est présenté dans la figure (III-3).



↑
New Structural Groups:

46 cy-CONC	60 OCCOH
47 CONR	61 CH ₂ S
48 CONR ₂	62 Lactames
49 HCONR	63 Lactones
50 ACCN	64 Peroxides
51 NCO	74 Acetals
52 ACS	75 ACNR2
53 Epoxy	76 ACNHR
54 Anhydrides	77 Furan
55 Carbonates	78 cy-CNHR
56 Sulfones	79 cy-CNR
57 ACCHO	80 SiH
58 ACCOOH	81 SiO
59 ACCOO	82 Oxime

September 2004

Figure III-3:Etat de la matrice des paramètres de groupes de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund

d- Modèle UNIFAC –FV : [1,3]

Le modèle modifié UNIFAC –FV ou modèle du volume libre est appliqué à des solutions polymériques. Dishy et Prauznitz en 1978, ont montré que la contribution de la partie combinatoire du modèle UNIFAC ne tient pas compte du volume libre de la différence entre le polymère et les molécules du solvant en présence. Si cette différence est insignifiante pour des molécules de faible taille, elle est importante pour les mélanges polymère -solvant

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} + \ln \gamma_i^{\text{fv}} \quad (\text{III-47})$$

Les termes combinatoire et résiduel sont pris du modèle UNIFAC original et le terme de volume libre est donné par l'expression de Flory :

$$\ln \gamma_i^{\text{fv}} = 3c_i \ln \left[\frac{\tilde{v}_i^{1/3} - 1}{\tilde{v}_m^{1/3} - 1} \right] - c_i \left[\left(\frac{\tilde{v}_i}{\tilde{v}_m} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{\tilde{v}_i^{1/3}} \right)^{-1} \right] \quad (\text{III-48})$$

Le volume réduit du solvant \tilde{v} est :

$$\tilde{v}_i = \frac{v_i}{15.17 b r_i'} \quad (\text{III-49})$$

$$r_i' = \frac{1}{M_i} \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (\text{III-50})$$

M_i : poids moléculaire du composé i.

$3c_i$: degré de liberté externe par molécule de solvant.

$v_k^{(i)}$: nombre de groupe de type k dans la molécule i.

b : facteur de proportionnalité égal à 1.28.

Pour plus de simplification, le volume du mélange liquide est supposé additif et le volume réduit du mélange est donné par l'équation :

$$\tilde{v}_m = \frac{v_1 \cdot w_1 + v_2 \cdot w_2}{15.17 b (r_1' w_1 + r_2' w_2)} \quad (\text{III-51})$$

w_i : fraction massique.

v_1, v_2 : volume par gramme du solvant et du polymère respectivement.

e- Approche MHV2-UNIFAC : [5,12]

(Modified Hiron-Vidal mixing solution of second order), ce modèle combine l'équation d'état SRK et le modèle UNIFAC modifié de Lyngby.

Il permet l'extension du modèle UNIFAC à haute pression, aussi l'introduction des paramètres d'interaction des groupes gaz- solvant a amélioré la capacité du modèle UNIFAC dans le domaine des solubilités des gaz.

f- Modèle de Kikic et al: [1,5]

Kikic et al en 1991, ont modifié le modèle UNIFAC original pour la prédiction des coefficients d'activité des systèmes d'électrolytes en utilisant la théorie de Debye Huckel.

Le coefficient d'activité γ_n du solvant n dans un mélange de solvant est calculé à partir de l'équation :

$$\ln \gamma_n = \ln \gamma_n^{\text{D-H}} + \ln \gamma_n^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_n^{\text{résiduel}} \quad (\text{III-52})$$

$\gamma_n^{\text{D-H}}$: le terme de Debye Huckel

$\gamma_n^{\text{combinatoire}}, \gamma_n^{\text{résiduel}}$: le terme combinatoire et résiduel du modèle UNIFAC original.

Le terme de Debye Huckel est calculé à partir de l'expression décrite par Macedo et al (1990) :

$$\ln \gamma_n^{\text{D-H}} = \frac{2AM_n d_s}{b^3 d_n} \left[1 + b\sqrt{I} - \frac{1}{1+b\sqrt{I}} - 2\ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (\text{III-53})$$

$$A = 1.327757 \times 10^5 \cdot \frac{\sqrt{d_s}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (\text{III-54})$$

$$b = 6.359696 \sqrt{\frac{d_s}{\epsilon T}} \quad (\text{III-55})$$

M_n : masse molaire du solvant n.

I : force ionique.

d_n : densité du solvant n pur.

d_s : densité du mélange de solvant.

ϵ : constante diélectrique du mélange de solvant.

$$d_s = \frac{M_s}{\sum_n x'_n M_n / d_n} \quad (\text{III-56})$$

avec :

x'_n : fraction molaire du sel libre.

M_s : masse molaire du mélange liquide.

$$M_s = \sum_n x'_n M_n .$$

g- Modèle UNIFAC "effectif" : (UNIFAC LfV) [2].

Le modèle UNIFAC effectif proposé par Nagota et Koyabu, en 1981, utilise la même expression du terme combinatoire du modèle original UNIFAC, tandis que le terme résiduel est exprimé par :

$$\ln \gamma_i^{\text{résiduel}} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) - \left(\ln \frac{\phi_i}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} \right) \quad (\text{III-57})$$

Ce modèle est utilisé pour les systèmes asymétriques, ainsi que pour les mélanges de polymères.

Le modèle a été développé par Ye Quingguo, Zhong Chongli [13] en 2000, qui ont proposé un modèle similaire appelé r-UNIFAC, son avantage est qu'il ne nécessite pas la connaissance des volumes molaires des liquides, aussi il donne de bons résultats pour les systèmes contenant des fluides supercritiques par rapport au modèle UNIFAC-LfV.

III-1-2.3. 3 Modèle de l'entropie – FV : [1]

Le modèle de l'entropie –FV a été proposé par Elbro et al en 1990 et développé par Kontogeorgis et al en 1993, il est similaire au modèle modifié par Flory-Huggins, mais il utilise les fractions de volume libre au lieu des fractions volumiques. Les contributions des parties combinatoires et du volume libre sont incluses dans un seul terme :

$$\ln \gamma_i^{\text{combinatoire. fv}} = \ln \frac{\phi_i^{\text{fv}}}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i^{\text{fv}}}{x_i} \quad (\text{III-58})$$

ϕ_i^{fv} : fraction de volume libre du constituant i:

$$\phi_i^{\text{fv}} = \frac{x_i \cdot v_{fi}}{\sum_j x_j \cdot v_{fj}} = \frac{x_i (v_i - v_{wi})}{\sum_j x_j (v_j - v_{wi})} \quad (\text{III-59})$$

Le volume libre v_f est défini simplement comme la différence entre le volume molaire et celui de Vander Waals v_w .

III-2- Limitations du modèle UNIFAC modifiée de Dortmund:

S.Delcros et al [14] en 1995, ont mesuré les coefficients d'activité de 33 systèmes binaires. Ether + n Alcane et éther + Alcool, en utilisant la technique d'ébulliométrie comparative. Les résultats expérimentaux ont été comparés par rapport aux valeurs obtenues par l'application de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund, cette dernière a prouvé une performance plus au moins satisfaisante avec une déviation moyenne de 11.3%. Les plus importantes déviations entre les valeurs prédites et expérimentales ont été trouvés pour les systèmes contenant le diisopropyl éther et le 2-5 dioxahexane, ceci a été expliqué par le fait que les paramètres d'interaction utilisés pour les polyéthers sont ceux spécifiques aux monoethers.

D.Constantineson, R.Wittig [15] ont montré, en 2001 que l'application de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund pour les mélanges azéotropiques de diethonmethane en utilisant le groupement "éther" donne de mauvaises prédictions des données d'équilibre

liquide -vapeur ainsi que pour les enthalpies d'excès à causes des effets de proximité, et ils ont proposé un nouveau groupement "acétal".

E.Stenby [16], en 2001 a combiné le modèle UNIFAC avec le traitement thermodynamique proposé par Chen [17] pour la prédiction de CMC des solutions de surfactant non-ionique, il a montré que toutes les versions modifiées du modèle UNIFAC donnent une description du CMC qualitativement similaire à celle trouvée par Chen, il a aussi introduit un nouveau groupement le $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ pour améliorer la prédiction des équilibres de phases de ses solutions aqueuses de surfactant non - ioniques.

Malgré le succès de la méthode UNIFAC originale et ses formes modifiées, leur application sur les mélanges complexes présente souvent des incertitudes remarquables à cause de la simplification de la structure des molécules mis en jeu, qui est basé sur l'approche de solution de groupes.

Des travaux ont été menés pour apporter des modifications à la méthode UNIFAC pour palier aux limitations cités ci dessus, Abildskov et al [18] en 2002, ont proposé un nouveau modèle appelé KT-UNIFAC pour l'estimation des propriétés thermodynamiques de mélange (coefficients d'activité et l'enthalpie d'excès) pour les équilibres liquide-vapeur à partir de deux niveaux de contribution de groupe : le premier niveau concerne les contributions des groupes simples, tandis que le deuxième niveau concerne les contributions de groupes plus complexes constitués des groupes simples du premier niveau.

Dans la méthode KT-UNIFAC, la structure de la molécule du composé est considérée comme un ensemble de deux types de groupes : des groupes du premier ordre et des groupes du second ordre.

Le premier type de groupes décrit une large variété de composés organiques simple, tandis que le deuxième a pour rôle de fournir plus d'informations sur la structure des fragments moléculaires des composés dont leur description était insuffisante à travers les groupes du premier ordre.

Le modèle KT-UNIFAC décompose le coefficient d'activité en trois termes additifs : un terme combinatoire qui tient compte des différences de taille et de forme des

molécules, un terme résiduel du premier ordre qui tient compte des interactions moléculaires, et un terme résiduel du second ordre qui permet de considérer les effets de proximité et de distinguer entre les isomères.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} + \ln \gamma_i^{\text{résiduel(1)}} + W_{R_2} \ln \gamma_i^{\text{résiduel(2)}} \quad (\text{III-60})$$

$W_{R_2} = 0$ pour le modèle KT-UNIFAC du premier ordre.

$W_{R_2} = 1$ pour le modèle KT-UNIFAC du second ordre.

Une comparaison a été faite sur 213 systèmes binaires et 27 systèmes ternaires, les résultats des écarts entre les valeurs expérimentales et estimées par les trois méthodes : UNIFAC original, UNIFAC modifiée de Lungby et le KT-UNIFAC ont montré que généralement les erreurs plus importantes sont obtenues par la méthode UNIFAC original ($\Delta y=4.08\%$) et la méthode UNIFAC modifiée de Lungby ($\Delta y=4.01\%$), alors que la méthode KT-UNIFAC présente une bonne performance vis à vis ces mêmes systèmes ($\Delta y=3.58\%$).

Un nouveau développement d'un grand intérêt est celui de la combinaison du modèle UNIFAC modifiée de Dortmund avec les équations d'état. PSRK est un exemple de cette combinaison, il permet l'extension du domaine d'application du modèle UNIFAC pour des mélanges de composés supercritiques. En même temps cette nouvelle approche donnent les densités et les enthalpies de la phase liquide et la phase vapeur comme étant fonction de température, pression et composition [7,19].

Conclusion :

Il existe certes des méthodes prédictives, mais elles s'appuient pour la détermination des paramètres qu'elles mettent en jeu et le contrôle de leur validité, sur les résultats de mesures expérimentales. Il convient donc d'insister sur cet aspect.

L'application de ces méthodes, aux solutions de polymère et d'électrolyte, même celles des isomères, a été faite mais au prix de modifications importantes entre autres l'addition des

termes correctifs, ou l'introduction de nouveaux groupes. Cette dernière conduit à une multiplication de groupes distincts et donc des paramètres représentant leurs interactions. Comme ces paramètres devront être déterminés à partir des mesures expérimentales, on se trouve à nouveau confronté au problème de la disponibilité des données. La méthode sera sans doute plus précise, mais elle sera moins " prédictive " .

Chapitre IV

STRUCTURES DU PROGRAMME

Introduction:

Après le développement des possibilités d'utilisation des ordinateurs, un bon nombre de programme de simulation a été élaboré pour le calcul des procédés chimiques citons par exemple (PROSIM, ASPEN Plus , CHEMCAD).

Cependant la détermination des équilibres liquide- vapeur sera moins coûteuse et plus rapide mais l'information obtenue est moins fiable que celle obtenue expérimentalement.

Dans ce chapitre, nous présentons le programme informatique élaboré pour le calcul des équilibres liquide- vapeur à pression constante.

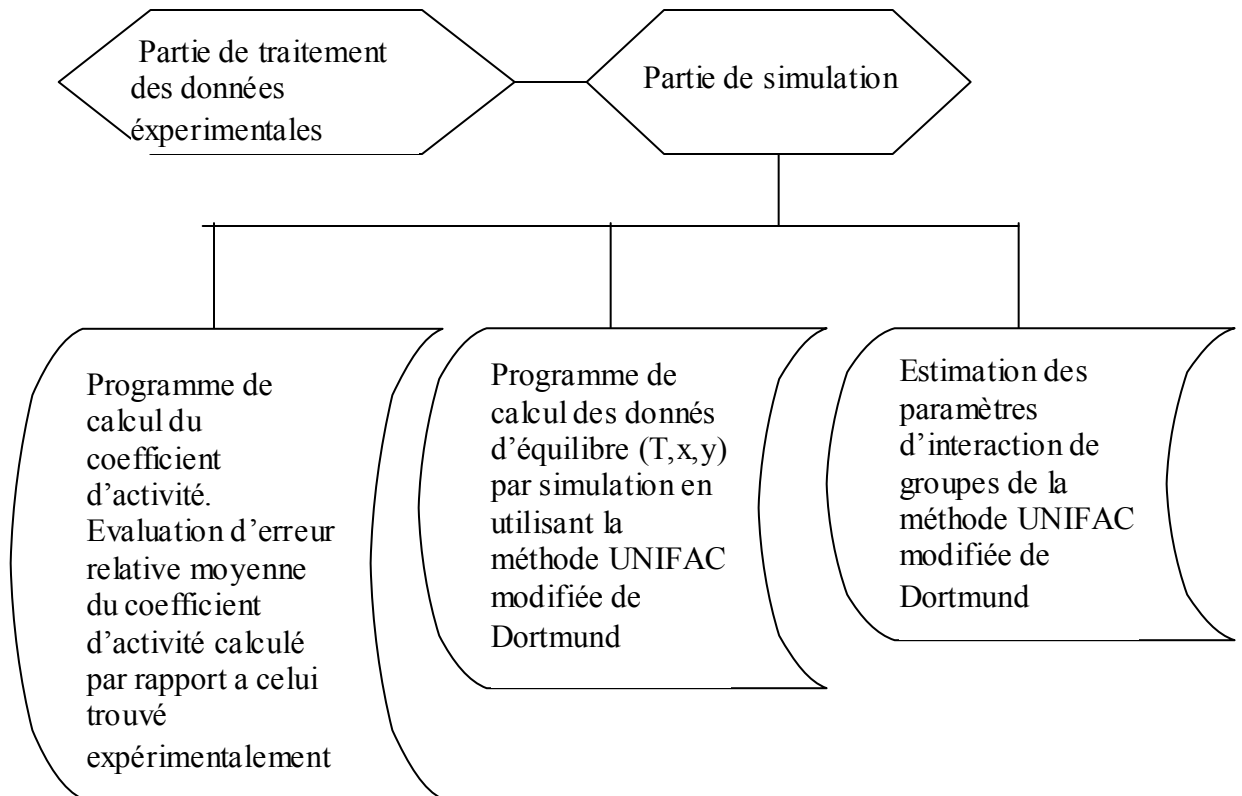
Ce programme se compose de deux parties principales :

1- une partie de traitement des données expérimentales par laquelle on fait le calcul des coefficients d'activité aux différents points de températures en utilisant les données expérimentales (T,x,y), c'est le γ^{exp} .

2- une partie de simulation qui utilise une méthode de contribution de groupe , la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund , cette partie s'articule sur trois sous programmes :

- Programme de calcul du coefficient d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund, c'est le γ^{cal} .
- Programme de calcul des données d'équilibre (T,x,y) par simulation en utilisant le modèle UNIFAC modifiée de Dortmund.
- Programme d'estimation des paramètres d'interaction de groupes, dans le cas où ils n'existent pas dans la littérature.

Le schéma (IV-1) représente la structure générale du programme élaboré



IV-1 Programme de traitement des données expérimentales :

Dans cette partie on introduit les données suivantes :

- Nombre de points de données expérimentales des équilibres liquide- vapeur N, la température T, la composition molaire des deux phases vapeur et liquide.
- Les constantes d' Antoine des deux constituants.
- La pression totale.

Après lecture des données, ce programme calcule les pressions de saturation des deux constituants à chaque point de température par la relation suivante :

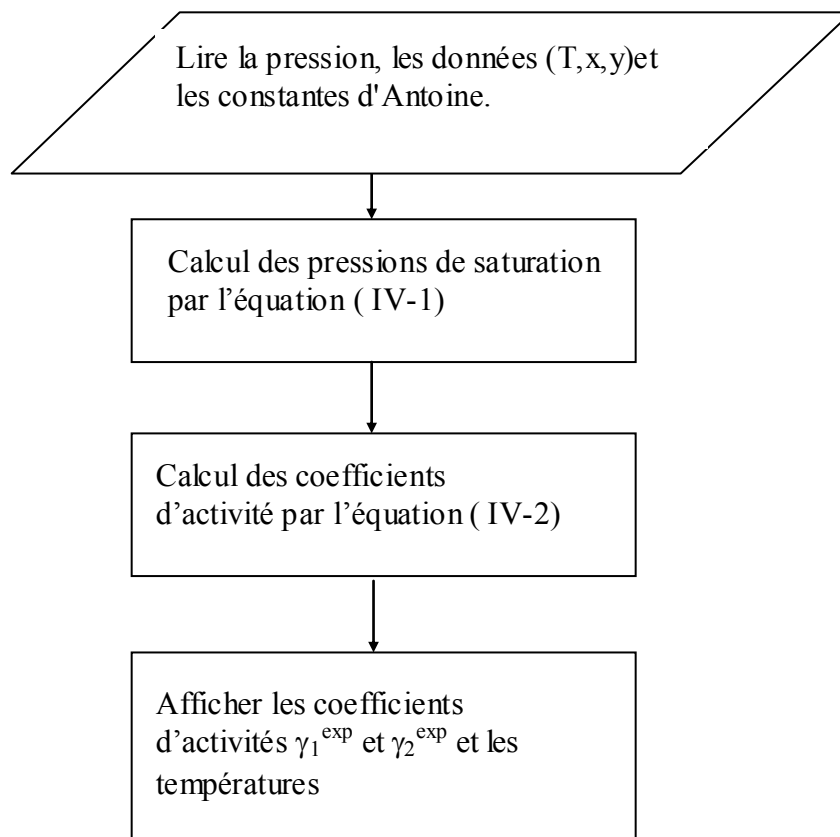
$$\log P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T+C_i} \quad (\text{IV-1})$$

Ces pressions de saturation sont utilisées pour évaluer les coefficients d'activités expérimentaux :

$$\gamma_i^{\text{exp}} = \frac{y_i \cdot P}{x_i \cdot P^{\text{sat}}} \quad (\text{IV-2})$$

L'organigramme 1 présenté ci après permet d'expliquer le processus de calcul des coefficients d'activités expérimentaux.

Organigramme 1 : partie de calcul des coefficients d'activités à partir des données expérimentales T,x,y.



IV-2- Partie simulation :

L'organigramme 2 présente le déroulement du programme de calcul des coefficients d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund.

Tout d'abord, on lit les données citées ci-dessous :

- 1- les températures et les compositions molaires de la phase liquide.
- 2- Nombre de groupement total N, et le nombre de chaque groupement dans les deux constituants.
- 3- Les paramètres d'interactions entre les groupes ainsi que les paramètres de surface et de volume de chaque groupement.

Après la lecture de toutes ces données on passe au calcul du terme combinatoire, puis le terme résiduel du coefficient d'activité en utilisant respectivement les deux relations (III -42), (III -21).

Le coefficient d'activité calculé est la somme des deux termes combinatoire et résiduel.

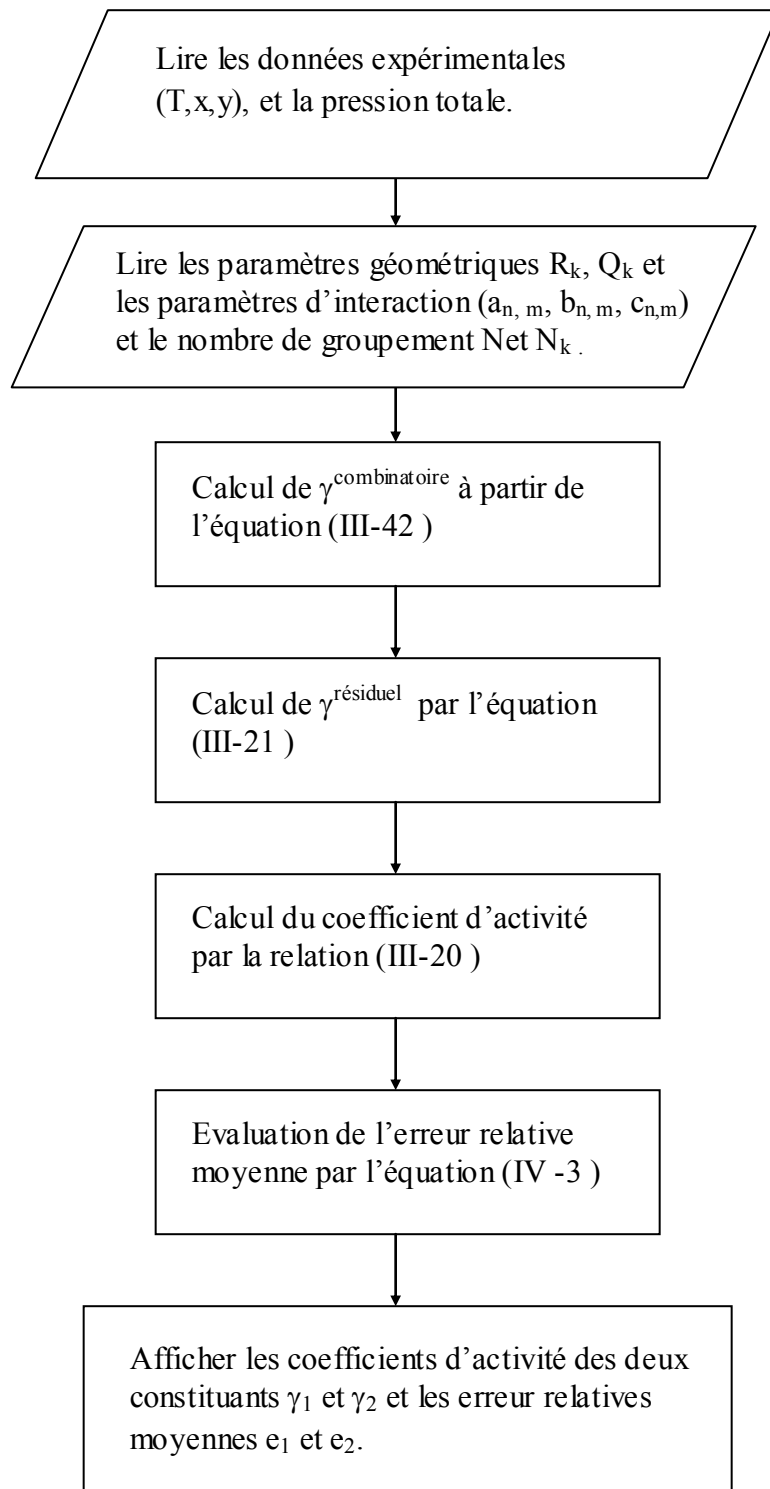
$$\ln \gamma_i^{\text{calculé}} = \ln \gamma_i^{\text{résiduel}} + \ln \gamma_i^{\text{combinatoire}} \quad (\text{III -20})$$

On calcule l'erreur relative moyenne des coefficients d'activité calculés par la méthode UNIFAC modifiée par rapport à ceux trouvés expérimentalement par la relation :

$$e_i = \frac{\left[\sum_k \left(\frac{\gamma_{i,k}^{\text{exp}} - \gamma_{i,k}^{\text{cal}}}{\gamma_{i,k}^{\text{exp}}} \right) \right]}{n} \quad (\text{IV -3})$$

n : nbre de points de données

Organigramme 2 : calcul du coefficients d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund.



L'organigramme 3 présente les étapes d'estimation de la température de bulle en ayant, la pression et la composition de la phase liquide, cette estimation se fait par une méthode itérative.[20,21]

L'approximation initiale de la température est donnée par la relation :

$$T^0 = \sum_i x_i T_i^{\text{sat}} \quad (\text{IV},5)$$

Ou : T_i^{sat} est obtenue de l'équation :

$$T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \log P} - C_i \quad (\text{IV},6)$$

Le processus itératif de cette méthode nécessite un test sur la température T , pour cela une nouvelle température obtenue en suivant les étapes ci-dessous :

- On évalue à cette température T les coefficients d'activité γ_1, γ_2 en appelant le programme de calcul de coefficient d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund.
- On calcule à cette même température les pressions de saturation $P_1^{\text{sat}}, P_2^{\text{sat}}$ par la relation (IV-6).
- Calcul de P_2^{sat} par l'équation :

$$P_2^{\text{sat}} = \frac{P - x_1 (P_1^{\text{sat}} \gamma_1 - P_2^{\text{sat}} \gamma_2)}{\gamma_2} \quad (\text{IV}-7)$$

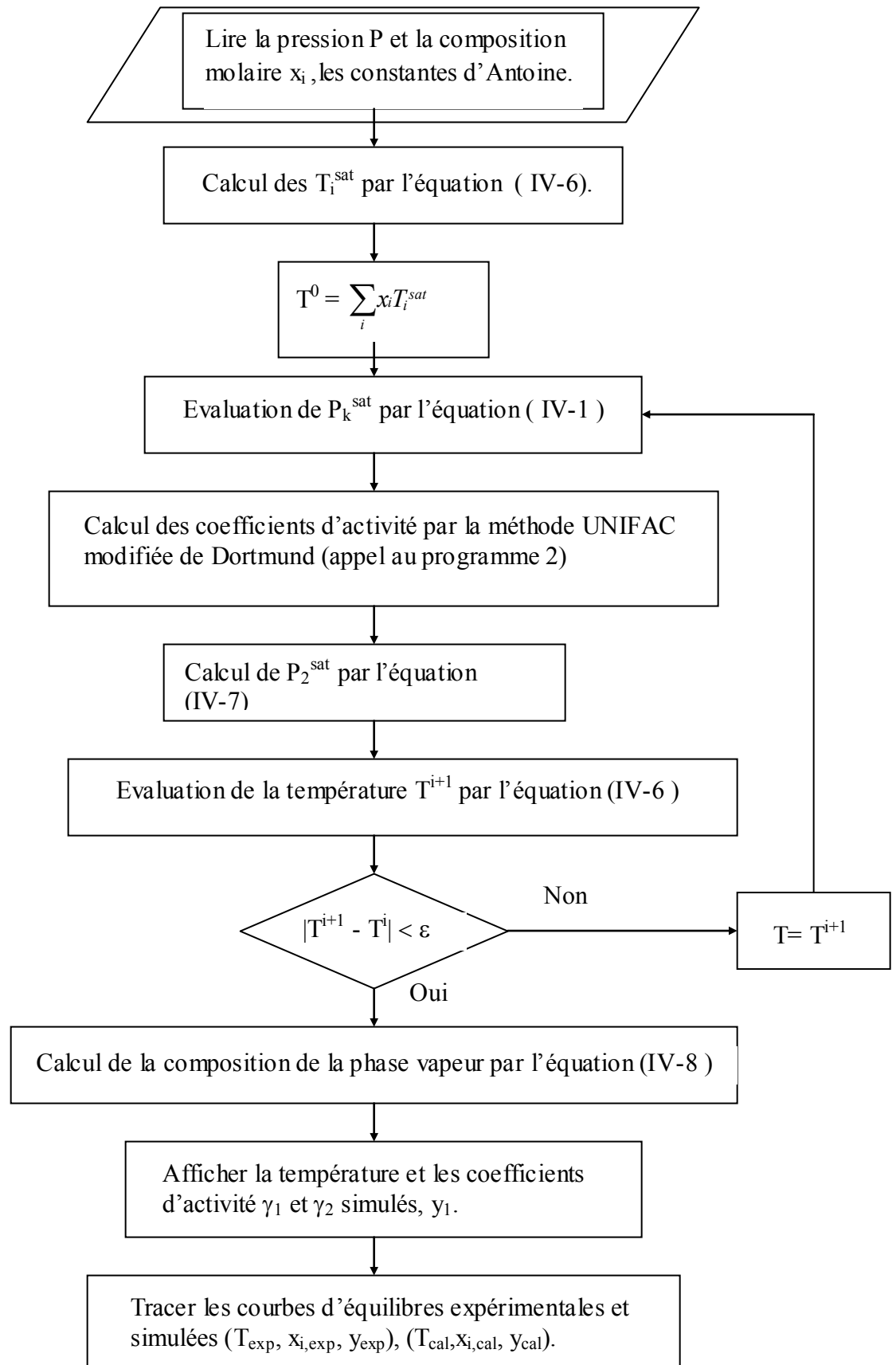
- Evaluation de la nouvelle température en introduisant cette dernière valeur de P_2^{sat} dans l'équation (IV-6).

Une fois obtenue la température qui vérifie la condition $|T^{i+1} - T^i| < \varepsilon$

On calcule à cette température la composition molaire de la phase vapeur par la relation :

$$y_i = \frac{\gamma_i x_i P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (\text{IV}-8)$$

L'organigramme (3) présenté ci-après permet d'expliquer le processus itératif de cette méthode de résolution

Organigramme 3 : programme de calcul des données d'équilibre (T, x, y)

L'organigramme 4 représente la procédure d'estimation des paramètres d'interaction, de surface et de volume des groupements :

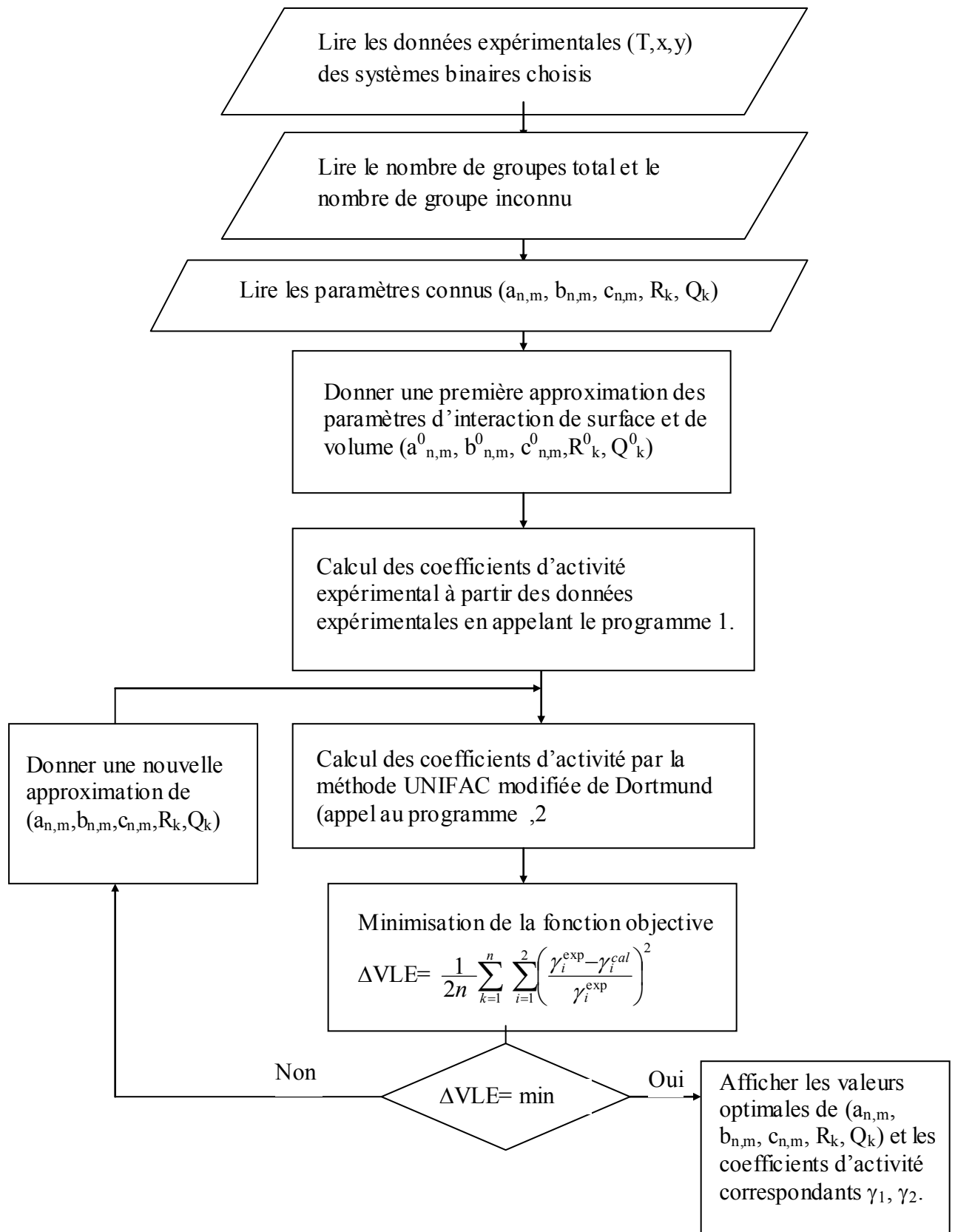
- après avoir choisi les systèmes binaires adéquats et fragmenter les constituants en groupements, on détermine le nombre des groupes dont les paramètres sont inconnus
- on donne une première approximation aux paramètres inconnus correspondant au groupement choisi.
- On calcule les coefficients d'activité par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund.
- On minimise la fonction objective suivante :

$$\Delta VLE = \frac{1}{2n} \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\gamma_i^{\text{exp}} - \gamma_i^{\text{cal}}}{\gamma_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (\text{IV-9})$$

Cette minimisation est faite par la méthode de Simplex Nelder Mead [22]. (voir annexe A1).

Les interactions du groupe C-O-C avec le groupe qui décrit une double liaison dans un cycle n'existent pas dans la littérature, le nombre d'inconnus de cette paire de groupe est de 8 paramètres, et le nombre total que génèrent une telle décomposition est élevé vu qu'il faut également prévoir les interactions de cette double liaison avec tous les autres groupements (CH₃, CH₂,). Une telle estimation nécessite un large intervalle et une grande précision des points expérimentaux. Ce programme n'a pu être utilisé vu le nombre de points expérimentaux disponibles

Organigramme 4 : Estimation des paramètres d'interaction de groupes et les paramètres de surface et de volume.



Chapitre V

PARTIE EXPERIMENTALE

Introduction :

Les données des équilibres liquide- vapeur des mélanges binaires de composés terpéniques sont souvent peu courantes dans la littérature, ce qui nous a conduit; et dans le souci de contribuer à tester la validité de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund vis-à-vis les mélanges de composés terpéniques en particulier ceux ayant une fonction époxy; de procéder à la mesure expérimentale des équilibres liquide -vapeur de ce type de mélanges.

Parmi les composés terpéniques, ceux qui contiennent une fonction éther ou époxy, le plus courant est le 1.8 cinéole. Mais on peut citer bien d'autres parmi lesquels: le carvacryl-méthyl ether, le thymyl-methyl ether , l'oxyde de cis carvone, les oxydes de Linalool, l'oxyde de Nérol, l'oxyde de piperitone...

L'application de la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund aux composés terpéniques (voir chapitre VI) a montré des limites ,l'erreur peut parfois atteindre les 17% , ces déviations sont dues à la complexité de la structure des molécules utilisées, nous proposons alors pour essayer d'expliquer les sources d'erreurs de ces déviations de comparer les données expérimentales aux valeurs obtenues par calcul en utilisant les mélanges binaires contenant un seul composé terpénique, le deuxième étant simple de point de vue décomposition (toutes les données de groupes résultant de sa décomposition sont disponibles) . Alors dans cet deuxième axe nous nous sommes penché à la détermination expérimentale des équilibres liquide -vapeur à pression constante de trois mélanges binaires comportant le composé terpénique 1,8 Cinéole.

Les mélanges étudiés sont :

Toluène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾.

Cyclohexane ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾.

Ethylbenzène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾.

Pour effectuer les mesures des équilibres liquide-vapeur on a réalisé un montage similaire à l'ébulliomètre d'Othmer [4], sur le quel on a apporté quelques modifications.

V-1- Description du montage : Figure (V-1)

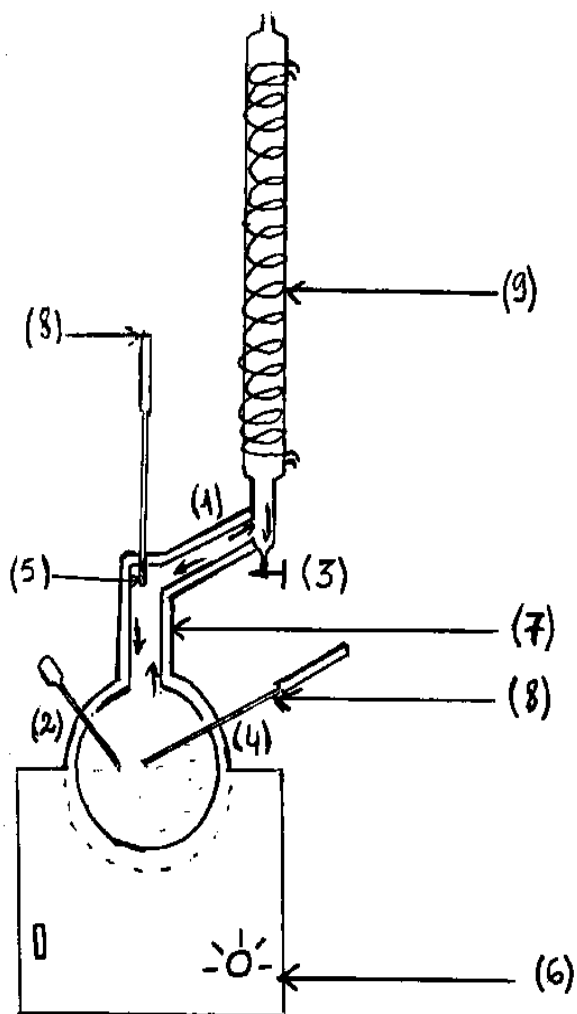
Dans cet ébulliomètre, la vapeur est générée en faisant bouillir le liquide dans le ballon d'ébullition, le chauffage est assuré à l'aide d'un chauffe ballon régulé, une partie de la vapeur condensée revient vers le bouilleur à l'aide d'un tube incliné (1). L'autre partie est recueillie dans un petit ballon. Les points (2) et (3) sont les points de prélèvements des échantillons de la phase liquide et la phase vapeur, les températures des deux phases liquide et vapeur respectivement sont prises dans les points (4) et (5) à l'aide de deux sondes de températures digitales de précision 0.01. Le ballon et le chemin vers le condenseur sont thermiquement isolés à l'aide de couches de laine de verre et de liège afin d'éviter toute condensation partielle de la vapeur, et qui peut provoquer un changement de composition de l'équilibre surtout pour les systèmes de volatilité relative importante.

V-3- Produits :

Les produits utilisés sont :

- 1-8 cinéole de pureté $\geq 98\%$ Fluka
- Toluène. de pureté $\geq 97\%$ Riedel de Hain.
- Cyclohexane. de pureté $\geq 98\%$ Riedel de Hain.
- Ethylbenzène. de pureté $\geq 98.5\%$ Riedel de Hain.
- α -Pinène de pureté $\geq 98\%$ Riedel de Hain

Ces produits ont été utilisés directement sans leur faire subir une purification préliminaire.



- (1) - tube incliné.
- (2) -prélèvement de la phase liquide.
- (3) -prélèvement de la phase vapeur.
- (4) -point de mesure de la température de la phase liquide.
- (5) -point de mesure de la température de la phase vapeur.
- (6) -chauffe ballon.
- (7) -isolation thermique.
- (8) -sonde de température.
- (9) -réfrigérant.

Figure (V-1): Montage de mesure expérimentale des équilibres liquide - vapeur

V-4- Mode opératoire :

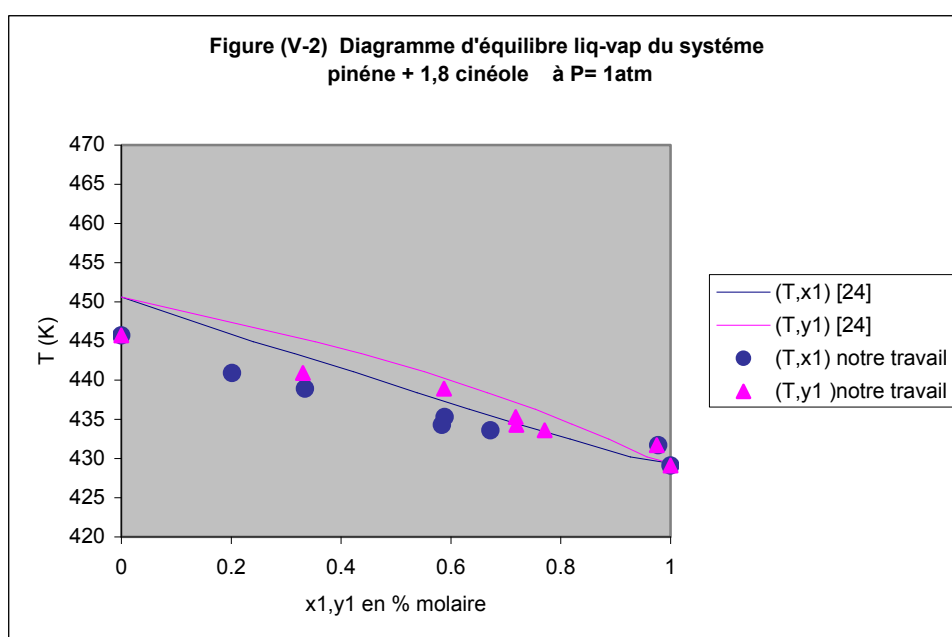
On remplit au $\frac{2}{3}$ le ballon d'ébullition avec un mélange binaire de composition initiale choisie, on laisse chauffer jusqu'à ce qu'on atteigne l'équilibre, ce dernier est atteint quand les températures des deux phases sont identiques. A ce moment on prélève deux échantillons de la phase liquide et vapeur respectivement pour déterminer leur composition, le mode d'analyse utilisé est la réfractométrie. (par étalonnage voir annexe A2).

Remarque : il est difficile d'avoir les deux phases en équilibre ; il faut réduire au minimum le chemin de la phase vapeur vers le condenseur pour éviter la rectification .

Vue la perte de chaleur qui peut exister le long de ce dernier chemin , on trouve souvent une légère différence entre les températures des deux phases ce qui nous a conduit de prendre la température d'équilibre comme étant la moyenne arithmétique de ces deux températures.

La précision donnée par ce montage a été vérifiée sur le système α -pinène + 1.8 cinéole, pour le quel on dispose les données d'équilibre liquide -vapeur dans la littérature [23,24]. Les courbes d'équilibre de la référence [24] et celles mesurés par notre montage sont représentées sur la figure (V-2).

Nos résultats se trouvent dans un écart limite de 8.85 %.



V-5- Résultats :

Les valeurs expérimentales des données d'équilibre liquide- vapeur (T, x, y) des systèmes binaires :

Toluène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾.

Cyclohexane ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾.

Ethylbenzène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾.

Sont récapitulées dans les tableaux (V-1) à (V-3) .

Tableau (V-1) : Données expérimentales (T, x, y) du système binaire
toluène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. à P= 1atm

T(K)	x ₁	y ₁
377.8	1.0000	1.0000
390.4	0.8614	0.9739
395	0.596	0.8995
397	0.4071	0.7795
407.9	0.3506	0.6076
423.8	0.3246	0.5909
424.0	0.1862	0.5873
424.4	0.1761	0.5819
426.8	0.1434	0.4797
436.1	0.0606	0.3275
445.7	0.0000	0.0000

Tableau (V-2) : Données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur (T, x, y) du système cyclohexane ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. à P= 1atm

T(K)	x ₁	y ₁
349.2	1.0000	1.0000
357.7	0.94	0.9968
363.3	0.8463	0.9924
373	0.6335	0.9742
384.4	0.4814	0.9412
393.0	0.4507	0.9294
404.4	0.2436	0.7952
413.0	0.1952	0.7412
424.4	0.1004	0.4962
433.0	0.0517	0.385
438.6	0.0273	0.2041
445.7	0.0000	0.0000

Tableau (V-3) : Données expérimentales (T, x, y) du système binaire ethylbenzène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. à P= 1atm

T(K)	X ₁	y ₁
405.4	1.0000	1.0000
413.4	0.907	0.9609
415.6	0.735	0.8856
419.1	0.5844	0.7982
420.9	0.5032	0.7345
425.6	0.4157	0.6176
432.6	0.2820	0.4919
436.5	0.2401	0.4787
442.5	0.1642	0.3452
442.9	0.1236	0.2832
443.3	0.0603	0.138
445.7	0.0000	0.0000

Chapitre VI

APPLICATION DU MODELE UNIFAC

MODIFIE DE DORTMUND

Introduction :

Dans l'optique de tester la validité du modèle UNIFAC (version modifiée de Dortmund) vis à vis des mélanges complexes, nous appliquons ce modèle sur deux types de mélanges afin de prédire les données d'équilibres liquide -vapeur qui seront par la suite comparées à celles trouvées expérimentalement.

Le premier type de mélanges consiste en systèmes binaires de composés terpéniques, il s'agit des systèmes : 1.8 cinéole + α pinène, 1.8 cinéole + limonène, α pinène + limonène. Les données expérimentales d'équilibre liquide -vapeur de ces mélanges sont disponibles dans la littérature [23,24].

Tandis que le deuxième type est un mélange d'un composé terpénique avec un composé non terpénique : Toluène + 1.8 cinéole, Cyclohexane + 1.8 cinéole, Ethylbenzène + 1.8 cinéole. Les données expérimentales d'équilibre liquide -vapeur de ce deuxième type de mélanges n'existent pas dans la littérature, donc la comparaison des valeurs prédites sera faite par rapport à nos résultats expérimentaux.

VI-1- Choix de décomposition :

L'application du modèle UNIFAC modifiée de Dortmund nécessite la connaissance des paramètres géométriques (paramètres de surface et de volume) des groupements constituant les molécules, ainsi que les paramètres d'interaction correspondant à chaque paire de groupe. Il est donc impératif de définir clairement l'ensemble des groupes considérés pour chaque molécule.

Cela semble à première vue arbitraire et c'est le cas souvent, mais la comparaison des résultats calculés avec ceux trouvés expérimentalement montre que la qualité des prédictions dépend de la manière dont les groupements ont été définis.

Pour les molécules étudiées, quelques groupements n'apparaissent pas dans la version modifiée du modèle UNIFAC, alors on a jugé utile de proposer des décompositions diverses dont les groupements choisis sont proches des groupements figurants dans la liste des groupements de la référence [11] spécifique à cette version.

Les systèmes que nous traitons comprennent trois composés terpéniques, les deux premiers représentent des monoterpènes insaturés de formule brute $C_{10}H_{16}$ se sont le α -pinène et le limonène, alors que le troisième appartient à la famille des composés oxygénés : c'est le 1.8 cinéole de formule $C_{10}H_{18}O$.

Les formules chimiques de ces composés sont représentées ci-dessous :

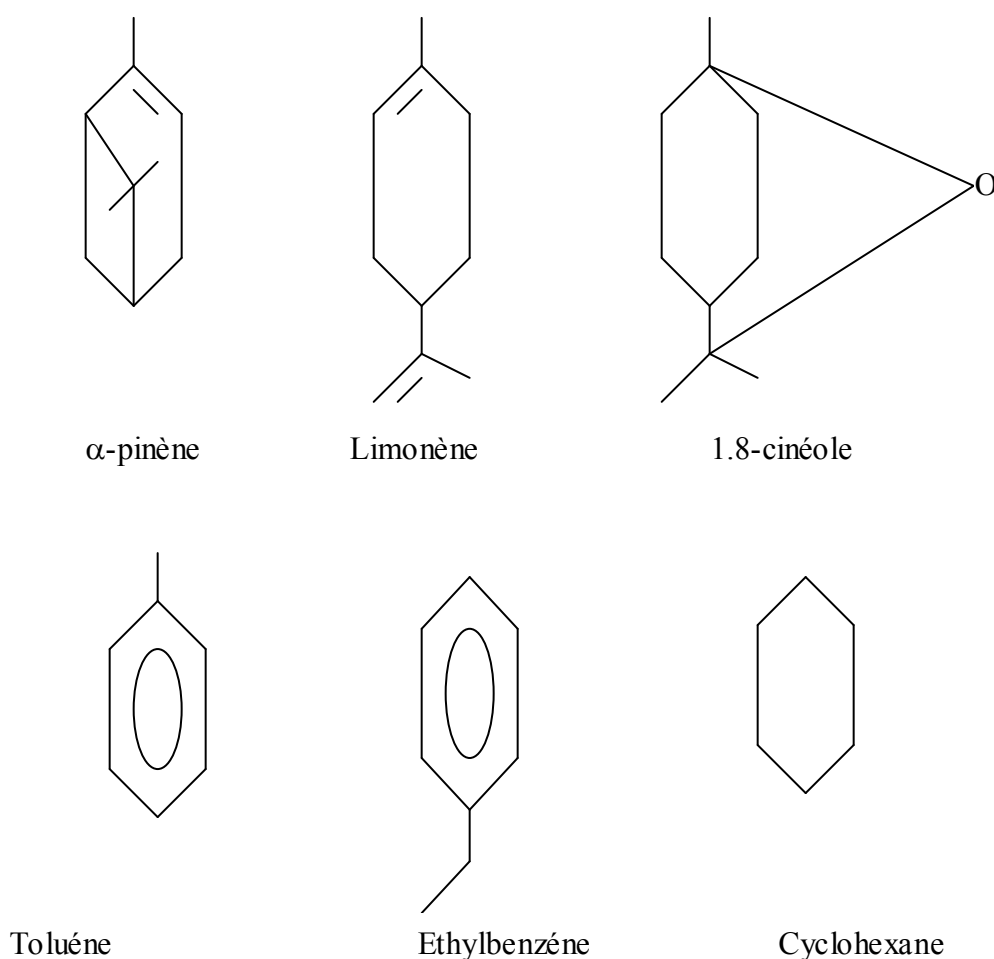


Figure (VI-1) : Structure chimiques des composés choisis

VI-2- Propriétés des corps purs :

Les pressions de vapeur saturante des corps purs sont évaluées à partir de l'équation

$$\text{d'Antoine } \log P^{\text{sat}}(\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C}$$

Tableau (VI-1) : constantes d'Antoine [25,26,27]

Composés chimiques	A	B	C
1,8cinéole	7.98	2154.1	245.8
α -pinène	7.59	1875.1	241.6
Limonène	6.98	1584.6	208.9
Toluène	6.954	1344.88	219.48
Cyclohexane	6.841	1201.53	222.65
Ethylbenzène	6.957	1421.21	213.2

Tableau (VI-2) : températures d'ébullition des corps purs

Composés chimiques	T(K) Ref [27]	T(K) mesurée	T(K) prévue par l'équation d'Antoine
1,8 cinéole	449.6	445.7	449.6
α -pinène	429.4	429.1	429.5
Limonène	450.6	-	450.6
Toluène	383.6	377.8	383.6
Cyclohexane	353.7	349.2	353.7
Ethylbenzène	409.1	405.4	408.4

Pour la représentation des groupements fonctionnels existants dans chaque molécule, nous utilisons les notations suivantes :

CH₃ : groupement simple dans un hydrocarbure paraffinique.

CH₂ : groupement simple dans une paraffine.

C=CH₂ : simple double liaison dans un alcène entre C et CH₂.

C=CH : simple double liaison dans un alcène entre C et CH.

ACH : groupement CH dans un cycle benzénique.

ACCH₃ : groupement CH₃ dans un cycle benzénique.

CH₃CO : simple liaison entre les groupements CH₃ et CO.

c-CH₂ : groupement CH₂ dans un cycle.

c-CH : groupement CH dans un cycle.

c-C : groupement C dans un cycle.

COC : groupement époxyde.

c-CH₂OCH₂ : groupement éther dans un cycle.

Dans le travail antérieur [28], deux hypothèses de décompositions ont été étudiées, la première était de considérer la double liaison qui existe dans le cycle formant les composés terpéniques comme un groupement CH dans un cycle benzénique (ACH), alors que la deuxième hypothèse assimile la double liaison qui existe dans le cycle en question à une double liaison dans un alcène (C=CH₂).

- **1^{er} Décomposition :**

Tableau (VI-3) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène + Limonène (1^{er} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	ACH	ACCH ₃	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	2	0	1	1	2	2	1
Limonène	1	1	1	1	3	1	0

Tableau (VI-4) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène + 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₃	CH ₃ CO	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	2	1	1	0	2	2	1
1.8 cinéole	2	0	0	1	4	1	1

Tableau (VI-5) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du Système Limonène + 1.8 cinéole (1^{ère} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	ACH	ACCH ₃	CH ₃ CO	C-CH ₂	C-CH	C-C
Limonène	1	1	1	1	0	3	1	0
1.8 cinéole	2	0	0	0	1	4	1	1

Après lecture des données concernant les paramètres de volume et de surface, ainsi que les paramètres d'interaction entre groupes, on fait appel au programme UNIFAC pour le calcul des coefficients d'activité et les données d'équilibre liquide-vapeur (T, x, y), puis on procède à la comparaison des valeurs expérimentales avec celles calculées.

Tableau (VI-6) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculés par l'application de la première décomposition au système α -pinène ⁽¹⁾ + Limonène ⁽²⁾ à P=1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
450.0	0.0207	0.9431	0.9737	0.9995	1.0000
448.0	0.1063	0.9567	0.9630	0.9859	0.9995
444.9	0.2399	0.9082	0.9860	0.9604	0.9985
443.4	0.3149	0.9584	0.9890	0.9581	0.9974
441.1	0.4221	0.9577	0.9848	0.9521	0.9915
438.4	0.5383	0.9734	0.9957	0.9436	0.9935
436.3	0.6334	0.9884	0.9975	0.9224	0.9915
434.4	0.7222	0.9919	0.9986	0.9301	0.9886
432.5	0.8167	0.9975	0.9995	0.9281	0.9876
430.2	0.9266	1.0085	0.9999	0.9361	0.9853
		e ₁ = 2.34 %		e ₂ = 4.45 %	

e_i : erreur relative moyenne exprimée par :

$$e_i = \frac{\left[\sum \left(\frac{\gamma_k^{\text{exp}} - \gamma_k^{\text{cal}}}{\gamma_k^{\text{exp}}} \right) \right]}{m} \quad (\text{VI-1})$$

m : représente le nombre de points calculés.

Tableau (VI-7) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la première décomposition au système α -pinène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. P=1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.0	0.028	0.8476	1.3118	1.0061	1.0001
446.2	0.1346	0.9521	1.2587	1.0206	1.0038
444.7	0.2059	0.9482	1.225	1.0269	1.0093
441.3	0.3628	0.9559	1.1564	1.0478	1.0326
439.5	0.4462	0.9714	1.1235	1.0503	1.0529
438.3	0.5054	0.9833	1.1018	1.0425	1.0716
435.8	0.6255	0.9952	1.0627	1.0512	1.229
433.6	0.7495	0.9983	1.0305	1.0539	1.2017
431.4	0.8678	1.0090	1.0092	1.0279	1.3125
429.6	0.9646	1.0147	1.0007	1.0442	1.4415
		$e_1 = 17.62\%$		$e_2 = 9.34\%$	

Tableau (VI-8) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la première décomposition au système Limonène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. P=1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.6	0.0257	0.9305	1.1292	1.0035	1.0000
449.8	0.1591	0.9815	1.097	1.0029	1.003
450.0	0.2296	0.9867	1.0817	0.9986	1.0063
450.2	0.3905	0.9969	1.0518	0.9936	1.019
450.3	0.4804	0.9971	1.038	0.9924	1.0294
450.4	0.8452	0.9993	1.0293	0.9930	1.0386
450.5	0.6638	0.9985	1.0162	0.9868	1.0589
450.5	0.7222	1.0004	1.0111	0.9855	1.0709
450.6	0.8712	1.001	1.0024	0.9775	1.1078
450.6	0.9494	1.0014	1.0003	0.9756	1.1311

e₁ = 5.86%

e₂ = 5.71%

- **2^{ème} Décomposition :**

Tableau (VI-9) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène ⁽¹⁾ + limonène ⁽²⁾ (2^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	C=CH	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	3	0	1	2	2	1
Limonène	2	1	1	3	1	0

Tableau (VI-10) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène ⁽¹⁾+ 1.8 cinéole ⁽²⁾ (2^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH	CH ₃ CO	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	3	1	0	2	2	1
1.8 cinéole	2	0	1	4	1	1

Tableau (VI-11) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système limonène ⁽¹⁾+ 1.8 cinéole ⁽²⁾ (2^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	C=CH	CH ₃ CO	c-CH ₂	c-CH	c-C
Limonène	2	1	1	0	3	1	0
1.8 cinéole	2	0	0	1	4	1	1

Tableau (VI-12) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système α -pinène ⁽¹⁾ + Limonène ⁽²⁾. P=1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
450.0	0.0207	0.9431	0.9837	0.9995	1.0000
448.0	0.1063	0.9567	0.9872	0.9859	0.9998
444.9	0.2399	0.9082	0.9917	0.9604	0.9990
443.4	0.3149	0.9584	0.9937	0.9581	0.9984
441.1	0.4221	0.9577	0.9960	0.9521	0.9974
438.4	0.5383	0.9734	0.9977	0.9436	0.9961
436.3	0.6334	0.9884	0.9987	0.9224	0.9951
434.4	0.7222	0.9919	0.9994	0.9301	0.9942
432.5	0.8167	0.9975	0.9998	0.9281	0.9934
430.2	0.9266	1.0085	1.0000	0.9361	0.9926

$$e_1 = 2.54 \%$$

$$e_2 = 4.78 \%$$

Tableau (VI-13) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système α -pinène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. P=1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.0	0.028	0.8476	1.2433	1.0061	1.0001
446.2	0.1346	0.9521	1.2114	1.0206	1.0028
444.7	0.2059	0.9482	1.1889	1.0269	1.0072
441.3	0.3628	0.9559	1.1392	1.0478	1.0265
439.5	0.4462	0.9714	1.1133	1.0503	1.0442
438.3	0.5054	0.9833	1.0954	1.0425	1.0609
435.8	0.6255	0.9952	1.0613	1.0512	1.1089
433.6	0.7495	0.9983	1.0311	1.0539	1.1863
431.4	0.8678	1.0090	1.0098	1.0279	1.3021
429.6	0.9646	1.0147	1.0007	1.0442	1.4459
		e ₁ = 15.58 %		e ₂ = 9.18 %	

Tableau (VI-14) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la deuxième décomposition au système limonène ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole ⁽²⁾. P=1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.6	0.0257	0.9305	1.2353	1.0035	1.0001
449.8	0.1591	0.9815	1.1858	1.0029	1.0043
450.0	0.2296	0.9867	1.1611	0.9986	1.0094
450.2	0.3905	0.9969	1.1092	0.9936	1.0305
450.3	0.4804	0.9971	1.0832	0.9924	1.0494
450.4	0.5452	0.9993	1.0661	0.9930	1.0672
450.5	0.6638	0.9985	1.0388	0.9868	1.1105
450.5	0.7222	1.0004	1.0275	0.9855	1.1383
450.6	0.8712	1.001	1.0065	0.9775	1.2353
450.6	0.9494	1.0014	1.001	0.9756	1.3062
		e ₁ = 10.53 %		e ₂ = 10.66 %	

A partir des résultats obtenus ci-dessus, il est clair que parmi les deux décompositions proposées, c'est la deuxième décomposition qui donne les écarts plus inférieurs pour le système (α -pinène + 1.8 cinéole), alors que pour le système (limonène + 1.8 cinéole) les écarts les plus faibles sont obtenus par la première décomposition. Pour le système (α -pinène + limonène) les deux décompositions donnent des erreurs de même ordre de grandeur.

Toute fois, on constate que les écarts sont appréciables pour les deux derniers systèmes étudiés (α -pinène + 1.8 cinéole et limonène + 1.8 cinéole) comparativement au système (α -pinène + limonène), ceci peut être expliqué par le fait que la deuxième molécule 1.8 cinéole, appartient à la famille des composés oxygénés, contrairement au α -pinène et le limonène qui représentent des monoterpènes insaturés, l'oxygène se trouve plutôt dans la liaison cyclique c-CH₃COC qui n'existe pas sur les tables, les approximations faites dans ce cas ne sont pas acceptables, c'est dans ce cadre qu'on compte poursuivre notre étude.

Afin de bien décrire la liaison O cyclique, et aussi pour permettre de généraliser l'hypothèse de décomposition de la double liaison dans un cycle, et dans le souci d'améliorer la description du groupement c-CH₃COC, on propose deux autres décompositions, la première assimile le groupement en question en c-CH₂OCH₂, tandis que la deuxième l'approche en groupement COC, dont les paramètres d'interaction de groupes de surface et de volume ont été estimés en 2001 par J. Lohmann et R. Joh [29]

3^{ème} Décomposition :

Tableau (VI-15) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène + 1.8 cinéole (3^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₃	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	2	1	1	0	2	2	1
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1	0

Tableau (VI-16) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (3^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	ACH	ACCH ₃	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH
Limonène	1	1	1	1	0	3	1
1.8 cinéole	3	0	0	0	1	4	1

Tableau (VI-17) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la troisième décomposition au système α -pinène + 1.8 cinéole. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.0	0.028	0.8476	1.2323	1.0061	1.001
446.2	0.1346	0.9521	1.1972	1.0206	1.0032
444.7	0.2059	0.9482	1.1735	1.0269	1.0079
441.3	0.3628	0.9559	1.1239	1.0478	1.0278
439.5	0.4462	0.9714	1.0992	1.0503	1.0453
438.3	0.5054	0.9833	1.0826	1.0425	1.0614
435.8	0.6255	0.9952	1.0520	1.0512	1.1062
433.6	0.7495	0.9983	1.0257	1.0539	1.1751
431.4	0.9678	1.0090	1.008	1.0279	1.273
429.6	0.9646	1.0147	1.0006	1.0442	1.3887
		e ₁ = 14.56 %		e ₂ = 8.19 %	

Tableau (VI-18) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la troisième décomposition au système limonène + 1.8 cinéole. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.6	0.0257	0.9305	1.0248	1.0035	1.0000
449.8	0.1591	0.9815	1.0053	1.0029	1.0019
450.0	0.2296	0.9867	0.9975	0.9986	1.0038
450.2	0.3905	0.9969	0.9862	0.9936	1.0087
450.3	0.4804	0.9971	0.9838	0.9924	1.0106
450.4	0.5452	0.9993	0.9836	0.9930	1.0108
450.5	0.6638	0.9985	0.9862	0.9868	1.0063
450.5	0.7222	1.0004	0.9886	0.9855	1.007
450.6	0.8712	1.001	0.9962	0.9775	0.9694
450.6	0.9494	1.0014	0.9992	0.9756	0.9391

e₁ = 2.05 %

e₂ = 1.40 %

- **4^{ème} Décomposition :**

Tableau (VI-19) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₃	COC	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	2	1	1	0	2	2	1
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1	0

Tableau (VI-20) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (4^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	ACH	ACCH ₃	COC	c-CH ₂	c-CH
Limonène	1	1	1	1	0	3	1
1.8 cinéole	3	0	0	0	1	4	1

Tableau (VI-21) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système α -pinène + 1.8 cinéole. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.0	0.028	0.8476	1.2418	1.0061	1.0001
446.2	0.1346	0.9521	1.1963	1.0206	1.0034
444.7	0.2059	0.9482	1.1682	1.0269	1.0083
441.3	0.3628	0.9559	1.1129	1.0478	1.0281
439.5	0.4462	0.9714	1.0874	1.0503	1.0444
438.3	0.5054	0.9833	1.0710	1.0425	1.0589
435.8	0.6255	0.9952	1.0424	1.0512	1.097
433.6	0.7495	0.9983	1.0198	1.0539	1.1512
431.4	0.9678	1.0090	1.0058	1.0279	1.2211
429.6	0.9646	1.0147	1.0004	1.0442	1.2953
		e ₁ = 14.12 %		e ₂ = 6.45 %	

Tableau (VI-22) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système limonène + 1.8 cinéole P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.6	0.0257	0.9305	0.9786	1.0035	0.9999
449.8	0.1591	0.9815	0.9823	1.0029	0.9995
450.0	0.2296	0.9867	0.9843	0.9986	0.9990
450.2	0.3905	0.9969	0.9889	0.9936	0.9969
450.3	0.4804	0.9971	0.9914	0.9924	0.9950
450.4	0.5452	0.9993	0.9931	0.9930	0.9932
450.5	0.6638	0.9985	0.9958	0.9868	0.9989
450.5	0.7222	1.0004	0.9970	0.9855	0.9862
450.6	0.8712	1.001	0.9993	0.9775	0.9775
450.6	0.9494	1.0014	0.9998	0.9756	0.9717
		e ₁ = 0.82 %		e ₂ = 0.19 %	

- 5^{ème} Décomposition :

Tableau (VI-23) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène + 1.8 cinéole (5^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	3	1	0	2	2	1
1.8 cinéole	3	0	1	4	1	0

Tableau (VI-24) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (5^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	C=CH	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH
Limonène	2	1	1	0	3	1
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1

Tableau (VI-25) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 5^{ème} décomposition au système α -pinène + 1.8 cinéole. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.0	0.028	0.8476	1.1521	1.0061	1.0001
446.2	0.1346	0.9521	1.1217	1.0206	1.0026
444.7	0.2059	0.9482	1.1028	1.0269	1.0064
441.3	0.3628	0.9559	1.0665	1.0478	1.0208
439.5	0.4462	0.9714	1.0503	1.0503	1.0323
438.3	0.5054	0.9833	1.0401	1.0425	1.0421
435.8	0.6255	0.9952	1.0228	1.0512	1.0668
433.6	0.7495	0.9983	1.0100	1.0539	1.0988
431.4	0.9678	1.0090	1.0027	1.0279	1.1358
429.6	0.9646	1.0147	1.0001	1.0442	1.1703
		e ₁ = 10.15 %		e ₂ = 3.70 %	

Tableau (VI-26) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 5^{ème} décomposition au système limonène + 1.8 cinéole . P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.6	0.0257	0.9305	1.2296	1.0035	1.0001
449.8	0.1591	0.9815	1.1703	1.0029	1.0051
450.0	0.2296	0.9867	1.1428	0.9986	1.0109
450.2	0.3905	0.9969	1.0897	0.9936	1.0327
450.3	0.4804	0.9971	1.0655	0.9924	1.0507
450.4	0.5452	0.9993	1.0505	0.9930	1.0666
450.5	0.6638	0.9985	1.0279	0.9868	1.1024
450.5	0.7222	1.0004	1.0192	0.9855	1.1238
450.6	0.8712	1.001	1.0042	0.9775	1.1912
450.6	0.9494	1.0014	1.0006	0.9756	1.2353

e₁ = 9.38 %

e₂ = 9.31 %

- **6^{ème} Décomposition :**

Tableau (VI-27) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système α - pinène + 1.8 cinéole (6^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH	COC	c-CH ₂	c-CH	c-C
α - pinène	3	1	0	2	2	1
1.8 cinéole	3	0	1	4	1	0

Tableau (VI-28) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système limonène + 1.8 cinéole (6^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	C=CH ₂	C=CH	COC	c-CH ₂	c-CH
Limonène	2	1	1	0	3	1
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1

Tableau (VI-29) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 6^{ème} décomposition au système α -pinène + 1.8 cinéole. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.0	0.028	0.8476	1.0995	1.0061	1.0000
446.2	0.1346	0.9521	1.0803	1.0206	1.0016
444.7	0.2059	0.9482	1.0684	1.0269	1.0040
441.3	0.3628	0.9559	1.0453	1.0478	1.0131
439.5	0.4462	0.9714	1.0343	1.0503	1.0203
438.3	0.5054	0.9833	1.0280	1.0425	1.0265
435.8	0.6255	0.9952	1.0165	1.0512	1.0421
433.6	0.7495	0.9983	1.0075	1.0539	1.0360
431.4	0.9678	1.0090	1.0021	1.0279	1.0880
429.6	0.9646	1.0147	1.0001	1.0442	1.1127
		$e_1 = 8.14 \%$		$e_2 = 2.65 \%$	

Tableau (V-30) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 6^{ème} décomposition au système limonène + 1.8 cinéole P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
449.6	0.0257	0.9305	1.1203	1.0035	1.0000
449.8	0.1591	0.9815	1.0901	1.0029	1.0028
450.0	0.2296	0.9867	1.0759	0.9986	1.0060
450.2	0.3905	0.9969	1.048	0.9936	1.0179
450.3	0.4804	0.9971	1.0351	0.9924	1.0277
450.4	0.5452	0.9993	1.0271	0.9930	1.0362
450.5	0.6638	0.9985	1.0149	0.9868	1.0551
450.5	0.7222	1.0004	1.0103	0.9855	1.0662
450.6	0.8712	1.001	1.0022	0.9775	1.1002
450.6	0.9494	1.0014	1.0003	0.9756	1.1217
		$e_1 = 5.52 \%$		$e_2 = 5.39 \%$	

❖ **Système Toluène + 1,8 cinéole :****Tableau (VI-31) :** Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système toluène⁽¹⁾ + 1,8 cinéole⁽²⁾ (1^{ère} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₃	CH ₃ CO	c-CH ₂	c-CH	c-C
Toluène	0	5	1	0	0	0	0
1.8 cinéole	2	0	0	1	4	1	1

Tableau (VI-32) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système toluène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ (3^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₃	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH
Toluène	0	5	1	0	0	0
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1

Tableau (VI-33) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système toluène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ (4^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₃	COC	c-CH ₂	c-CH
Toluène	0	5	1	0	0	0
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1

Tableau (VI-34) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 1^{ère} décomposition au système toluène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
390.4	0.8614	0.9376	0.9947	1.2781	0.8675
396	0.596	1.033	0.9626	1.8638	0.9435
397	0.4071	1.3309	0.9296	1.9782	0.9764
407.9	0.3506	1.003	0.9111	1.8544	0.9816
414.7	0.2736	0.965	0.8894	1.6234	0.9888
424.0	0.1862	1.1365	0.9608	1.0829	0.9947
424.4	0.1761	1.1799	0.8581	1.0701	0.9953
426.8	0.1434	1.1321	0.8480	1.1883	0.9969
436.1	0.0606	1.4949	0.8175	1.0560	0.9994
		e ₁ = 20.23 %		e ₂ = 28.32 %	

Tableau (VI-35) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 3^{ème} décomposition au système toluène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
390.4	0.8614	0.9376	1.0062	1.2781	0.9741
396	0.596	1.033	1.0077	1.8638	0.9594
397	0.4071	1.3309	0.9881	1.9782	0.9783
407.9	0.3506	1.003	0.9803	1.8544	0.9841
414.7	0.2736	0.965	0.9679	1.6234	0.9861
424.0	0.1862	1.1365	0.9529	1.0829	0.9956
424.4	0.1761	1.1799	0.9509	1.0701	0.9961
426.8	0.1434	1.1321	0.9448	1.1883	0.9974
436.1	0.0606	1.4949	0.9295	1.0560	0.9995
		e ₁ = 14.23 %		e ₂ = 27.24 %	

Tableau (VI-36) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système toluène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
390.4	0.8614	0.9376	1.0013	1.2781	1.0194
396	0.596	1.033	1.0052	1.8638	1.0001
397	0.4071	1.3309	1.0057	1.9782	0.9986
407.9	0.3506	1.003	0.9986	1.8544	0.9968
414.7	0.2736	0.965	0.9910	1.6234	0.9972
424.0	0.1862	1.1365	0.9780	1.0829	0.9982
424.4	0.1761	1.1799	0.9769	1.0701	0.9984
426.8	0.1434	1.1321	0.9719	1.1883	0.9988
436.1	0.0606	1.4949	0.9539	1.0560	0.9997
		e ₁ = 13.17 %		e ₂ = 26.30 %	

❖ **Système Ethylbenzène +1,8 cinéole:**

Tableau (VI-37) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système ethylbenzène⁽¹⁾ + 1,8 cinéole⁽²⁾ (1^{ère} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₂	CH ₃ CO	c-CH ₂	c-CH	c-C
Toluène	1	5	1	0	0	0	0
1.8 cinéole	2	0	0	1	4	1	1

Tableau (VI-38) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du Système ethylbenzène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ (3^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₂	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH
Toluène	1	5	1	0	0	0
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1

Tableau (VI-39) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système ethylbenzène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ (4^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	ACH	ACCH ₂	COC	c-CH ₂	c-CH
Toluène	1	5	1	0	0	0
1.8 cinéole	3	0	0	1	4	1

Tableau (VI-40) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 1^{ère} décomposition au système ethylbenzène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
413.4	0.9007	0.9357	0.9996	1.1850	0.9351
415.6	0.735	0.9980	0.9948	1.2080	0.9500
419.1	0.5844	1.0344	0.9834	1.2123	0.9658
420.9	0.5032	1.0564	0.9745	1.2592	0.9741
425.6	0.4157	0.957	0.9603	1.3291	0.9814
432.6	0.282	0.9499	0.9331	1.1591	0.9910
436.5	0.2401	0.9914	0.9210	1.0000	0.9932
442.5	0.1642	0.9123	0.8984	0.9586	0.9967
442.9	0.1236	0.9854	0.89	0.9893	0.9981
443.3	0.0603	0.9791	0.8771	1.0963	0.9995
		e ₁ = 5.06 %		e ₂ = 14.04 %	

Tableau (VI-41) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 3^{ème} décomposition au système ethylbenzène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
413.4	0.9007	0.9357	0.9973	1.1850	0.7912
415.6	0.735	0.9980	0.9795	1.2080	0.8560
419.1	0.5844	1.0344	0.9491	1.2123	0.9083
420.9	0.5032	1.0564	0.9279	1.2592	0.9324
425.6	0.4157	0.957	0.9014	1.3291	0.9540
432.6	0.282	0.9499	0.8555	1.1591	0.9790
436.5	0.2401	0.9914	0.8393	1.0000	0.9848
442.5	0.1642	0.9123	0.8091	0.9586	0.9929
442.9	0.1236	0.9854	0.7940	0.9893	0.9960
443.3	0.0603	0.9791	0.7703	1.0963	0.9990
		e ₁ = 11.19 %		e ₂ = 17.17 %	

Tableau (VI-42) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 4^{ème} décomposition au système ethylbenzène⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ P= 1 atm.

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
413.4	0.9007	0.9357	0.9999	1.1850	0.9828
415.6	0.735	0.9980	0.9988	1.2080	0.9850
419.1	0.5844	1.0344	0.9957	1.2123	0.9881
420.9	0.5032	1.0564	0.9928	1.2592	0.9903
425.6	0.4157	0.957	0.9874	1.3291	0.9921
432.6	0.282	0.9499	0.9754	1.1591	0.9955
436.5	0.2401	0.9914	0.9694	1.0000	0.9964
442.5	0.1642	0.9123	0.9572	0.9586	0.9980
442.9	0.1236	0.9854	0.9521	0.9893	0.9989
443.3	0.0603	0.9791	0.9439	1.0963	0.9997
		e ₁ = 3.66 %		e ₂ = 12.90 %	

❖ **Système Cyclohexane +1,8 cinéole:****Tableau (VI-43) :** Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système cyclohexane⁽¹⁾ + 1,8 cinéole⁽²⁾ (1^{ère} décomposition).

Gpts	CH ₃	CH ₃ CO	c-CH ₂	c-CH	c-C
Cyclohexane	0	0	6	0	0
1.8 cinéole	2	1	4	1	1

Tableau (VI-44) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système cyclohexane⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ (3^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	c-CH ₂ OCH ₂	c-CH ₂	c-CH
Cyclohexane	0	0	0	0
1.8 cinéole	3	1	4	1

Tableau (VI-45) : Nature et nombre de groupement constitutifs des deux composés du système cyclohexane⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾ (4^{ème} décomposition).

Gpts	CH ₃	COC	c-CH ₂	c-CH
Cyclohexane	6	0	0	0
1.8 cinéole	3	1	4	1

Tableau (VI-46) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 1^{ère} décomposition au système cyclohexane⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
357.7	0.94	0.9432	1.0043	1.3980	1.7056
363.3	0.8463	0.8878	1.0234	1.0093	1.4248
373	0.6335	0.8926	1.0934	0.9499	1.1425
384.4	0.4814	0.8469	1.1450	0.9679	1.059
393	0.4507	0.7256	1.1483	0.7916	1.0462
404.4	0.2436	0.8856	1.2051	1.1070	1.009
413	0.1952	0.8559	1.2044	0.9807	1.0049
424.4	0.1004	0.8829	1.2045	1.1809	1.0009
433	0.0517	1.1284	1.1932	1.0495	1.0002
438.6	0.0273	1.0191	1.1821	1.1212	1.0000
		e ₁ = 27.28 %		e ₂ = 16.07 %	

Tableau (VI-47) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculées par l'application de la 3^{ème} décomposition au système cyclohexane⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
357.7	0.94	0.9432	0.9991	1.3980	0.8631
363.3	0.8463	0.8878	0.9943	1.0093	0.8902
373	0.6335	0.8926	0.9703	0.9499	0.9442
384.4	0.4814	0.8469	0.9439	0.9679	0.9697
393	0.4507	0.7256	0.9350	0.7916	0.9730
404.4	0.2436	0.8856	0.8926	1.1070	0.9930
413	0.1952	0.8559	0.8779	0.9807	0.9955
424.4	0.1004	0.8829	0.8511	1.1809	0.9988
433	0.0517	1.1284	0.8336	1.0495	0.9996
438.6	0.0273	1.0191	0.8229	1.1212	0.9999
		e ₁ = 11.91%		e ₂ = 11.65 %	

Tableau (VI-48) : Valeurs des coefficients d'activité expérimentaux et calculés par l'application de la 4^{ème} décomposition au système cyclohexane ⁽¹⁾ + 1.8 cinéole⁽²⁾. P= 1 atm

T(k)	x ₁	γ_1^{exp}	γ_1^{cal}	γ_2^{exp}	γ_2^{cal}
357.7	0.94	0.9432	0.9999	1.3980	0.9775
363.3	0.8463	0.8878	0.9995	1.0093	0.9799
373	0.6335	0.8926	0.9964	0.9499	0.9870
384.4	0.4814	0.8469	0.9915	0.9679	0.9916
393	0.4507	0.7256	0.9895	0.7916	0.9920
404.4	0.2436	0.8856	0.9757	1.1070	0.9973
413	0.1952	0.8559	0.9688	0.9807	0.9981
424.4	0.1004	0.8829	0.9533	1.1809	0.9994
433	0.0517	1.1284	0.9403	1.0495	0.9998
438.6	0.0273	1.0191	0.9312	1.1212	0.9999
		e ₂ =14.07%		e ₂ = 10.72 %	

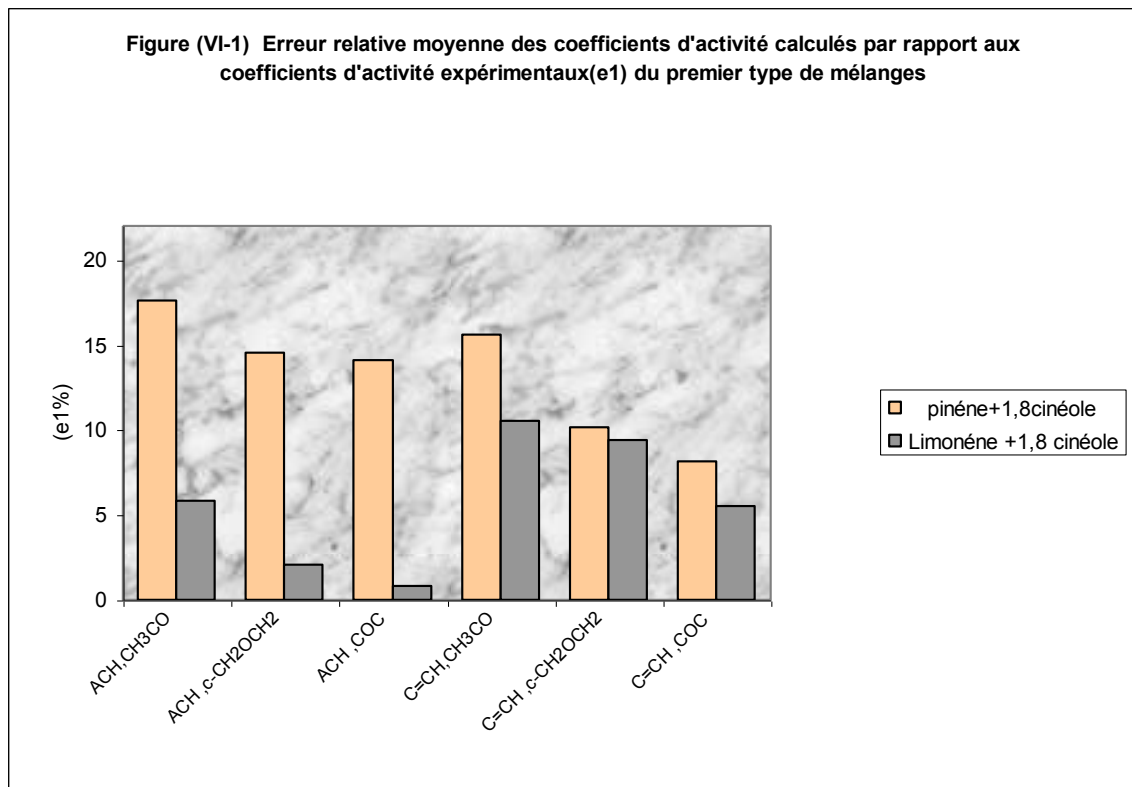
Les erreurs relatives moyennes des coefficients d'activité calculés par rapport à ceux trouvés expérimentalement de tous les systèmes et pour toutes les décompositions proposées sont récapitulées dans le tableau suivant:

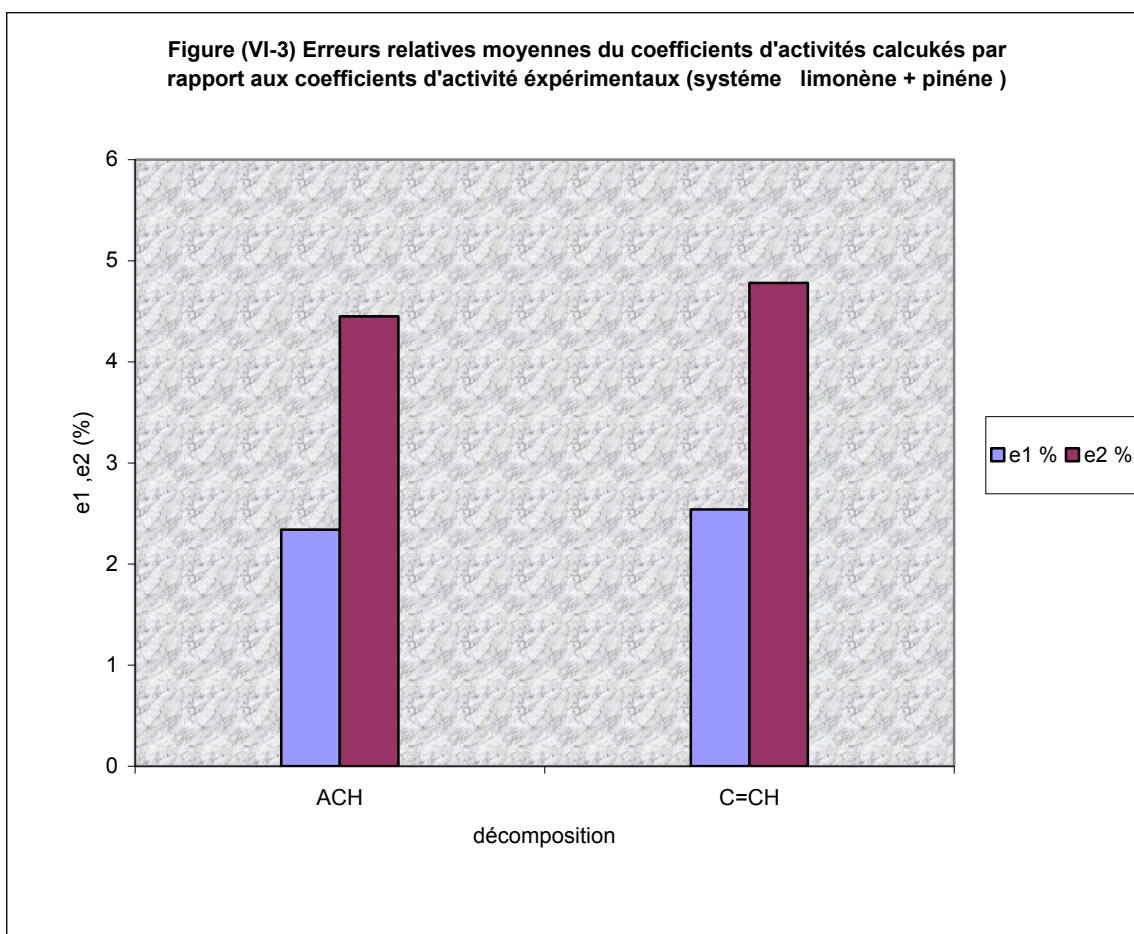
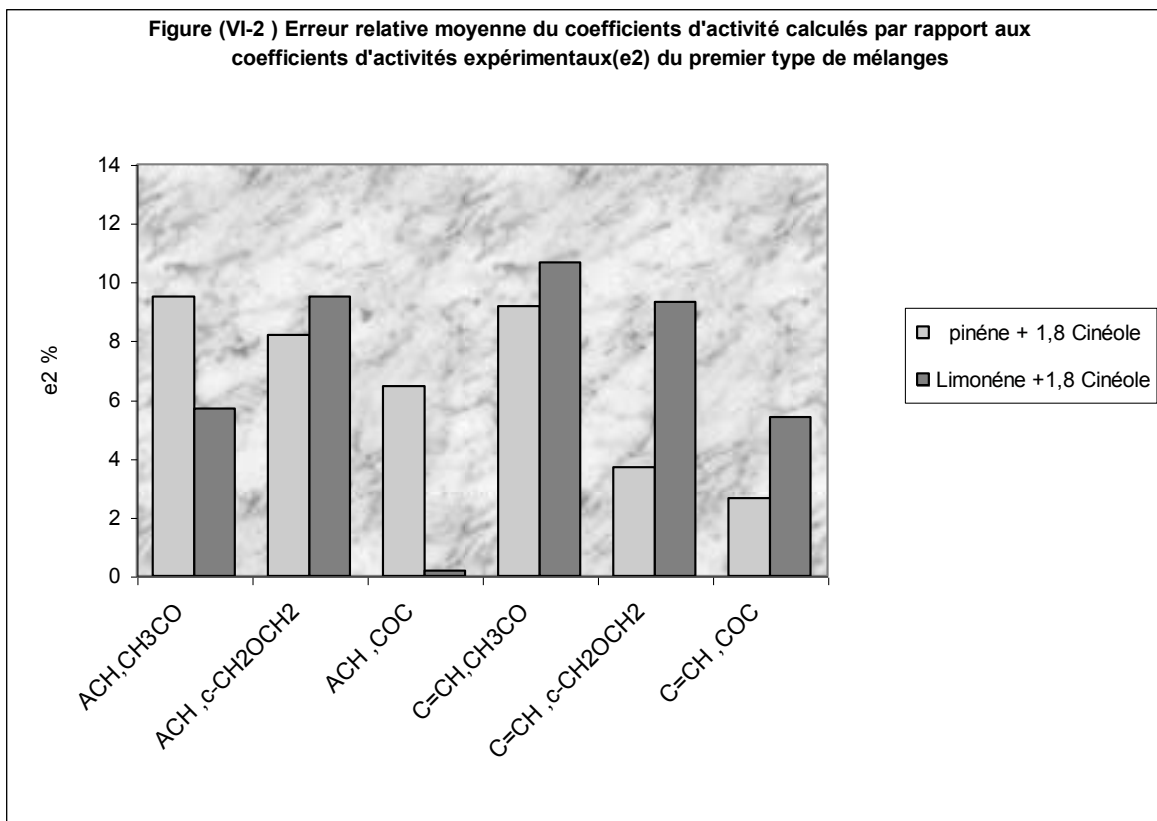
Tableau(VI, 49) : Erreurs relatives moyennes des coefficients d'activité simulés par Rapport aux coefficients d'activité expérimentaux.

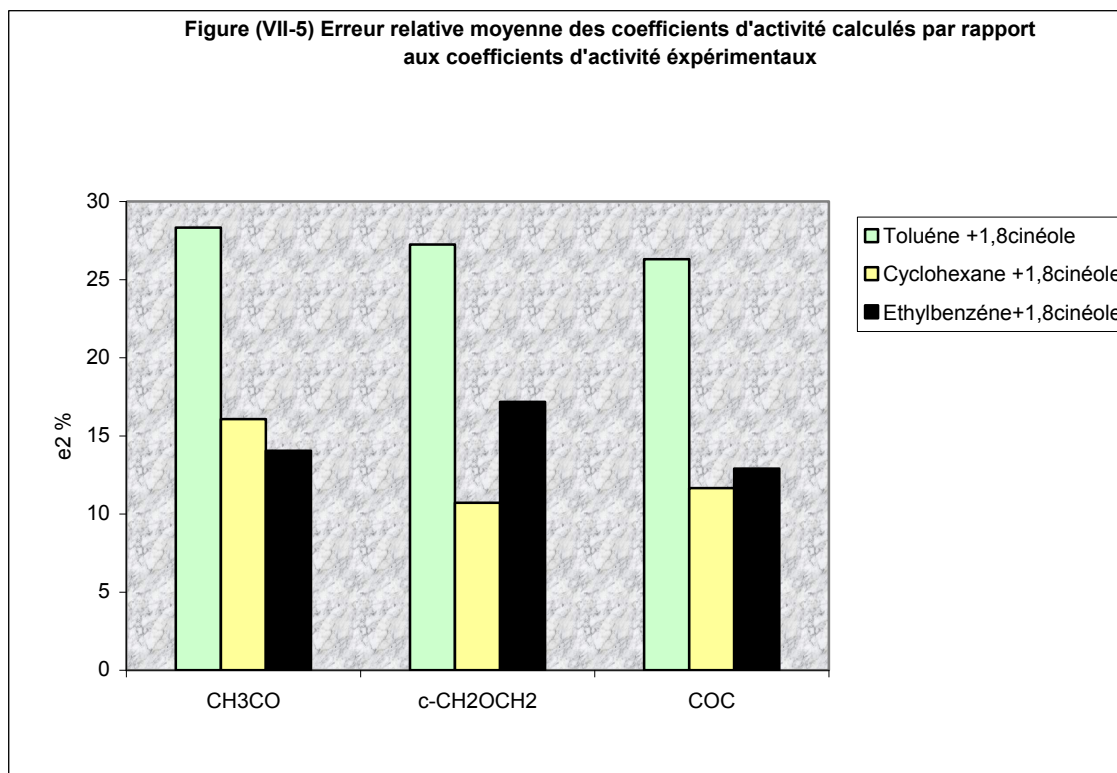
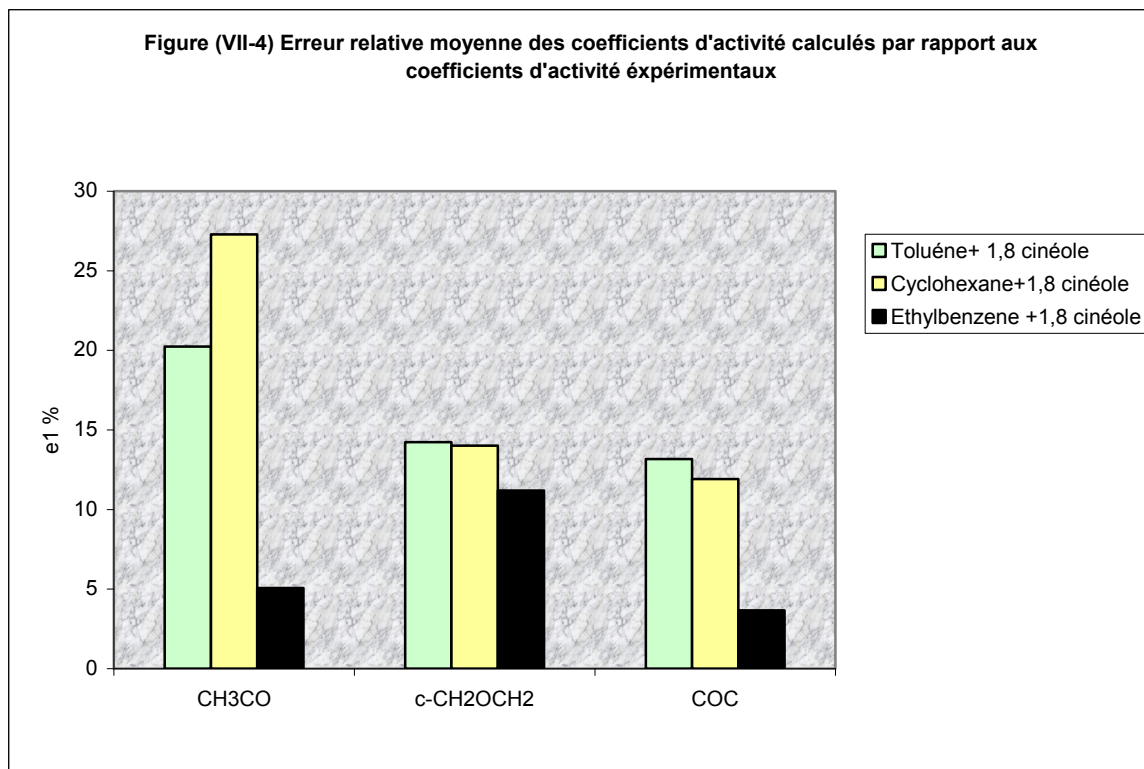
Système	Décompositions					
	C=CH			ACH		
	CH3CO	c- CH2OCH2	COC	CH3CO	c- CH2OCH2	COC
α -pinène+ 1,8 cinéole	e ₁ =15.58% e ₂ =9.18%	e ₁ =10.15% e ₂ =3.70%	e ₁ =8.14% e ₂ =2.65%	e ₁ =17.62% e ₂ =9.50%	e ₁ =14.56% e ₂ =8.19%	e ₁ =14.12% e ₂ =6.45%
Limonène+ 1,8cinéole	e ₁ =10.53% e ₂ =10.66%	e ₁ =9.38% e ₂ =9.31%	e ₁ =5.52% e ₂ =5.39%	e ₁ =5.86% e ₂ =5.71%	e ₁ =2.05% e ₂ =1.40%	e ₁ =0.82% e ₂ =0.19%
Toluène+ 1,8cinéole	-	-	-	e ₁ =20.23% e ₂ =28.32%	e ₁ =14.23% e ₂ =27.24%	e ₁ =13.17% e ₂ =26.30%
Cyclohexane+ 1,8cinéole	-	-	-	e ₁ =27.28% e ₂ =16.07%	e ₁ =14.01% e ₂ =10.72%	e ₁ =11.91% e ₂ =11.65%
Ethylbenzène +1,8cinéole	-	-	-	e ₁ =5.06% e ₂ =14.04%	e ₁ =11.19% e ₂ =17.17%	e ₁ =3.66% e ₂ =12.90%
α -pinène+ Limonène	e ₁ = 2.54%		e ₂ = 4.78%	e ₁ = 2.34%		e ₂ = 4.45%

VI-3- Résultats :

On présentera dans cette partie les histogrammes des valeurs des erreurs relatives moyennes des coefficients d'activités calculés par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund par rapport à ceux trouvés expérimentalement pour toutes les décompositions.







VI-4 Discussion :

A partir des résultats des prédictions du coefficient d'activité par application du modèle UNIFAC modifiée de Dortmund, on constate que la qualité des prédictions dépend sensiblement de la manière de fragmentation des composés de ses systèmes.

Sur les histogrammes figure (VI-1),(VI-2) qui résument en abscisse les différentes décompositions proposées et en ordonnées les écarts des coefficients d'activité prédits par rapport à ceux trouvés expérimentalement, On constate que pour le système limonène+1,8 cinéole les écarts sont faibles quand on décompose la molécule de limonène en groupements ACH et ACCH₃, mais ces écarts deviennent plus importants quand on assimile cette double liaison en une double liaison d'un alcène C=CH₂.

Tandis que pour le système α -pinène+1,8 cinéole l'assimilation ; de la double liaison existante dans le cycle formant la molécule α -pinène ; à un groupement ACH donne des écarts plus importants que si on la décrit par le groupement C=CH₂.

Contrairement aux deux systèmes α -pinène+1,8 cinéole et limonène+1,8 cinéole le système limonène + α -pinène, et pour toutes les deux décompositions cités ci-dessus les coefficients d'activité prédits sont proches de ceux trouvé expérimentalement. On note que les différentes descriptions de la liaison C=CH dans le cycle formant le limonène et le α -pinène a peu d'influence sur les valeurs prédites du coefficients d'activité figure (VI-3).

Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux derniers composés appartiennent à la même famille, la famille des monoterpènes insaturés tandis que le 1,8 cinéole est un monoterpène oxygéné. Il convient également de tenir compte de la description du groupement oxygéné.

Quant à la description du groupement oxygéné, on remarque que pour les deux systèmes α -pinène+1,8 cinéole et limonène+1,8 cinéole, les écarts des coefficients d'activité calculés par rapport à ceux trouvés expérimentalement sont plus importants quand on approche le groupement oxygéné au groupement CH₃CO, puis ils deviennent moins importants si ce groupement est considéré comme le groupement c-CH₂OCH₂ ; enfin ces écarts deviennent plus faible, en assimilant ce groupement oxygéné au groupement COC figures (VI-1),(VI-2).

Il est clair que parmi les trois descriptions proposées pour le groupement oxygéné la décomposition qui prend en considération le groupement COC améliore remarquablement les prédictions du coefficients d'activité. On peut dire que la description du groupement oxygéné influe d'une manière remarquable sur les résultats de prédictions.

On notera que la décomposition qui combine le groupement ACH et le groupement COC, apporte une amélioration en particulier en ce qui concerne le système limonène +1,8 cinéole, toute fois il est à remarquer que les écarts dans le système α -pinène+1,8 cinéole sont plus importants pour toutes les décompositions proposées, par rapport au système limonène +1,8 cinéole, ce fait peut être interprété par la présence d'un cycle supplémentaire dans la molécule α -pinène. On peut dire que l'effet de l'environnement des molécules est loin d'être négligeable

Il ressort donc que le choix de la décomposition dépend non seulement de la molécule elle-même mais aussi de la deuxième molécule qui forme les systèmes binaires.

Pour le deuxième type de mélange, qui est constitué des composés terpéniques+composé non terpéniques, on remarque que pour les trois systèmes étudiés toluène +1,8 cinéole, ethylbenzène +1,8 cinéole , cyclohexane+ 1,8 cinéole les meilleurs prédictions sont obtenus par la décomposition qui considère

que le groupement oxygéné comme un groupement COC. Ce qui vient confirmer l'hypothèse faite dans l'étude des trois premiers systèmes. On constate que, l'écart trouvé pour le système ethylbenzène +1,8 cinéole est plus faible par rapport aux deux autres systèmes figures (VI-4),(VI-5).

Néanmoins, les écarts pour ce deuxième type de mélanges sont plus importants par rapport aux deux premiers systèmes ; cela est dû probablement à l'addition d'autres sources d'erreurs entre autre : la précision des résultats expérimentaux influencée par la performance du montage élaboré, la méthode d'analyse, la volatilité relative importante entre le composé 1,8 cinéole et les composés cyclohexane, toluène ,ethylbenzène, et la pureté des produits utilisés, ainsi que la complexité de ces mélanges car ils sont constitués des composés appartenant à des familles très différentes.

VI-5 Calcul des équilibres liquide - vapeur:

On procède au calcul des équilibres liquide-vapeur en utilisant le programme UNIFAC , on exprime l'écart entre les données d'équilibres simulées et celles obtenues expérimentalement par les déviations des températures et des compositions d'équilibre calculées par rapport à celles expérimentales.

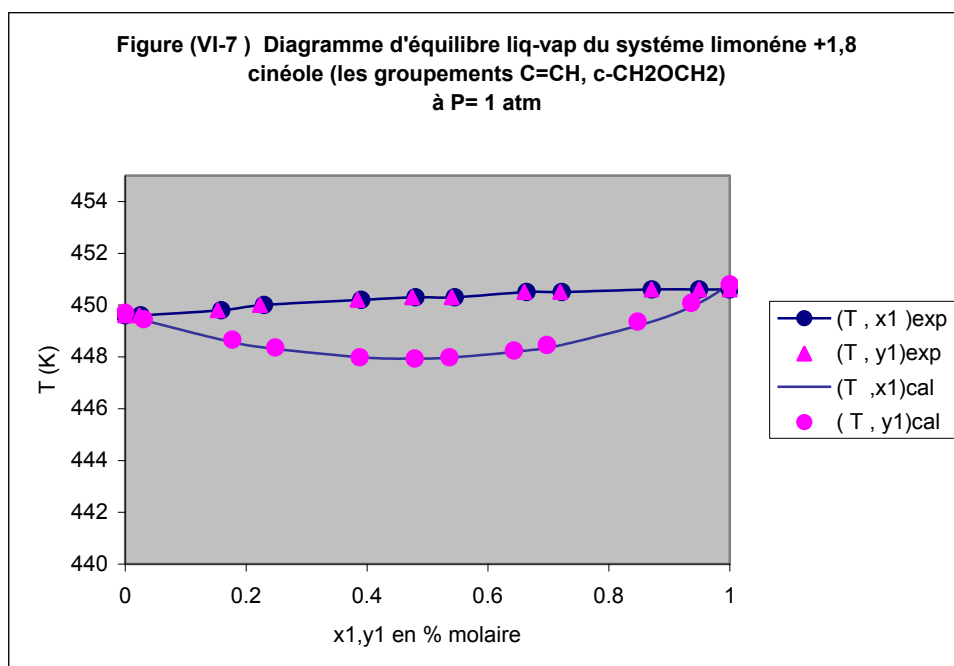
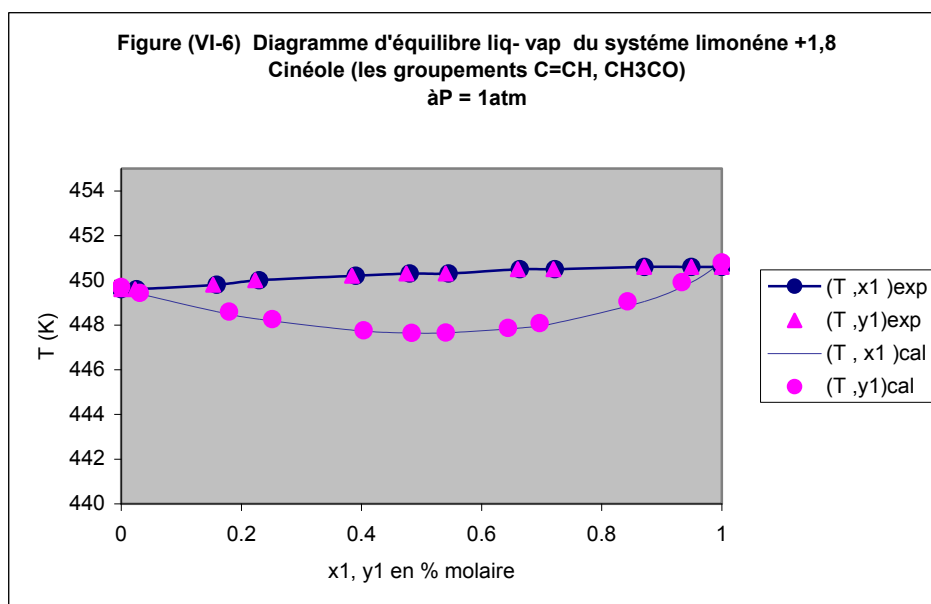
La valeur de l'erreur expérimentale sur le coefficient d'activité pour ces deux systèmes est très faible environ de 0,7% , on peut dire que les écarts trouvés dans le tableau (VI-50) sont dus principalement au modèle.

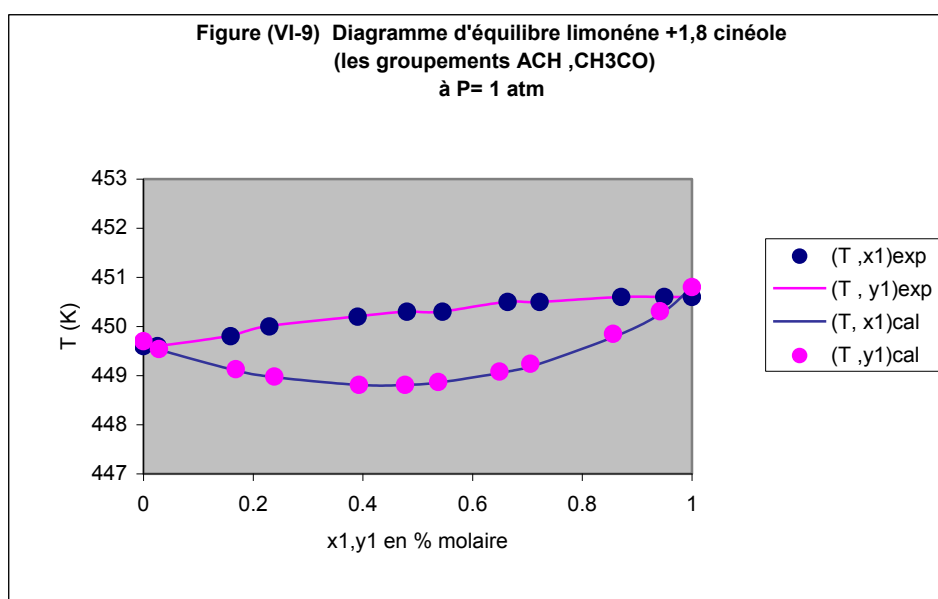
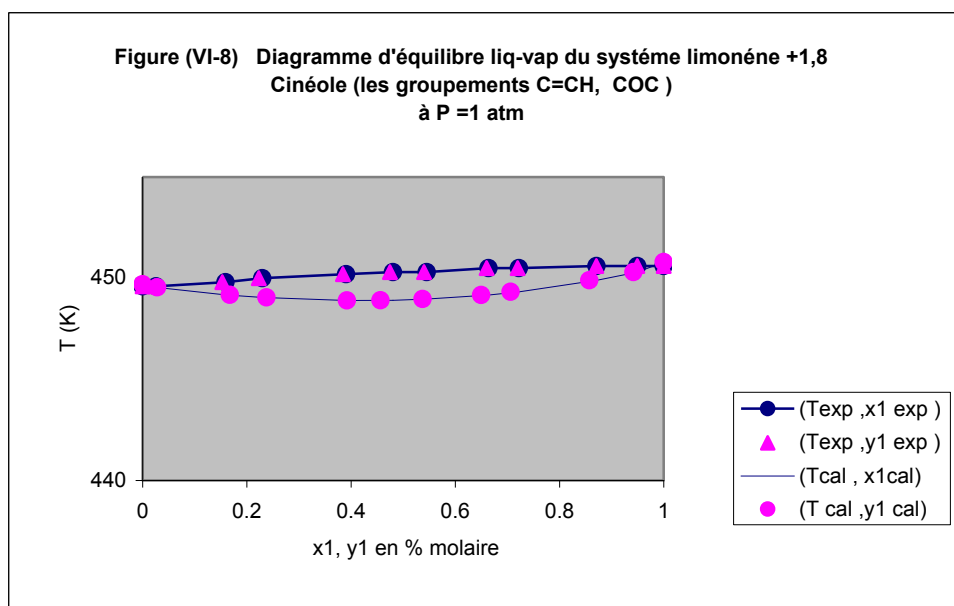
Le tableau (VI-50) récapitule les écarts de températures et de compositions d'équilibre calculées par rapport à celles déterminées expérimentalement.

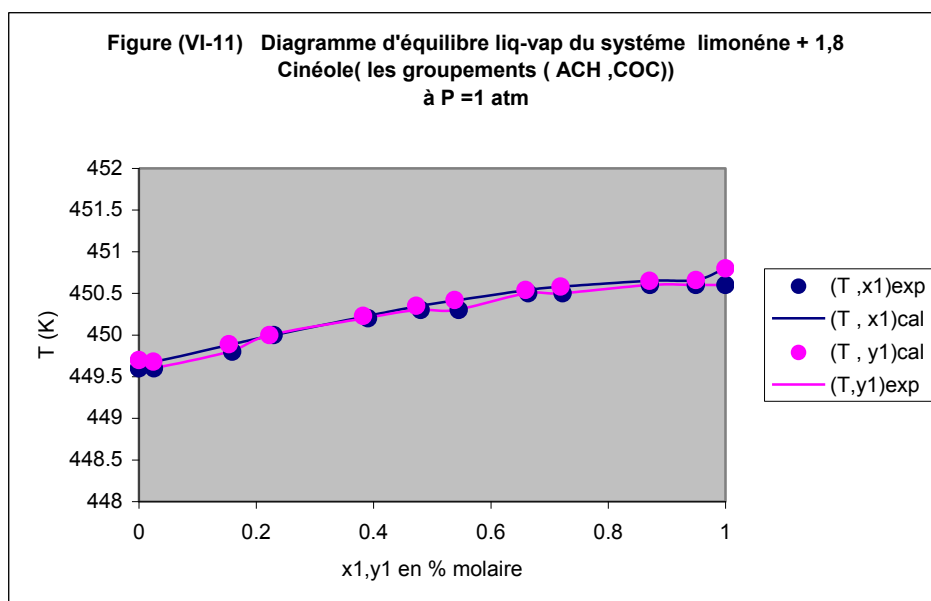
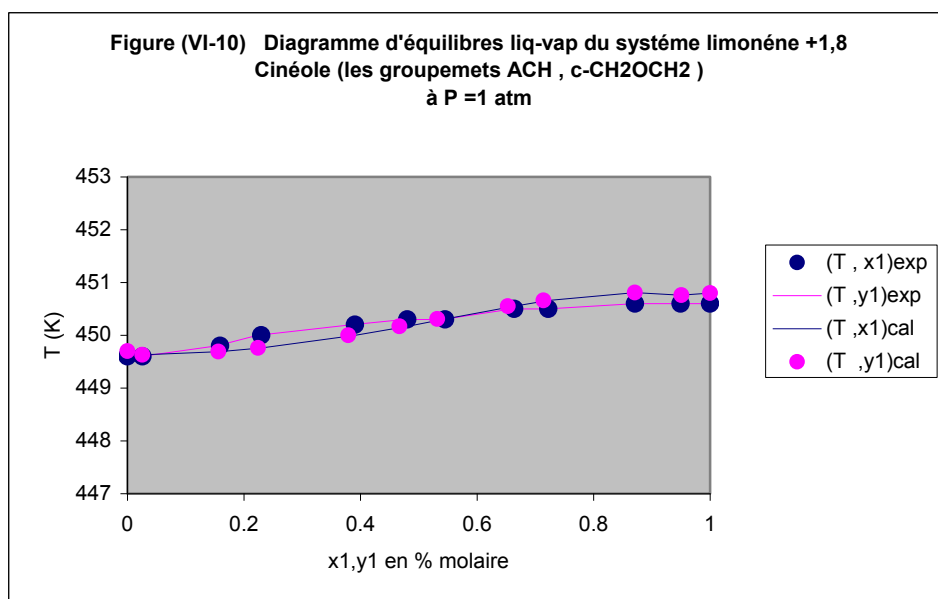
Tableau (VI-50) : Ecart relatifs moyens des températures et de compositions d'équilibre calculées par rapport à celles trouvées expérimentalement des mélanges binaires α -pinène+ 1,8 cinéole , Limonène+1,8cinéole.

Système	Décompositions					
	C=CH			ACH		
	CH3CO	c- CH2OCH 2	COC	CH3CO	c- CH2OCH 2	COC
α -pinène+ 1,8 cinéole	$\frac{\Delta T}{T} = 3.45\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 10.25\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 3.25\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 7.07\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.17\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 4.21\%$	$\Delta T = 0.18\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 3.92\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.024\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 1.87\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.014\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 0.72\%$
Limonène+ 1,8cinéole	$\frac{\Delta T}{T} = 0.44\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 11.21\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.16\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 7.90\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.12\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 6.44\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.30\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 12.96\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.41\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 12.56\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.26\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 10.41\%$

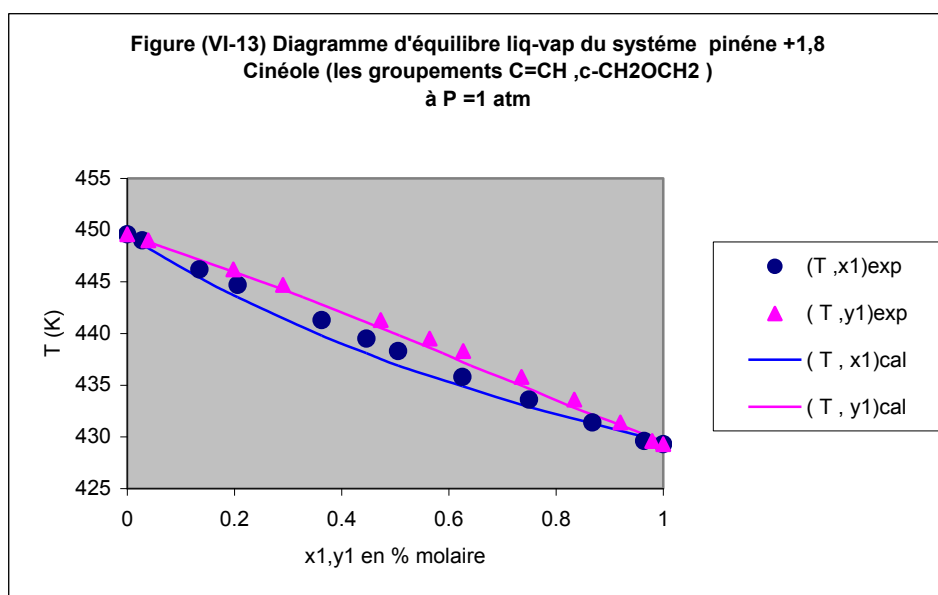
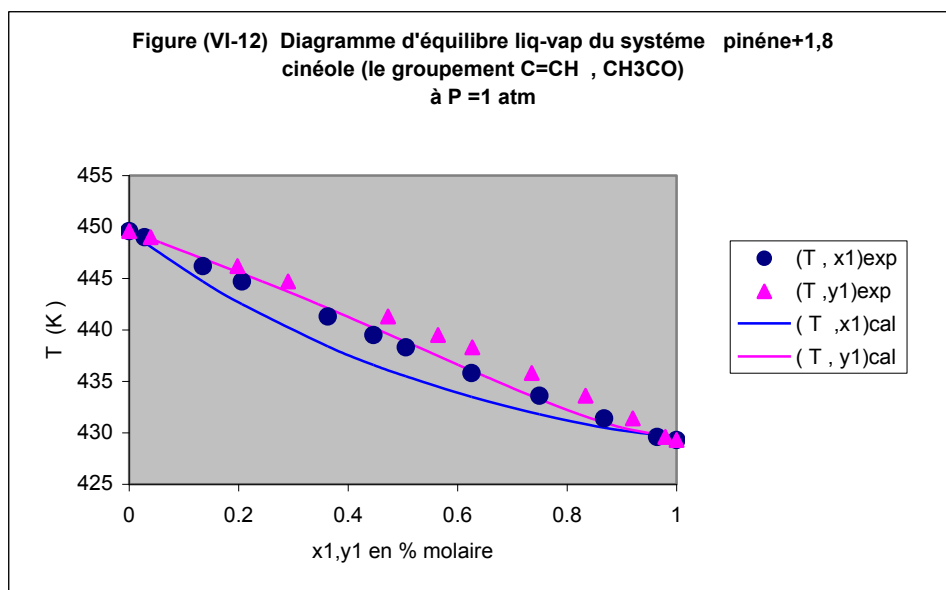
on présentera dans cette partie les courbes d'équilibre des données expérimentales et des données simulées par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund de tous les systèmes étudiés.

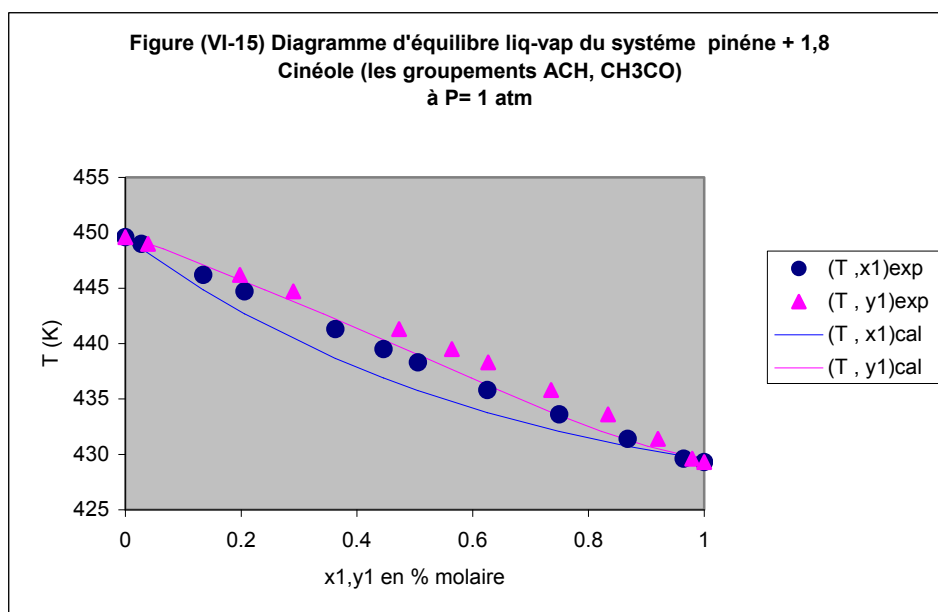
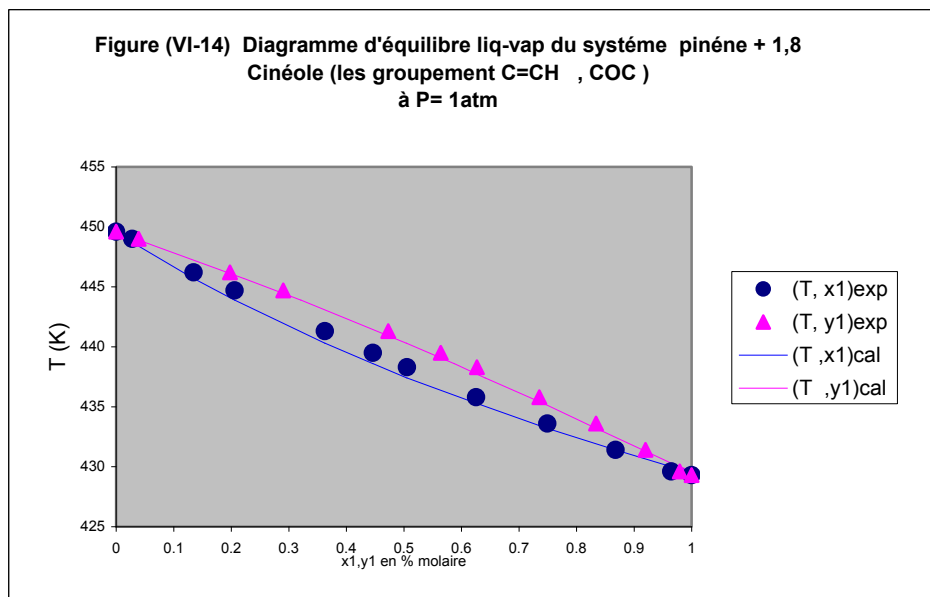


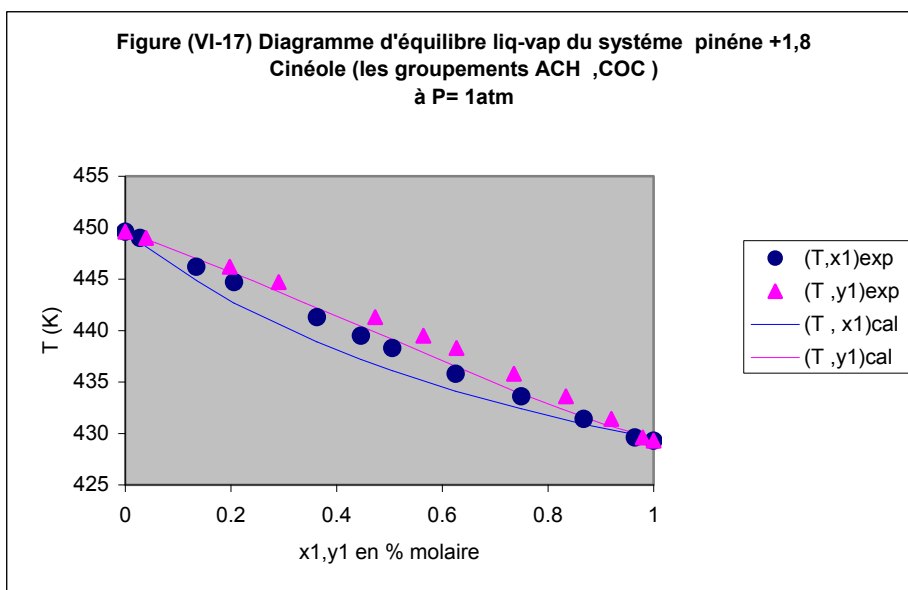
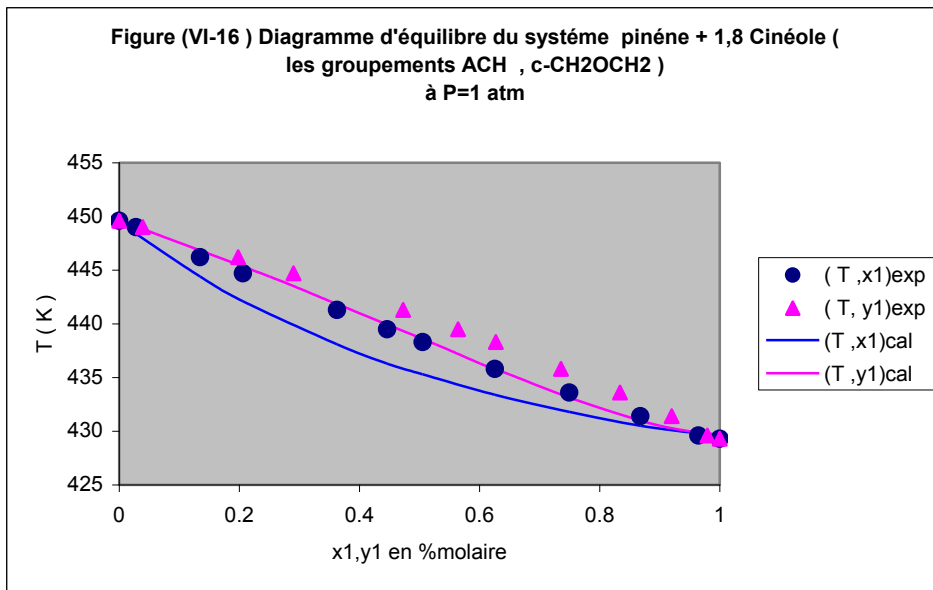




On remarque que les courbes simulées du système limonène+1,8 cinéole ont la même allure que celle obtenues expérimentalement. Pour toutes les décompositions proposées, la courbe de rosée est identique à la courbe de bulle. Figures (VI-6) à (VI-11). Les courbes simulées en utilisant la quatrième décomposition et celles obtenues expérimentalement se superposent. Figure (VI-11).







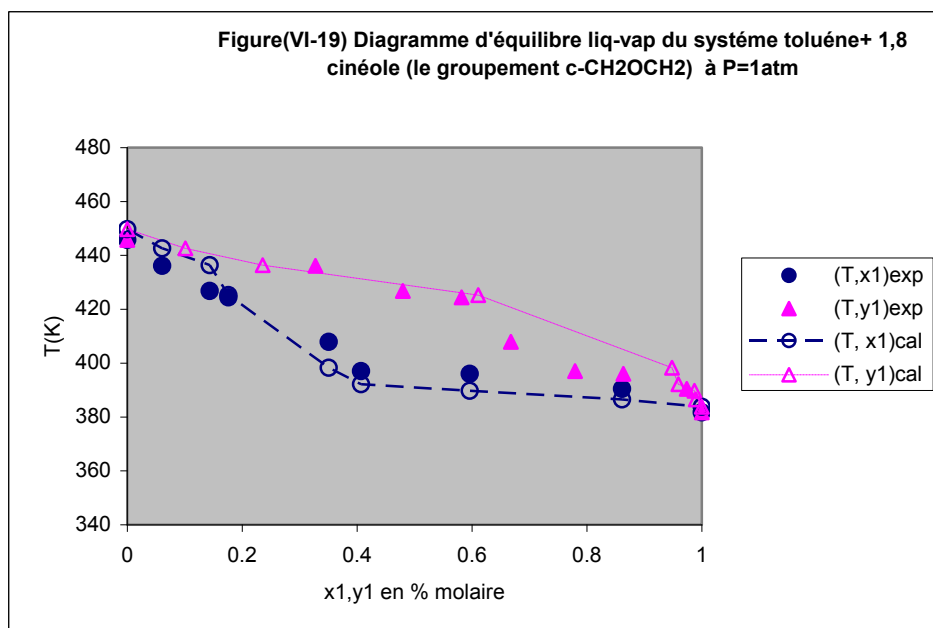
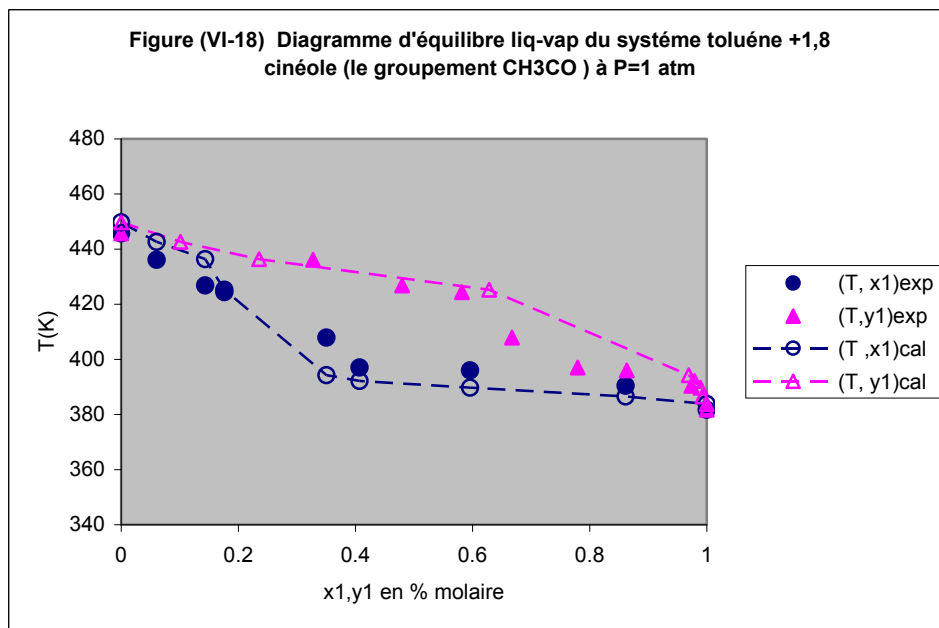
Pour le mélange α -pinène +1,8 cinéole, la sixième décomposition prévoit une courbe d'équilibre en bon accord avec celle obtenue expérimentalement. Figure (VI-14).

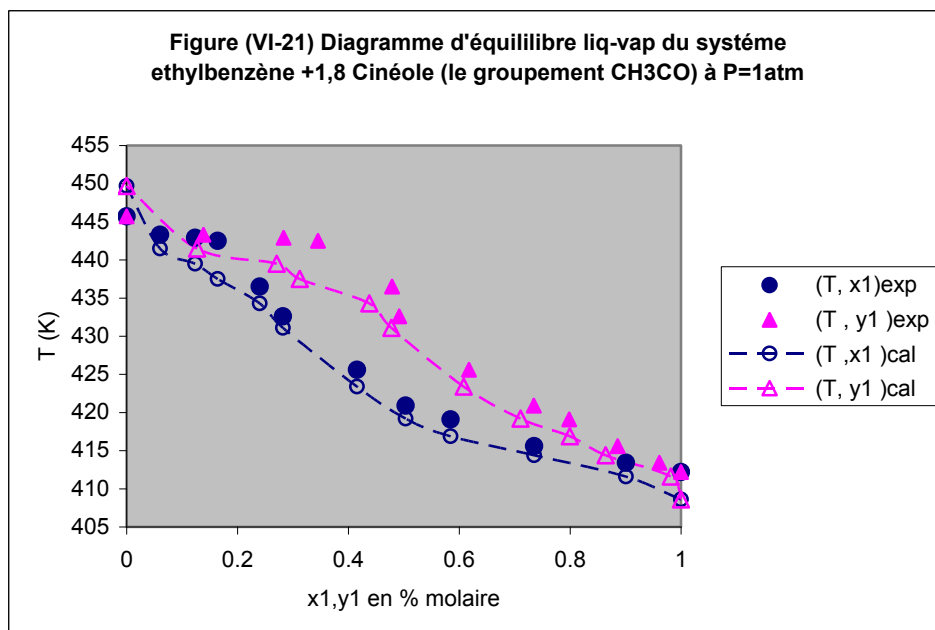
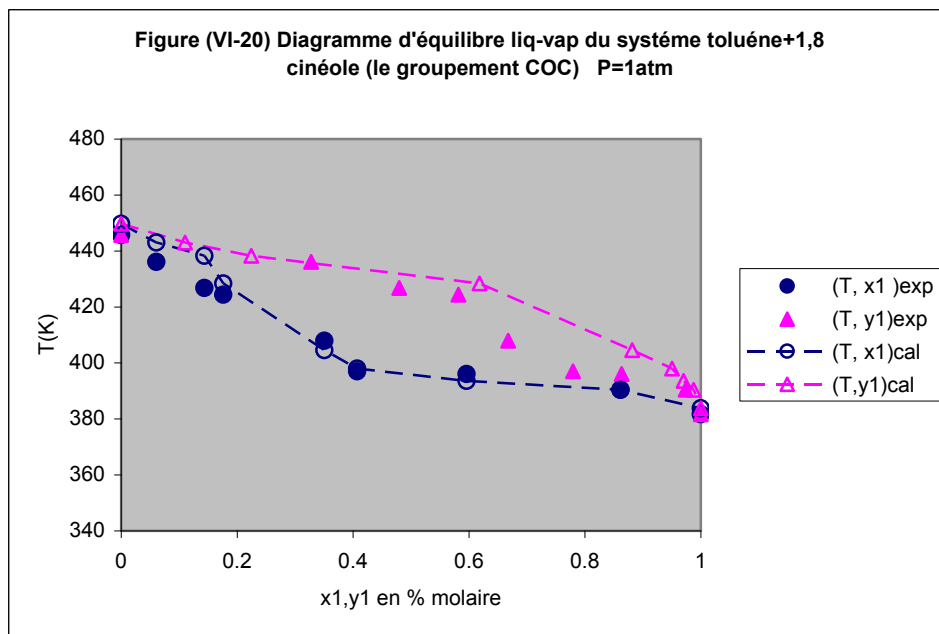
Malgré que les points simulés par les autres décompositions s'écartent des points expérimentaux mais l'allure des courbes calculées est semblable à celle des courbes expérimentales figures (VI-12),(VI-13)et de (VI-15) à (VI-17).

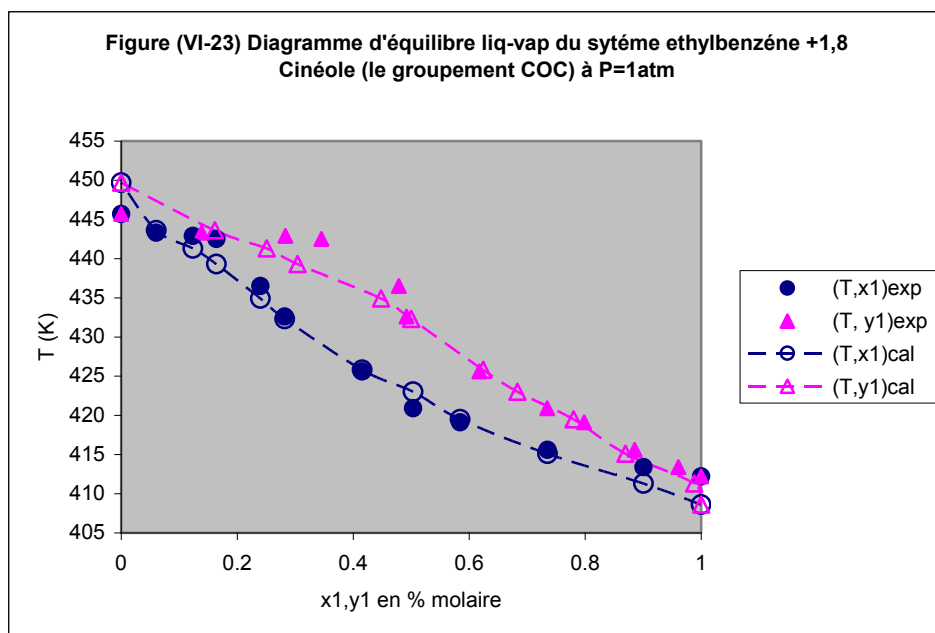
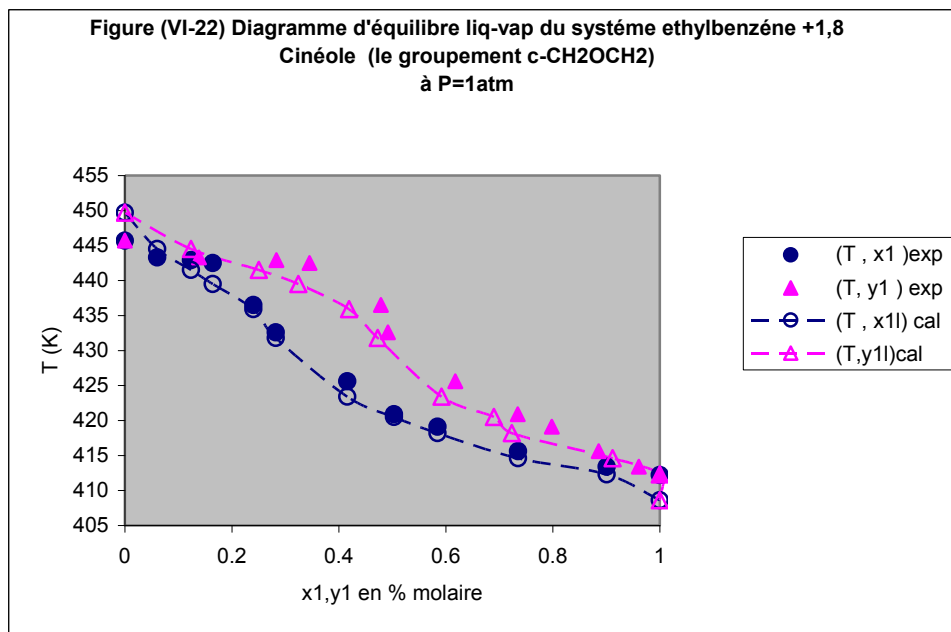
Tableau (VI-51) : Ecart relatifs moyens des températures et de compositions d'équilibre calculées par rapport à celles trouvées expérimentalement des mélanges binaires toluène +1,8 cinéole ,ethylbenzène + 1,8 cinéole ,cyclohexane +1,8 cinéole .

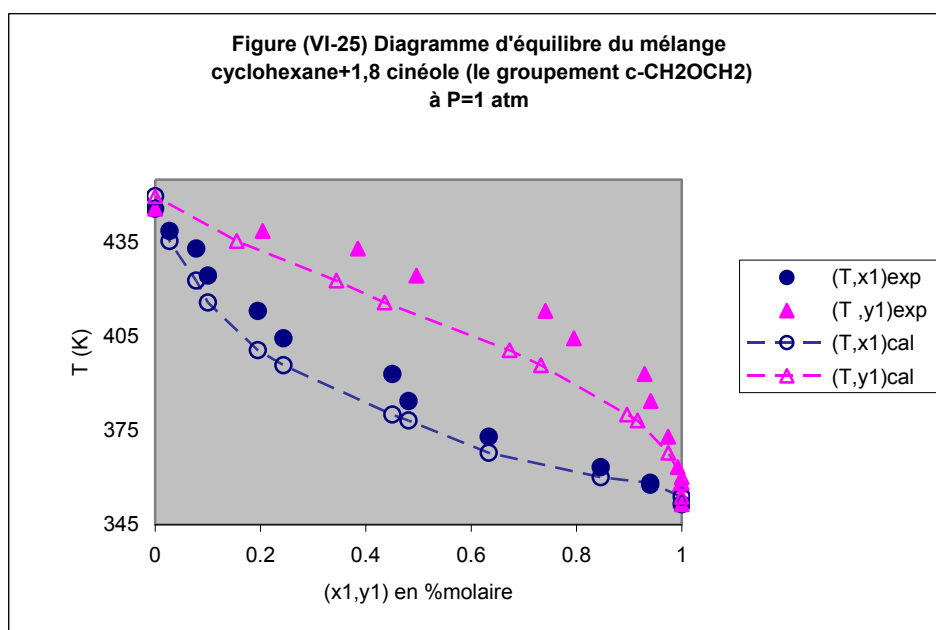
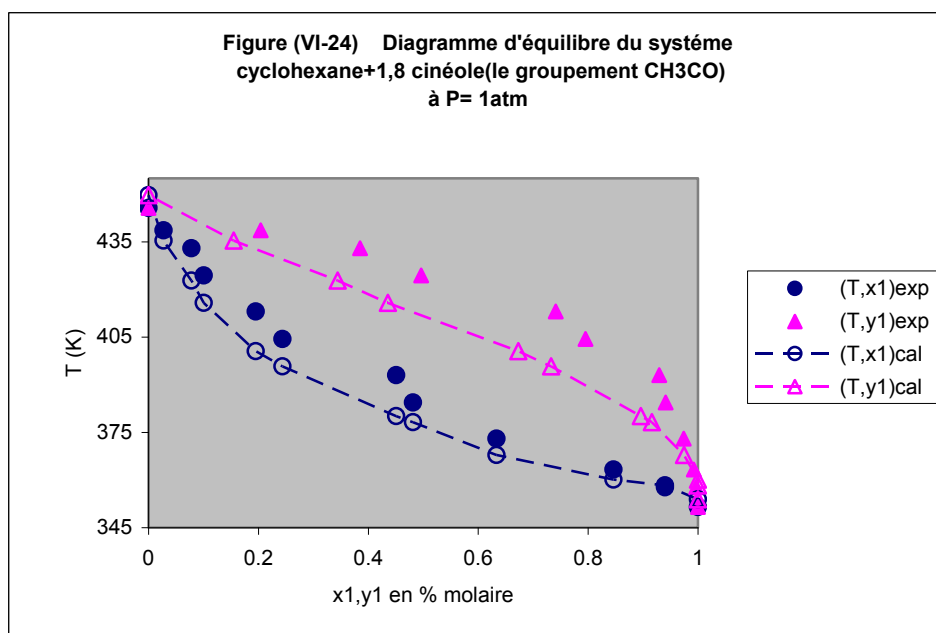
Système	Décompositions		
	CH3CO	c-CH2OCH2	COC
Toluène+ 1,8cinéole	$\frac{\Delta T}{T} = 0.66\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 16.04\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.45\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 12.67\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.35\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 12.22\%$
Cyclohexane+ 1,8cinéole	$\frac{\Delta T}{T} = 0.90\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 17.31\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.56\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 12.57\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.59\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 10.25\%$
Ethylbenzène +1,8cinéole	$\frac{\Delta T}{T} = 0.32\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 8.34\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.42\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 9.58\%$	$\frac{\Delta T}{T} = 0.35\%$ $\frac{\Delta y}{y} = 2.97\%$

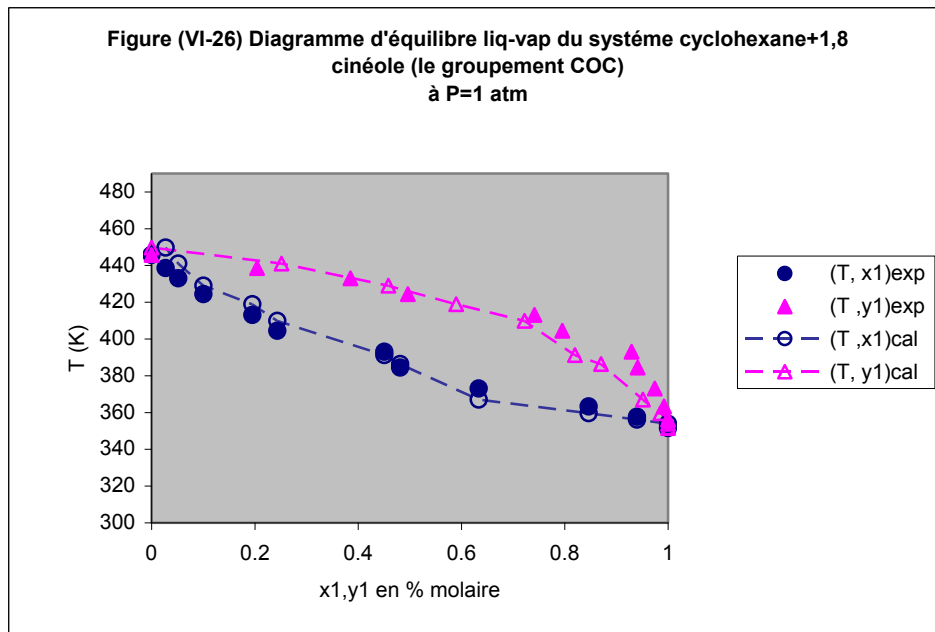
La valeur de l'erreur expérimentale sur le coefficient d'activité pour ces trois systèmes peut atteindre 6% une erreur importante comparant à celle trouvée pour les deux systèmes précédents, on peut dire que les déviations trouvées dans le tableau (VI-51) ne sont pas dues seulement au modèle mais aussi à l'imprécision des résultats expérimentaux.











On constate pour le mélange toluène + 1,8 cinéole, que la plupart des points de données d'équilibre liquide-vapeur simulés s'éloignent de ceux expérimentaux. figures (VI-18) et (VI-19) .

Les mêmes remarques sont relevées pour le système Cyclohexane + 1,8 Cinéole. Figure (VI-24) et (VI-25) .

Pour ces deux systèmes, la quatrième décomposition reproduit d'une manière plus au moins raisonnable le comportement biphasique liquide-vapeur trouvé expérimentalement figure (VI-20) et (VI-26) .

Sur la figure (VI-23) le diagramme représentant les courbes d'équilibre du système binaire Ethylbenzène + 1,8 Cinéole , la majorité des points simulés coïncident avec ceux trouvés expérimentalement, l'écart apparaît plus pour les deux autres décompositions figure (VI-21) et (VI-22) .

De tout ce qui précède, on peut noter que la prédiction des équilibres liquide -vapeur des systèmes choisis par la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund est sensiblement influencée par la complexité des molécules, la description des groupements constituants les molécules et par la prise en considération de leur environnement.

-CONCLUSION

Le présent travail a concerné la prévision des équilibres liquide - vapeur des composés terpéniques et de leurs dérivés oxygénés par application d'une méthode de contribution de groupes qui est la méthode UNIFAC modifiée de Dortmund.

Comme cette méthode repose sur une connaissance et une représentation précise des groupements formant les molécules, leurs prédictions sont cependant délicates, vu l'inexistence des données spécifiques à certains groupements.

Pour palier à ce problème, nous avons essayé de proposer différentes décompositions des molécules étudiées, pour la liaison C=CH dans le cycle qui forme les composés terpéniques, deux manières de décompositions ont été proposées:

- ❖ La première considère la liaison en question comme un groupement CH d'un cycle benzénique.
- ❖ La deuxième la considère comme une double liaison dans un alcène.

Cette description a peu d'influence sur les résultats de prédictions du système composé des constituants de la même famille qui est α -pinène+ limonène, par contre son influence est loin d'être négligeable pour les deux systèmes α -pinène+ 1,8-cinéole et limonène+ 1,8 cinéole composés de familles différentes, où la description du groupement oxygéné a présenté quelques difficultés.

Trois descriptions du groupement oxygéné ont été proposées CH₃CO, c-CH₂OCH₂, COC ; il ressort une certaine supériorité du groupement COC. Les mêmes conclusions ont été relevées pour le deuxième type de mélanges constitué de composé terpénique+composé non terpénique.

L'existence d'un cycle supplémentaire dans le système α -pinène+ 1,8 cinéole fait apparaître des écarts plus élevés, l'explication est probablement apportée par l'effet de la structure sur les interactions intermoléculaires et la forme des molécules.

La différence de famille auxquelles appartiennent les molécules fait amplifier la complexité des mélanges et de là les écarts seront plus importants.

La méthode UNIFAC, dans la prévision des équilibres liquide - vapeur présente des écarts de l'ordre de 12% sur la composition de la phase vapeur, lorsqu'on choisit une bonne décomposition, écart acceptable si on le compare avec l'erreur expérimentale qui est de 2% pour les solutions concentrées et qui peut dépasser les 10% pour les solutions diluées.

Nous espérons par l'exploitation des résultats obtenus des différentes décompositions avoir vérifié les différentes aptitudes prévisionnelles de ce modèle sur les classes de mélanges considérés, et avoir mis en évidence les effets structuraux et ceux d'interactions intermoléculaires qui peuvent amplifier l'imperfection de ce modèle.

En perspective, on a jugé intéressant; pour confirmer nos propositions ; d'élargir le nombre de systèmes étudiés en tenant compte d'autres composés terpéniques oxygénés, cependant d'autres mesures expérimentales seront nécessaires, ces données peuvent être utilisées pour la proposition des paramètres d'interaction des groupes constituant les composés terpéniques. Aussi de vérifier la généralité de ce modèle vis-à-vis de la prédiction d'autres propriétés thermodynamiques telles que: l'enthalpie d'excès, capacité calorifique d'excès Enfin faire une comparaison avec d'autres modèles de contribution de groupes.

L'avenir peut être dans la modification de la méthode UNIFAC comme cité par la méthode de KT-UNIFAC ou bien dans la mise en jeu des deux méthodes : contribution de groupes et équations d'état.

ANNEXE A1

La méthode de simplex NELDER et MEAD :

Cette méthode est une méthode d'optimisation non linéaire sans contrainte, c'est l'extension de la méthode du simplex dans le cas des problèmes de programmation linéaire. Elle est due à Nelder et Mead .

On considère un polyèdre à $(N+1)$ sommets (Simplex) et à chaque itération on essaye d'obtenir un nouveau simplex permettant de se rapprocher du minimum de la fonction critère.

Dans le cas d'un problème plan ($n=2$) , le simplex est un triangle, dans le cas où $n=3$, le simplex est un tétraèdre dans l'espace à 3 dimensions.

Le simplex subit des transformations :

Une réflexion (maintenir le volume du simplex, en changeant la direction)

Une expansion (augmentation du volume du simplex)

Une contraction (diminution du volume du simplex quand on est proche de la solution)

A chaque transformation la fonction critère est évaluée, l'arrêt est donné quand la variation du critère est inférieur au seuil que l'on s'est fixé.

Soit s_i ($i=0, \dots, n$) les coordonnées des sommets du simplex et $f(s_i)$ la valeur du critère en chacun de ses points. Supposons que les s_i sont ordonnées de telle sorte que :

$$f(s_0) \leq f(s_1) \leq \dots \leq f(s_n)$$

on peut donc dire que s_0 est le meilleur point et s_n est le pire point, sachant que le but est de s'éloigner du point s_n , on prend comme direction de recherche la droite joignant s_n au centre c de la face du polyèdre opposée à s_n . les étapes de l'algorithme sont les suivantes :

- On essaye le point p_0 symétrique à s_n par rapport à c : ce point est donné par :
 $p_0 = c + (c - s_n) = 2c - s_n$.
- Si $f(p_0) < f(s_0)$ on essaye d'aller plus loin dans cette direction en prenant
 $p_1 = c + \gamma(c - s_n)$.

Deux cas peuvent se présenter :

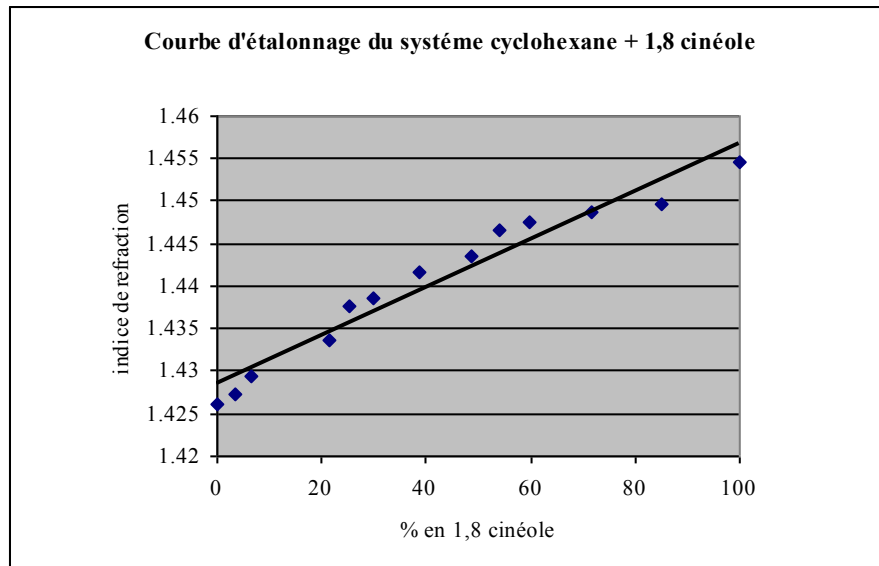
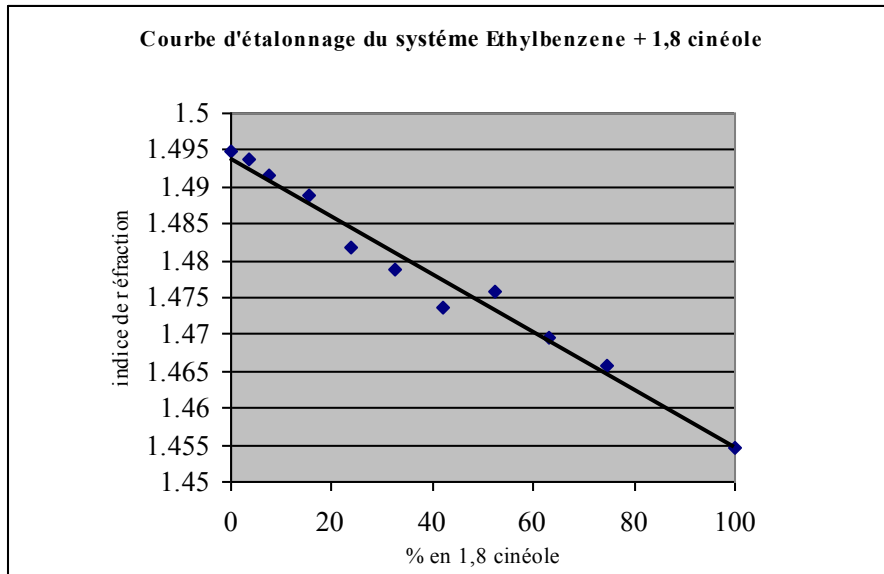
- Si $f(p_1) \leq f(p_0)$ on remplace le point s_n par p_1 (expansion du simplex)
- Si non on remplace s_n par p_0 , ce cas représente une réflexion du simplex.
- Si $f(p_0) > f(s_0)$ on essaye les points p_2 et p_3 situés de part et d'autre de c et p_0 et s_n et c . ces points sont donc donnés par
 $p_2 = c + (c - s_n)/2$
 $p_3 = c - (c - s_n)/2$

Deux cas peuvent encore se présenter :

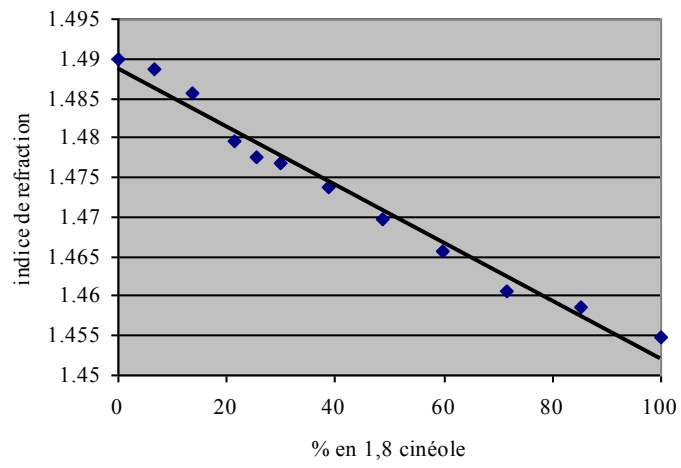
- Si $f(p_2) > f(s_{n-1})$ ou $f(p_3) > f(s_{n-1})$ alors on remplace s_n par p_2 ou p_3 , on parle de contraction du simplex.
- Si non on sait que s_0 est proche du minimum on rétrécit alors le simplex en gardant s_0 et en remplaçant tous les autres points s_i par les milieux des segments (s_0, s_i) .
- On réordonne les différents points obtenus et on réitère les étapes précédentes, on s'arrête quand les dimensions du simplex obtenu sont suffisamment petites.

ANNEXE A2

On représente ci-dessous les courbes d'étalonnage des trois systèmes binaires étudiés expérimentalement :



courbe d'étalonnage du système Toluène +1,8 cinéole



BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.Vidal, "Thermodynamique. Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière", édition Technip. Paris 1997.
- [2] P.w Atkins." The elements of physical chemistry" . Second edition, Oxford University Press, New york 1996.
- [3] J.P.Courriou, " Technique de l'ingénieur", J1026, J1027, J1028. 1989.
- [4] J.David Raal and A.L. Mühlbaner "Phase Equilibria Measurement and computation". Edition Taylor & Francis. USA .1998.
- [5] M.Sandler "Models For Thermodynamic and Phase equilibria calculations". Edition DEKKER USA.1994.
- [6] M.Abott, W.Vanness, "Théorie et application de la thermodynamique". Edition McGraw-Hill, Paris .1985.
- [7] J.Gmehling "From UNIFAC to Modified UNIFAC to PSRK with the help of DDB" Fluid phase Equilibria vol 107, 1995, 1-29.
- [8] A. Fredunslund, R. Jones, J. M.Prausnitz "Group contribution estimation of activity coefficients in no ideal liquid mixtures". Aiche journal ,Vol. 21,N°.06, , November 1975,1086-1099.
- [9] J.Lohmann , J.Gmehling " Modified UNIFAC (Dortmund) : Reliable Model for the developpement of thermal Separation processes". Journal of chemical Engineering of Japan, Vol. 34,N°.1,2001,43-45.
- [10] J.Gmehling, J.Li, and M.Shiller "A modified UNIFAC Model2 . Present parameter Matrix and Results for different thermodynamic Properties". Ind. Eng. Chem. Res.,Vol 32,N°1, 1993, 178-193 .
- [11] J.Gmehling, J.Lohmann, A.Jakob, J.Li et R. Joh. "A modified UNIFAC (Dortmund) Model 3. Revision and extension". Ind.Eng.Chem.Res. Vol 37,N° 12 ,1998, 4876-4882 .
- [12] J. Abildskov, R.Gani, P.Rasmussen, J.P.D'Conell "Beyond basic UNIFAC" Fluid Phase equilibria" 158-160 , 1999 , 349-356 .
- [13] Ye.Quiggno, ZhongChongli, "An improved UNIFAC model for prediction of

Activity coefficients of asymmetric and symmetric systems",
Ind.Eng.Chem.Res. Vol.2,N°10 , 2000, 45-53.

- [14] S. Delcros, J. Pierre, E.Grolier" Infinite Dilution activity coefficient by comparative ebulliometry: Measurements and group contribution calculations for some binary mixtures Ether + n-Alkane and Ether + Alcohol " .
Chemical engineering Science , Vol. 50, N°.18, 1995 , 2957-2962.
- [15] D.Constantinescu, R.Wittig, J.Gmehling "Azeotropic and heats of Mixing data for various binary systems with dimethoxymethane",Fluid Phase Equilibria, 191.2001, 99-109.
- [16] W.Cheng, G. M. Kontogeorgis and E.H.Stenby "Prediction of micelle formation for aqueous Polyoxyethylene Alcohol solutions with the UNIFAC Model". American chemical society . Vol .2,N°.10, 2001,45-53.
- [17] C.C.Chen, "Molecular Thermodynamic Model Based on the polymer NRTL Model for nonionic surfactant solutions "J.AICHE. Vol 42,N°1,1996, 3231-3239.
- [18] J.Won Kang, J. Abildskov, R.Gani "Estimation of Mixture properties from first and second order. Group conditions with the UNIFAC Model" , Ind.Eng.Chem.Res. Vol. 41,N° 13,2002, 3260-3273.
- [19] J.Gmehling "From UNIFAC to Modified UNIFAC to Modified UNIFAC (Dortmund) ,Ind.Eng.Chem.Res,Vol.40, 2001,957-964.
- [20] H.Renon, L.Asselineau, G.Cohen, C.Raimbault "Calcul sur ordinateur des équilibres liquide -vapeur et liquide - liquide". Edition Technip, Paris .1971.
- [21] J.Prausnitz, M.Anderson, E.A.Grens, C.A.Eckert, R.Hsileh, et J.P .O'Connell "Computer calculation for multi component Vapor-liquid and Liquid-liquid Equilibria" Prentice-Hall, Englewood Chiffs, Nj .1980.
- [22] W.H.Press,B.P.Flannery,S.a.Teukolsky,W. T. Vetterling "Numerical Recipice. The art of scientific computing", Cambridge University Press,U.S.A,1986.
- [23] M.H Nadais, M.G.Bernard, "Vapor-liquid equilibria of α -pinene + limonene at reduced pressures" fluid phase equilibria, 91,1993, 321-330.
- [24] F.Farelo,F.Santos,L.Serrano, "Isobaric Vapor Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of α -pinene, limonene and 1.8 cineole", The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol 69.1991
- [25] J.M.Coulson, J.F.Richardson, R.K Sinnot "Chemical engineering" ,Vol 6,Pergamon Press2. New York. 1983.
- [26] Reid, Prausnitz, Sherwood, "The properties of gases and liquids", Edition McGraw Hill, 3^{ème} edition U.S.A .1977.

- [27] R.H Perry,C.H.Chilton" Chemical Engineering Hand book ", McGraw-Hill,5^{ème} Edition,U.S.A.,1977.
- [28] A-Khali, "Calcul des équilibres liquide -Vapeur de mélanges de composés terpéniques par le modèle UNIFAC". Projet de fin d'étude, Dept de Génie chimique. ENP. 2000.
- [29] J.Gmehling,R.Wittig,J.Lohmann,R.Joh " A Modified UNIFAC (Dortmund) model.4.Revision and extention " Ind.Eng.Chem.Res. Vol .41,N°.3, 2001 , 1678-1687.
- [30] R.Wittig , J.Gmehling, J. Lohmann,"Vapor – Liquid Equilibria and Enthalpies of Mixing in a temperature Range from 298.15 to 413.15 K for the further developpement of modified UNIFAC (Dortmund)". Ind.Eng .Chem.Res. Vol .40,N°.24,2001, 5831-5838.
- [31] K.Balslev ,J.Abildskov, "UNIFAC parameters for four new groups " .Ind.Eng.Chem.Res., Vol.41,N° 8,2002, 2047-2057 .
- [32] M.F.Rodriguess , M.G. Bernardo-Gil "Vapor – liquid Equilibrium Data of α -pinene + β -pinéne +Limonene at 80 Kpa and 101 Kpa ".J.Chem.Eng.Data . Vol41,N°3 ,1996 , 581-585.
- [33] C.Boukouvalas, N. Spiliotis, P.Coutskos , D.Tassios "Prediction of vapor - liquid equilibrium with the LCVM model: A linear combination of the Vidal and Michelsen Mixing Rules coupled with the original UNIFAC and T-MPR equation of state. Fluid-phase Equilibria , 92,1994, 75-106.
- [34] K.Niboucha " Application des modèles statistiques pour la prédiction des équilibres de phases : Etude des interactions énergétiques " . Mémoire de Magister , EMP. . 2003.
- [35] S.Zhang ,T.Hiaki, K.Kojima. " Prediction of infinite dilution activity coefficients for systems including water based on the groupcontribution model with mixture type groups Alkane-H₂O and AlkanoI-H₂O mixtures ", Fluid phase Equilibria . 149. p 27-40. 1998.
- [36] A.Dahmani,Z.Kecira."Excess enthalpies of alkanediamines +benzene or Toluene mixtures predictions using group contribution models" ,Thermochemica.Acta, 369,2001, 1-7.
- [37] Z.Kecira " Etude des propriétés thermodynamiques des mélanges contenant des diamines primaires .Contribution à l'étude de l'effet de proximité". Thèse de Magister, Chimie physique, USTHB,1999.
- [38] U.Weidlich,J.gmehling "AModified UNIFAC Model.1.Prediction of VLE,h^E, and γ^{∞} ".Ind.Eng.Chem.Res. Vol.26,N°1,1987,1372-1381.

