

4/99

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

Mémoire  
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en  
GENIE CHIMIQUE

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES  
EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR :  
EXPERIENCES ET SIMULATION**

Etudié par :

M.HADJ-KALI  
MOHAMED KAMEL

Proposé et dirigé par :

Mme. DERRICHE R.  
Mme. BOUCHTAOUI S.

PROMOTION : 1998 /1999

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi, EL HARRACH -ALGER-

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE



Mémoire  
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en  
GENIE CHIMIQUE

*CONTRIBUTION A L'ETUDE DES  
EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR :  
EXPERIENCES ET SIMULATION*

Etudié par :

M.HADJ-KALI  
MOHAMED KAMEL

Proposé et dirigé par :

Mme. DERRICHE R.  
Mme. BOUCHTAOUI S.

PROMOTION : 1998 /1999

E.N.P 10, Avenue Hassen Badi, EL HARRACH -ALGER-

قمنا بتجارب حول التوازن بخار-سائل لخليط ثنائي من البيتا-بينان ( B-pinene ) و الديكانال ( Décanal ) تحت الضغط الجوي و هذا بإستعمال جهاز مصمم لذلك يعتمد على الرجوع الكامل .

تم التحقق من النتائج المتحصل عليها بحساب عددي يعتمد على معادلات مارجولس ( Margules ) ، فانلار ( Vanlaar ) ، و ولسون ( Wilson ) من جهة و معادلات الحالة للأطوار لكل من سواف-ردلتش-كونغ ( Soave - Redlich - Kwong ) و بنغ-روبينسون ( Peng - Robinson ) من جهة أخرى .

المفاتيح : التوازن بخار-سائل ، مركب ترييني ، تجارب ، حساب تقريبي

### Abstract

Isobaric vapor liquid equilibrium at atmospheric pressure has been determined for binary mixture of  $\beta$ -pinene and decanal using a dynamic still.

The data have been correlated with the Margules, Van Laar and Wilson equations using a bulb temperature method, and with equations of state of Soave-Redlich-Kwong and Peng-Robinson using flash-isotherm method.

**Keywords** : vapor-liquid equilibria, terpenic system, experiments, simulation.

### Résumé

Des mesures isobares de l'équilibre liquide-vapeur pour un mélange binaire de  $\beta$ -pinène et décanal ont été réalisées à la pression atmosphérique à l'aide d'un dispositif dynamique à recirculation de la vapeur condensée.

Les résultats expérimentaux ont été corrélés par des équations appropriées de Margules, Van Laar et Wilson en appliquant la méthode de température de bulle, et par les équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson par la méthode de calcul du flash isotherme.

**Mots clés** : équilibre liquide-vapeur, système terpénique, expérimentation, simulation.

## Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail :*

- ✿ *A mes chers parents ;*
- ✿ *A mes sœurs et mes frères ;*
- ✿ *A mon beau-frère ;*
- ✿ *A tous mes oncles et à toutes mes tantes ;*
- ✿ *A tous mes cousins et à toutes mes cousines ;*
- ✿ *A tous ceux qui me sont chers.*

*Mohammed Kamel*





## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été réalisé au *Laboratoire de Valorisation des Ressources Végétales Régionales* du Département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens à remercier vivement Madame Derriche R., Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique et Madame Bouchtaoui S., Chargée de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir proposé et dirigé ce travail.

Je tiens également à remercier :

Monsieur le Professeur Chitour C.E., Directeur du *Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles* de l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté de présider le jury.

Madame Belhanache N., Maître de conférences à l'Ecole Nationale Polytechnique.  
Monsieur Benyoussef E.H., Chargé de cours à l'Ecole Nationale Polytechnique, ainsi que  
Monsieur Sator S., pour avoir accepté de faire partie du jury.

Mes remerciements vont également à Sofiane, Farid et Rabī ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

# TABLE DES MATIERES



## INTRODUCTION GENERALE

### CHAPITRE I : THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

I.	<i>Introduction</i>	3
II.	<i>Degré de liberté</i>	3
III.	<i>la règle des phases - la formule de Clapeyron</i>	3
	III.1. <i>La règle des phases</i>	4
	III.2. <i>La formule de Clapeyron et expressions dérivées</i>	4
IV.	<i>Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur</i>	5
	IV.1. <i>Systèmes « normaux »</i>	5
	IV.2. <i>Systèmes azéotropiques</i>	6
V.	<i>Notion et conditions d'équilibre</i>	7

### CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

I.	<i>introduction</i>	11
II.	<i>Les équations d'état</i>	11
	II.1. <i>Introduction</i>	11
	II.2. <i>Equation d'état du gaz parfait - loi des états correspondants</i>	12
	II.3. <i>Classification des équations d'états</i>	13
	II.4. <i>La règle de mélange conventionnelle</i>	18
	II.5. <i>le calcul des équilibres liquide-vapeur à partir d'une équation d'état cubique</i>	19
III.	<i>Les modèles thermodynamiques</i>	20
	III.1. <i>Les grandeurs d'excès</i>	20
	III.2. <i>Les modèles semi-predictifs</i>	21
	III.3. <i>Les méthodes prédictifs de contribution de groupes</i>	25
IV.	<i>Conclusion</i>	26

### CHAPITRE III : APPAREILLAGES DE DETERMINATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR

I.	<i>Introduction</i>	28
----	---------------------	----

II.	<i>Les dispositifs expérimentaux d'équilibre</i>	28
II.1.	<i>Méthode de la bombe</i>	28
II.2.	<i>Détermination des points de rosée</i>	29
II.3.	<i>Méthodes et appareils de recyclage</i>	30
II.4.	<i>La méthode à courant continu</i>	32
III.	<i>Types de données recueillies</i>	32
IV.	<i>Conclusion</i>	33



## CHAPITRE IV : DETERMINATION EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES

### LIQUIDE-VAPEUR

I.	<i>Introduction</i>	35
II.	<i>Description de l'appareillage</i>	35
III.	<i>Le mode opératoire</i>	37
IV.	<i>Les systèmes étudiés</i>	39
IV.1.	<i>Les systèmes tests</i>	39
IV.2.	<i>Le binaire étudié</i>	46
V.	<i>Auto-critique</i>	52
VI.	<i>Conclusion</i>	53

## CHAPITRE V : CALCUL SUR ORDINATEUR DES EQUILIBRES

### LIQUIDE-VAPEUR

I.	<i>Introduction</i>	56
II.	<i>Différents types de calcul des équilibres de phase</i>	56
II.1.	<i>Calcul des points de bulle</i>	56
II.2.	<i>Calcul des points de rosée</i>	57
II.3.	<i>Le calcul du flash isotherme</i>	58
III.	<i>Les programmes élaborés</i>	60
III.1.	<i>Programme de calcul de la température de bulle</i>	61
III.2.	<i>Le programme basé sur la méthode du flash isotherme</i>	65
IV.	<i>Disscusion des résultats et conclusion</i>	71

## CONCLUSION GENERALE

## BIBLIOGRAPHIE

# Symboles



## Alphabet romaine

- $P$  : pression  
 $T$  : température  
 $V$  : volume  
 $v$  : volume molaire  
 $R$  : constante des gaz parfait  
 $y$  : la fraction molaire en phase vapeur  
 $x$  : la fraction molaire en phase liquide  
 $z$  : fraction molaire de la charge initiale.  
 $f$  : la fugacité  
 $Z$  : facteur de compressibilité  
 $s$  : nombre de constituant  
 $k^{\varphi}$  : paramètre d'interaction  
 $K$  : constante d'équilibre  
 $S$  : entropie  
 $G$  : enthalpie libre  
 $H$  : enthalpie  
 $A, B, C$  : paramètres de l'équation du viriel  
et de l'équation d'Antoine.  
 $a, b$  : paramètres d'équation d'état  
 $d$  : densité  
 $m$  : la masse  
 $M$  : masse molaire  
 $n_D$  : indice de réfraction  
 $V/F$  : taux de vaporisation

## Alphabet grec

- $\gamma$  : coefficient d'activité  
 $\mu$  : potentiel chimique  
 $\varphi$  : coefficient de fugacité

- $\omega$  : facteur acentrique  
 $\Lambda$  : paramètre de l'équation de Wilson  
 $\varepsilon$  : la tolérance

## Indices

- $c$  : critique  
 $b$  : ébullition  
 $i, j$  : constituants  
 $r$  : réduit  
 $m$  : molaire  
1 : le constituant le plus volatil  
2 : le constituant le plus lourd

## Exposants

- (0) : état de référence  
 $sat$  : saturation  
 $E$  : propriété d'excès  
(l) : état liquide  
(v) : état vapeur  
 $id$  : solution idéale  
 $\infty$  : dilution infinie  
 $exp$  : expérimental  
cal : calculé (estimé)

## Opérateurs

- exp : exponentiel :  $\exp(x) = e^x$   
ln : logarithme népérien  
log : logarithme décimal  
 $\Delta$  : variation

## INTRODUCTION GENERALE

Le coût et l'importance des moyens mis en jeu dans la réalisation des unités industrielles de distillation, de rectification et d'extraction sont tels que plusieurs études préliminaires sont indispensables avant d'entreprendre le stade de la production. Parmi celles-ci, les mesures d'équilibre liquide-vapeur constituent une des principales étapes car elles permettent d'optimiser les installations et les rendements.

La modélisation des procédés de séparation tels que la distillation exige de connaître d'une manière précise les fonctions thermodynamiques et surtout les équilibres liquide-vapeur des mélanges des différents constituants mis en œuvre. Ces propriétés ne sont que très rarement connues aux conditions de température et de pression de fonctionnement des unités industrielles. Par conséquent, un modèle thermodynamique est nécessaire pour les corrélérer et les prédire.

L'objectif principal de cette étude est en premier lieu, la mise au point d'un appareil qui permet la détermination expérimentale de la courbe d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire terpénique présent dans les huiles essentielles et dont les données thermodynamiques sont très peu courantes dans la bibliographie ; ensuite la simulation des résultats obtenus par le biais des modèles thermodynamiques existants.

Dans le but de mettre en relief les deux aspects expérimental et théorique de notre travail, nous nous sommes proposés de décomposer notre étude en deux parties :

- La première comportera la description du montage réalisé, de son mode opératoire ainsi qu'une présentation des résultats obtenus.
- Alors que dans la deuxième, nous présenterons deux programmes informatiques établis pour la simulation des équilibres liquide-vapeur. Les résultats simulés seront ensuite comparés aux résultats expérimentaux.

Ces deux chapitres seront précédés par trois autres dans lesquels nous aborderons :

- L'aspect thermodynamique des équilibres liquide-vapeur.
- Les différentes méthodes de modélisation des équilibres liquide-vapeur.
- Ainsi qu'un inventaire des différents appareils de détermination des équilibres liquide-vapeur existants.

*Premier chapitre :*

## ***THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR***

*I. Introduction*

*II. Degré de liberté*

*III. La règle des phases - la formule de Clapeyron*

*III.1. La règle des phases*

*III.2. La formule de Clapeyron et expressions dérivées*

*IV. Les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur*

*IV.1. Systèmes « normaux »*

*IV.2. Systèmes azéotropiques*

*V. Notion et conditions d'équilibre*

## I. INTRODUCTION

Entre 1875 et 1876, J.W.Gibbs, professeur de physique mathématique à l'Université de Yale (USA), publia dans les " *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* " une série d'articles intitulés : « de l'équilibre des substances hétérogènes ». Dans ces articles, Gibbs divulguait les principes de la science des équilibres des phases avec une clarté et une précision rarement égalées.

## II. DEGRE DE LIBERTE [1]

Il est nécessaire, pour définir complètement un système, d'indiquer les valeurs numériques d'un certain nombre de variables, que l'on choisit par exemple parmi la pression, la température, l'énergie interne, l'entropie et les concentrations des différentes phases. Il n'est pas nécessaire d'indiquer explicitement les valeurs de toutes les variables possibles, car la connaissance de certaines d'entre elles définit exactement les autres.

Une importante caractéristique des équilibres entre phases est le fait qu'ils ne dépendent pas des quantités réelles des diverses phases en présence. Ainsi, la tension de vapeur de l'eau en contact avec de l'eau liquide est indépendante du volume du récipient, ou la quantité de liquide en équilibre avec elle.

Dans l'étude des équilibres entre phases, il est inutile de tenir compte des facteurs de capacité, qui expriment la masse totale de chaque phase. On ne tiendra compte que des variables de tension, comme la température, la pression et la concentration. On peut faire varier un certain nombre de ces variables de manière indépendante, mais les valeurs des autres sont déterminées par les valeurs choisies et par les conditions thermodynamiques d'équilibre.

Le nombre de variables d'état qu'on peut faire varier de manière indépendante sans modifier le nombre de phases s'appelle le nombre de degré de liberté ou, parfois, la variance du système.

## III. LA REGLE DES PHASES - LA FORMULE DE CLAPEYRON

La plus grande partie du domaine de l'équilibre des phases est régie par deux relations théoriques fondamentales. La première est la règle des phases, qui définit l'allure générale du diagramme des phases, la seconde est la formule de Clapeyron qui détermine la pente des courbes de ce diagramme. [1]

### III.1. LA REGLE DES PHASES [1,2]

Cette règle proposée par Gibbs fournit une relation générale entre le nombre  $\nu$  de degré de liberté d'un système, le nombre de phases  $\varphi$  et le nombre de constituants  $C$ . Elle exprime qu'on a toujours pour un système non réactionnel :

$$\nu = C + 2 - \varphi \quad (1.1)$$

### III.2. LA FORMULE DE CLAPEYRON ET EXPRESSIONS DERIVEES [1,2,3]

C'est une expression quantitative de la loi de Le Châtelier du déplacement de l'équilibre appliquée aux systèmes hétérogènes<sup>1</sup>. Elle a été proposée par le Français Clapeyron en 1834, et placée sur une base thermodynamique solide par Clausius en 1864.

En effet, par une démonstration simple on établit l'expression de la pression de saturation sous la forme :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V} \quad (1.2)$$

où :  $\Delta H$  est la chaleur latente correspondante au changement de phase<sup>2</sup>,  $\Delta V$  la variation de volume correspondante et  $P^{sat}$  la pression de saturation ou pression d'équilibre.

Dans le cas de la transformation liquide  $\rightarrow$  vapeur, plusieurs approximations sont possibles.

Ainsi, en négligeant le volume du liquide par rapport à celui de la vapeur, et en supposant que cette dernière se comporte comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$\frac{d \ln P^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT^2} \quad (1.3)$$

---

<sup>1</sup> Son énoncé : « toute modification d'un des facteurs déterminant l'état d'un système en équilibre provoque un déplacement de l'équilibre dans un sens qui tend à s'opposer à la variation du facteur considéré ».

<sup>2</sup> Cette équation s'applique à n'importe quel changement d'état : fusion, vaporisation, sublimation et changement d'état cristalline

L'une des relations les plus importantes fournissant cette variation pour des températures nettement inférieures à la température critique est l'équation empirique d'Antoine, de la forme :

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{T+C} \quad (1.4)$$

où :  $T$  est la température donnée en °C et  $A$ ,  $B$  et  $C$  des constantes empiriques relatives à un constituant donné.

#### IV. LES DIAGRAMMES D'EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

Pour un système binaire ( $c = 2$ ) en équilibre liquide-vapeur ( $\phi = 2$ ), la règle des phases indique que la variance est égale à :  $\nu = c + 2 - \phi = 2 + 2 - 2 = 2$ .

Ceci signifie que l'on peut faire varier de manière indépendante deux variables d'état sans modifier le nombre de phases. Ces variables sont en général choisies entre la température, la pression et la composition.

##### IV.1. SYSTEMES « NORMAUX » [2,3,4]

Considérons par exemple le cas d'une transformation isobare. La **Figure(1. 1)** repère en abscisses les compositions, c'est-à-dire la fraction molaire de l'un des constituants<sup>1</sup>. En ordonnées, nous porterons la température, en particulier sur l'abscisse 1 et 0, nous porterons les températures d'ébullition des deux constituants respectivement, sous la pression considérée.

Si nous considérons un mélange de composition globale  $x_1$ , à basse température ce mélange  $M_1$  est homogène, à l'état liquide.

Si, à pression constante, on fournit de la chaleur au système, on provoquera d'abord un réchauffement du liquide, et on atteindra par la suite la « température de bulle », à laquelle apparaît une première bulle de vapeur ; en ce point la phase liquide a évidemment la même composition que le mélange global, mais la phase vapeur qui apparaît a une composition différente ; elle est généralement plus riche en constituant volatil.

---

<sup>1</sup> le mélange étant binaire, les fractions molaires du second constituant s'en déduisent par complément à l'unité.

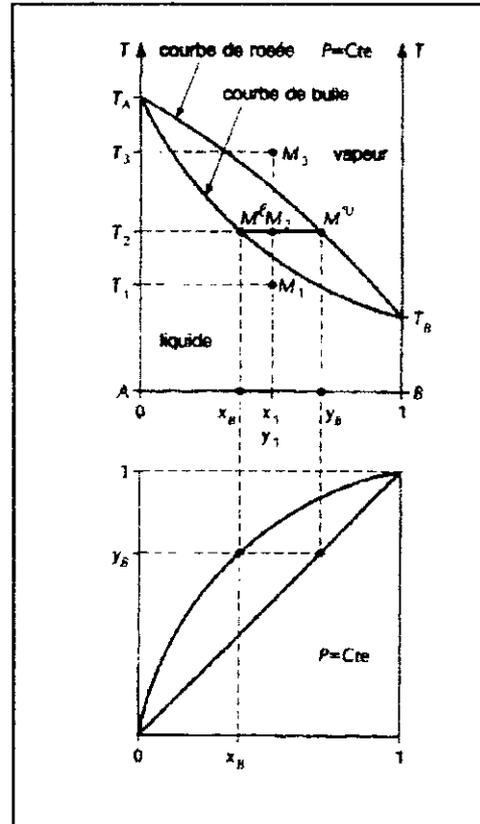
Si l'on élève la température jusqu'à  $T_2$  on observe que, simultanément la phase vapeur se développe aux dépens de la phase liquide :

Le mélange  $M_2$  se répartit entre deux phases ( $M^l$  et  $M^v$ ), dont la composition  $x_B$  et  $y_B$  diffèrent de celle du mélange global.

Généralement, cette vaporisation se poursuit jusqu'au « point de rosée », point correspondant à la disparition de la dernière goutte du liquide.

Si on continue à apporter de la chaleur au système ( $M_3$ ), alors il devient homogène et l'on dira que l'on a affaire à une vapeur « surchauffée ».

La courbe d'équilibre  $y_B = f(x_B)$ , à pression fixée, est déduite du fuseau précédent par simple projection verticale pour  $x_B$  et projection puis rappel sur la première bissectrice pour  $y_B$ .



**Figure(1.1) : diagrammes d'équilibre liquide-vapeur à pression constante.**

#### IV.2. SYSTEMES AZEOTROPIQUES [3]

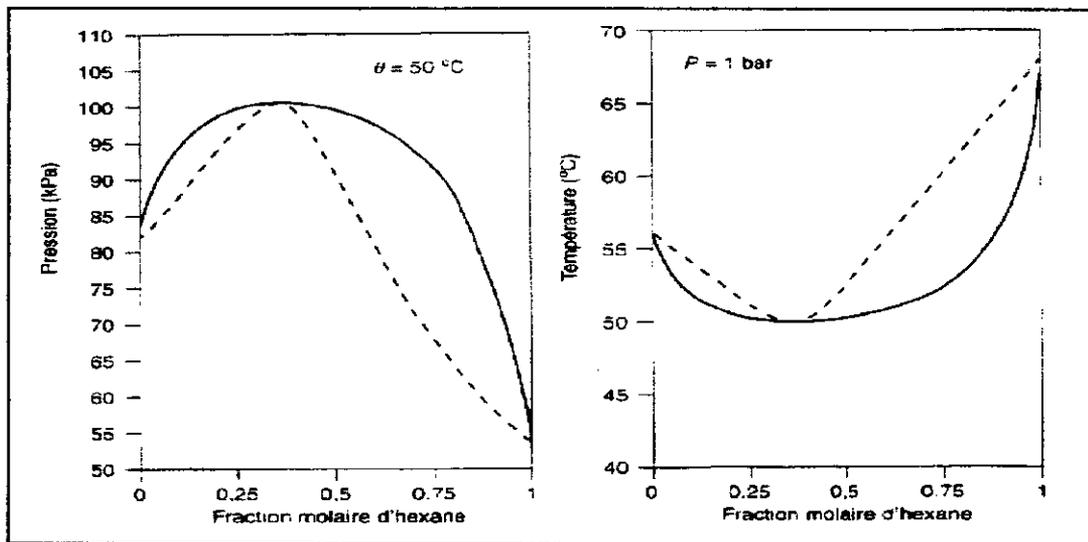
Dans l'exemple que nous venons de présenter, les températures de bulle et de rosée étaient des fonctions monotones de la composition. Ce n'est nullement une règle. Car celles-ci peuvent présenter un minimum ou un maximum ; et on parlera alors d'**azéotropie**.

Ce phénomène peut être provoqué par deux types de propriétés distinctes :

- ✓ Volatilités voisines des constituants du mélange.
- ✓ Et/ou déviation à l'idéalité.

On peut démontrer que dans ce cas, si la courbe de bulle possède un extremum, alors il en est de même, et pour la même composition, de la courbe de rosée. La **Figure(1.2)** présente ce

phénomène. On note que pour des compositions en constituant 1 (le plus volatil) inférieures à la composition azéotrope, la phase vapeur est plus riche en ce composé que la phase liquide, conformément à ce qui était noté dans le cas « normal ». Par contre, au-delà de la composition azéotrope, c'est l'inverse qui se produit.



**Figure(1. 2) : Diagramme d'équilibre azéotrope du système hexane(1), acétone(2).**

Une distillation d'un tel mélange produira en tête de colonne le mélange azéotrope et non le constituant le plus volatil ; en fond de colonne, on obtiendra l'un ou l'autre des deux constituants, selon la composition de la charge initiale. Le phénomène d'azéotropie marque donc une limite aux procédés de séparation par distillation.

## V. NOTION ET CONDITIONS D'EQUILIBRE [1,4,5,6]

Dans un système renfermant plusieurs phases, on peut établir certaines conditions thermodynamiques d'existence d'un équilibre :

Pour l'**équilibre thermique**, il est nécessaire que les températures de toutes les phases soient égales. Sinon, de la chaleur passerait d'une phase à l'autre.

Pour l'**équilibre mécanique**, il est nécessaire que les pressions de toutes les phases soient égales. Sinon, une phase augmenterait de volume aux dépens d'une autre.

Pour l'**équilibre de phase**, il est nécessaire, pour tout constituant  $i$  du système, que les valeurs des fugacités dans chaque phase soient égales. Sinon, un constituant s'échapperait d'une phase à l'autre.

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

$$f_i^{(v)} = f_i^{(l)} \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (1.5)$$

L'indice  $(v)$  signifie la phase vapeur et l'indice  $(l)$  la phase liquide.

Mais l'équation (1.5) reste pratiquement peu utilisable sauf lorsque les fugacités peuvent être reliées aux quantités  $x$ ,  $y$ ,  $T$  et  $P$  accessibles expérimentalement. Cette approche est facilitée par l'introduction de deux fonctions auxiliaires qui sont attribuées par les symboles  $\varphi$  et  $\gamma$  :

- La première appelée coefficient de fugacité, relie la fugacité de la phase vapeur  $f_i^v$  à la fraction molaire  $y_i$  et la pression totale par :

$$\varphi_i = \frac{f_i^v}{y_i P} \quad (1.6)$$

- La seconde appelée coefficient d'activité relie la fugacité de la phase liquide  $f_i^l$  à la fraction molaire  $x_i$  et la fugacité de l'état de référence  $f_i^{0l}$  par l'équation suivante :

$$\gamma_i = \frac{f_i^l}{x_i f_i^{0l}} \quad (1.7)$$

A partir des équations (1.5), (1.6) et (1.7), l'équation d'équilibre de n'importe quel constituant  $i$  devient :

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i f_i^{0l} \quad (1.8)$$

Cette équation représente l'équation clé pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

La définition de l'état de référence est arbitraire ; Il existe une **convention symétrique** dans laquelle toutes les fugacités  $f_i^{0l}$  sont prises comme fugacité du liquide pur  $i$  à la même température  $T$  et à la pression de la solution ; on a alors  $\gamma_i \rightarrow 1$  quand  $x_i \rightarrow 1$  (C'est le cas le plus courant).

Cette définition est utile pour des mélanges de liquides à faible pression ; la fugacité  $f_i^{0l}$  du liquide pur est liée à la pression de vapeur saturante  $P_i^0$  par :

$$f_i^{0l} = P_i^0 \varphi_i^0 \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P V_m^l dP\right) \quad (1.9)$$

dont le facteur  $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P V_m^l dP\right)$  est appelé *correction de Poynting*.

Le coefficient de fugacité  $\varphi_i^0$  du corps pur (vapeur saturante) à la température T et à la pression  $P_i^0$  est égal à :

$$\varphi_i^0 = \exp\left[\frac{1}{RT} \int_0^{P_i^0} \left(V_m^v - \frac{RT}{P}\right) dP\right]$$

L'équation d'équilibre devient alors :

$$\varphi_i y_i P = \gamma_i x_i P_i^0 \varphi_i^0 \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_i^0}^P V_m^l dP\right) \quad i = (1, 2, \dots, s) \quad (1.10)$$

**Idéalisation** : Si on considère la phase vapeur comme un mélange de gaz parfait, et la phase liquide comme une solution idéale ; le coefficient de fugacité et d'activité tendent respectivement vers l'unité et la correction de Poynting devient égale à 1. Et la relation précédente se réduit à :

$$y_i P = x_i P_i^0 \quad (1.11)$$

C'est à ce cas particulier que se rapporte la loi de Raoult, selon laquelle « *la pression partielle en phase vapeur est proportionnelle à la fraction molaire en phase liquide* ».

## *Deuxième chapitre :*

# **MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR**

### *I. Introduction*

### *II. Les équations d'état*

#### *II.1. Introduction*

#### *II.2. Equation d'état du gaz parfait - loi des états correspondants*

#### *II.3. Classification des équations d'états*

##### *II.3.1. Les équations d'état dérivées du développement du viriel*

##### *II.3.2. Les équations d'état cubiques*

###### *II.3.2.1. L'équation d'état de Van Der Waals*

###### *II.3.2.2. L'équation d'état de Redlich-Kwong*

###### *II.3.2.3. L'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong*

###### *II.3.2.4. L'équation d'état de Peng-Robinson*

###### *II.3.2.5. La forme cubique des équations d'état*

#### *II.4. La règle de mélange conventionnelle*

#### *II.5. Le calcul des équilibres liquide-vapeur à partir d'une équation d'état cubique*

### *III. Les modèles thermodynamiques*

#### *III.1. Les grandeurs d'excès*

#### *III.2. Les modèles semi-prédictifs*

##### *III.2.1. Les modèles de Van Laar et de Margules*

##### *III.2.2. Les modèles fondés sur le concept de composition locale*

###### *III.2.2.1. Le modèle de Wilson*

###### *III.2.2.2. Le modèle NRTL*

###### *III.2.2.3. Le modèle UNIQUAC*

##### *III.2.3. Choix d'un modèle semi-prédictif*

#### *III.3. Les méthodes prédictifs de contribution de groupes*

### *IV. Conclusion*

## I. INTRODUCTION

Le problème majeur des équilibres liquide-vapeur se résume à la détermination des coefficients de fugacité et d'activité à l'équilibre dans les deux phases. L'utilisation d'une équation d'état permet le calcul des coefficients de fugacité en phase vapeur et liquide, mais lorsque celle-ci n'est pas adéquate à décrire correctement le comportement de la phase liquide ; plusieurs modèles thermodynamiques existent.

De ce fait, deux modèles d'étude des équilibres liquide-vapeur ont été proposés :

- Le modèle commun : dans lequel les deux phases sont décrites par la même équation d'état.
- Le modèle combiné : suivant lequel la phase vapeur est décrite par une équation d'état, et la phase liquide par un modèle thermodynamique.

## II. LES EQUATIONS D'ETAT :

### II.1. INTRODUCTION [1,6,7]

L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En effet, depuis que Van Der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications ont vu le jour.

Avec les développements de l'informatique, l'utilisation d'expressions analytiques de plus en plus performantes permet la prédiction des propriétés thermodynamiques avec une grande précision, ceci a une grande importance lors de la conception des procédés de Génie Chimique tels que la distillation, l'absorption, etc.

Néanmoins, ce n'est que pour les gaz qu'on a mis ces relations sous une forme assez précise, non seulement en partant des données expérimentales concernant les paramètres P,V,T, mais aussi grâce à des considérations théoriques sur la constitution des atomes et des molécules, puisque ces théorie restent de loin les plus avancées dans le cas des gaz.

En général, une équation d'état est développée initialement pour les substances pures, elle s'écrit sous la forme :  $f(P,V,T,X) = 0$ .

où  $X$  représente le vecteur composition ( fraction molaire ) ; et  $X = 1$  pour un corps pur.

Toute équation d'état doit vérifier le critère suivant aux coordonnées critiques :

$$\text{Pour } T = T_c, P = P_c \text{ et } V = V_c : \quad \begin{cases} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \\ \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

Ceci est dû au fait que l'isotherme critique possède une pente horizontale et un point d'inflexion au point critique.

## II.2. EQUATION D'ETAT DU GAZ PARFAIT - LOI DES ETATS CORRESPONDANTS [1,7,8]

La première équation d'état reliant les propriétés macroscopiques d'un système est la loi des gaz parfait découlant de la loi de Boyle-Mariotte :

$$Pv = RT \quad (2.2)$$

Mais cette équation n'est pas adéquate pour décrire le comportement des gaz réels excepté à très basses pressions. Par conséquent, on peut écrire commodément les écarts par rapport à l'état parfait sous la forme :

$$Pv = ZRT \quad (2.3)$$

Où :  $Z$  est appelé facteur de compressibilité.

Pour un gaz parfait ce facteur est égal à 1, et les écarts par rapport à l'état parfait seront mesurés par les écarts du facteur de compressibilité par rapport à l'unité. Van Der Waals a constaté que le facteur de compressibilité pour des fluides simples comme les gaz rares et le méthane ne dépend que des paramètres réduits  $T_r$  et  $P_r$ , définis de la manière suivante :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad \text{et} : \quad P_r = \frac{P}{P_c}$$

Avec :  $T_c$  et  $P_c$  sont la température critique et la pression critique respectivement.

Ainsi, *toutes les substances ayant les mêmes coordonnées réduites ( $T_r, P_r$ ) auront forcément le même facteur de compressibilité  $Z$  : c'est la loi des états correspondants.*

Cependant, pour des molécules non sphériques, on a constaté qu'il y a une déviation par rapport à la loi des états correspondants, d'où la nécessité d'introduire un troisième paramètre qui tient compte de la non-sphéricité de la molécule.

En effet, plusieurs types de paramètres ont été proposés dont le facteur de compressibilité critique  $Z_c$  par Meissner et Seferian et le paramètre  $\alpha_c$  proposé par Reidel, mais celui qui a connu le plus grand succès est bien le facteur acentrique de Pitzer défini par :

$$\omega = -(\log P_r^{sat})_{T_r=0.7} - 1 \quad \left( P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_c} \right) \quad (2.4)$$

Et le facteur de compressibilité s'exprime alors par la relation suivante :

$$Z = Z^{(0)}(T_r, P_r) + \omega Z^{(1)}(T_r, P_r) \quad (2.5)$$

Le premier terme de cette égalité ( $Z^{(0)}$ ) représente le facteur de compressibilité pour une molécule sphérique, alors que  $Z^{(1)}$  exprime la déviation par rapport à la sphéricité idéale de la molécule. Pitzer et ces collaborateurs ont réparti dans un tableau les valeurs de  $Z^{(0)}$  et  $Z^{(1)}$  en fonction des coordonnées critiques  $T_r$  et  $P_r$ , alors que Edmister propose les mêmes valeurs sous forme de diagrammes.

### II.3. CLASSIFICATION DES EQUATIONS D'ETATS

#### II.3.1. LES EQUATIONS D'ETAT DERIVEES DU DEVELOPPEMENT DU VIRIEL [3]

Plusieurs équations d'état empiriques ont été proposées, mais la seule qui reste fonder sur des bases théoriques solides est l'équation du viriel.

Cette équation est un développement en série de puissance du facteur de compressibilité autour du point où fluide réel et gaz parfait se confondent, ce qui correspond à une masse volumique nulle. On écrira alors :

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (2.6)$$

Où les coefficients  $B, C, \dots$  sont appelés respectivement second, troisième, ... coefficient du viriel et  $v$  représente le volume molaire du gaz.

On peut également définir un développement en pression sous la forme :

$$Z = 1 + B'P + C'P^2 + \dots \quad (2.7)$$

Dont les paramètres sont liés aux coefficients du viriel par des relations dont nous ne retiendrons que les deux premières :  $B' = \frac{B}{RT}$  et  $C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2}$

Ces développements en série ne sauraient être considérés comme une équation d'état, puisqu'ils comportent un nombre infini de termes dont la valeur est inconnue et la sommation impossible. Par contre, leur troncature a donné naissance aux « équations d'état du viriel » que l'on caractérise par le niveau de la troncature et par la nature du développement dont elles sont dérivées, selon qu'il est en volume ou en pression.

On retrouve alors par exemple, l'équation d'état du viriel en volume tronquée après le second terme qui s'écrit sous la forme :

$$Z = 1 + \frac{B}{v} \quad (2.8)$$

ou celle en pression qui s'écrit sous une forme analogue :

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (2.9)$$

## II.3.2. LES EQUATIONS D'ETAT CUBIQUES

### II.3.2.1. L'Equation d'état de Van Der Waals [4,6,7]

L'équation des gaz parfaits n'est utilisable que dans un faible domaine de pression (celui de basses pressions), pour cette raison cette équation a été modifiée sous la forme proposée par Him :

$$(P + \pi)(v - b) = RT \quad (2.10)$$

où  $b$  représente un volume réellement occupé par la matière, appelé *covolume* et  $\pi$  est un terme correctif de pression dû à l'attraction mutuelle des molécules, appelé *pression interne*.

Van Der Waals a établi théoriquement que la pression interne est inversement proportionnelle au carré du volume molaire, d'où son équation d'état :

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (2.11)$$

Cette formule, si elle ne représente pas parfaitement les isothermes d'un fluide, elle ne conduit pas également à des absurdités physiques, d'où sa validité pour des calculs approximatifs.

Les paramètres  $a$  et  $b$  dépendent du gaz considéré, ils sont calculés à partir du critère que doit vérifier toute équation d'état au point critique, et figurent dans le **Tableau (1. 1)**.

De nombreux chercheurs, incluant Clausius et Berthlot ont tenté de modifier la forme de l'équation de Van Der Waals afin d'améliorer sa précision, et proposent respectivement :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (2.12)$$

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{(v + c)^2} \quad (2.13)$$

### II.3.2.2. L'Equation d'état de Redlich-Kwong [6,7,9]

ces deux chercheurs ont modifiés le terme attractif de l'équation de Van Der Waals , pour obtenir une équation d'état de la forme:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{Tv}(v + b)} \quad (2.14)$$

L'expression des paramètres  $a$  et  $b$  de cette équation, ainsi que celles de toutes les autres équations cubiques proposées sont données dans le **Tableau (1. 1)**.

L'apparition de cette équation a constituée au début des années cinquante une révolution pour le calcul des propriétés thermodynamiques des gaz, car elle prédit le comportement de la

Tableau(2.1) : Expressions des paramètres des équations d'état cubiques

Nom	L'expression	a	b
Van Der Waals	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	$0.421875 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$	$0.125 \frac{RT_c}{P_c}$
Redlich-Kwong	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v+b)}$	$0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$	$0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
Soave-Redlich-Kwong	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$	$0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ avec : $m = 0.479794 + 1.57588\omega - 0.192078\omega^2 + 0.02461\omega^3$	$0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
Peng-Robinson	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$	$0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$ avec : $m = 0.37646 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$	$0.077796 \frac{RT_c}{P_c}$

phase vapeur avec une grande précision, ce qui la fit adopter pour le calcul des installations de traitement des gaz. En revanche, d'importants écarts sont observés lors de la prédiction des propriétés thermodynamiques en phase liquide, ce qui limite son utilisation pour prédire les équilibres liquide-vapeur qui sont à la base de la majorité des opérations physiques de séparation.

En effet, le succès de l'équation originale de Redlich-Kwong a encouragé de nombreux chercheurs à améliorer sa précision et son extension pour prédire les propriétés de la phase liquide.

### II.3.2.3. *l'Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong [6,7,9]*

Cette équation proposée par Soave en 1972 est considérée comme étant parmi celle des plus performantes modifications de l'équation originale de Redlich-Kwong. Son expression est la suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2.15)$$

L'amélioration porte sur l'introduction d'un facteur égal à  $\left[1 + m(1 - \sqrt{T_r})\right]^2$  qui tient compte de l'influence de la température sur le paramètre  $a$ , ce qui a amélioré sa précision et a permis son extension à la prédiction des propriétés thermodynamiques de la phase liquide.

### II.3.2.4. *l'Equation d'état de Peng-Robinson [6,7,9]*

L'équation originale de Redlich-Kwong, ainsi que les équations modifiées proposées par Soave présentent toutes les deux le même handicap : elles génèrent toutes des valeurs insatisfaisantes pour les densités liquides. Afin de palier à ses insuffisances, Peng et Robinson ont proposé l'équation suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.16)$$

Cette modification a amélioré sensiblement la prédiction de la densité liquide dont les écarts varient entre 5% (pour des températures réduites inférieures à 0.65) à 15% au voisinage du point critique.

L'application généralisée des équations d'état de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson aux calculs de génie chimique et à l'exploitation des fluides pétroliers (gaz naturels, huiles brutes) a suscité un très grand nombre de travaux visant à en corriger les défauts. [3]

En effet, quelles que soient les modifications apportées à l'équation d'état de Van Der Waals, il apparaît impossible de représenter de manière satisfaisante la « région critique ». Pour y remédier à ce problème, des chercheurs ont complètement abandonné la structure cubique de l'équation d'état (travaux de Béhar en 1985, et ceux de Prausnitz en 1990). [3]

### II.3.2.5. la forme cubique des équations d'état [9]

Si on pose :

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (2.17)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (2.18)$$

toutes les équation d'état précédentes peuvent être exprimées sous une forme cubique qui dépendra uniquement des paramètres  $a$  et  $b$  :

➤ Equation de Redlich-Kwong :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.19)$$

➤ Equation de Soave-Redlich-Kwong :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.20)$$

➤ Equation de Peng-Robinson :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.21)$$

## II.4. LA REGLE DE MELANGE CONVENTIONNELLE [3,7,9]

Comme il a été signalé au début de ce chapitre, les équations d'état ont été développées initialement pour des fluides purs ; puis étendues pour les mélanges. Cette extension nécessite l'introduction de ce qu'on appelle une **règle de mélange** qui signifie simplement le calcul des paramètres de mélange équivalent à ceux des corps purs.

La règle de mélange la plus répandue et sans doute la règle de mélange conventionnelle ou règle de Van Der Waals qui permet de calculer les coefficient de mélange  $a_m$  et  $b_m$  par les deux relations :

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (2.22)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (2.23)$$

$k_{ij}$  est appelé coefficient d'interaction binaire, il exprime les forces d'interactions exercées entre  $i$  et  $j$ . Sa valeur est déterminée à partir des données expérimentales du binaire considéré, elle doit correspondre à la valeur donnant l'écart minimal entre la propriété calculée (pression, fugacité, etc.) et la valeur expérimentale. Il faut de plus noter que :

$$k_{ij} = k_{ji} \quad \text{et que :} \quad k_{ii} = k_{jj} = 0$$

La plupart des équations d'état cubiques du type Van Der Waals utilise avec ou sans modification cette règle de mélange.

## II.5. LE CALCUL DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR A PARTIR D'UNE EQUATION D'ETAT CUBIQUE [2,6,8,9]

Le concept d'activité et de coefficient d'activité est très important dans le domaine des équilibres liquide-vapeur. Cependant, il est possible de s'en passer lorsqu'une équation d'état permet de décrire les deux phases en même temps ; C'est le cas par exemple de l'équation de Soave-Redlich-Kwong ou Peng-Robinson.

En effet, par définition, le coefficient de fugacité en phase vapeur est donné par :

$$\varphi_i^{(v)} = \frac{f_i^{(v)}}{y_i P} \quad (2.24)$$

Il en est de même pour celui de la phase liquide, donné par l'expression :

$$\varphi_i^{(l)} = \frac{f_i^{(l)}}{x_i P} \quad (2.25)$$

Qu'il soit en phase liquide ou en phase vapeur, l'expression du coefficient de fugacité est donnée pour une équation d'état cubique par la relation :

$$RT \ln \varphi_i = \int_{V_T}^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V_T, n_j} - \frac{RT}{V_T} \right] dV_T - RT \ln Z \quad (2.26)$$

Où :  $V_T$  représente le volume total de la phase considérée, et :  $Z$  son facteur de compressibilité.

Par conséquent, le calcul du coefficient de fugacité  $\varphi_i$  du constituant  $i$  dans une phase dépend à la fois de l'équation d'état et de la règle de mélange préconisée.

Cependant, en adoptant la règle de mélange conventionnelle présentée auparavant, l'équation (2.23) s'écrit :

- pour l'équation de Soave-Redlich-Kwong : sous la forme :

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \left( \frac{a_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (2.27)$$

- et pour l'équation de Peng-Robinson sous la forme :

$$\ln \varphi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left( \frac{a_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left[ \frac{Z + (\sqrt{2} + 1)b}{Z - (\sqrt{2} - 1)b} \right] \quad (2.28)$$

avec :  $\bar{a}_i = \frac{1}{a} \left[ 2\sqrt{a_i} \sum_j x_j \sqrt{a_j} (1 - k_{ij}) \right]$  pour les deux équations, et dont les

paramètres  $A$  et  $B$  sont donnés par les équations (2.14) et (2.15) respectivement.

### III. LES MODELES THERMODYNAMIQUES

#### III.1. LES GRANDEURS D'EXCES [3]

Lors de la présentation des équations d'état, nous avons insisté sur le fait que l'état du gaz parfait ne pouvait présenter qu'une approximation acceptable du fluide réel à basse pression.

De même en ce qui concerne les mélanges, le concept de solution idéale ne constitue qu'une étape dans l'évaluation des propriétés d'un mélange. Les termes qui décrivent la différence entre les propriétés du mélange réel et celle du mélange idéal sont, quand il s'agit de propriétés extensives, appelées « grandeurs d'excès ».

On définit alors respectivement par :

$$V^E = V - V^{id} ; \quad S^E = S - S^{id} ; \quad G^E = G - G^{id}$$

le volume d'excès, l'entropie d'excès et l'enthalpie libre d'excès. Cette dernière propriété est particulièrement très employée lors de l'étude des équilibres liquide-vapeur, car elle est liée aux coefficients d'activité par la relation :

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right) = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (2. 29)$$

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

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

### III.2. LES MODELES SEMI-PREDICTIFS

Les expressions de tous les modèles proposés sont données dans le **Tableau (2. 2)**. On retrouve principalement :

#### III.2.1. LES MODELES DE VAN LAAR ET DE MARGULES [2,4,10]

L'équation de la fonction d'excès molaire de Gibbs pour ces deux modèles est proposée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir de données expérimentales (plus précisément à dilution infinie).

Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires et il vaut mieux utiliser le modèle de Van Laar.

### III.2.2. LES MODELES FONDES SUR LE CONCEPT DE COMPOSITION LOCALE [3]

La notion de composition locale à été introduite par G.M Wilson en 1964, elle est la source des modèles qui se sont révélées les meilleur pour la corrélation et la prédiction des déviations à l'idéalité.

Ce concept est basé sur l'établissement d'un bilan énergétique du mélange ; sur lequel on doit introduire des approximations, et proposer une évaluation des compositions locales. Il conviendra ensuite de passer du bilan énergétique à l'enthalpie libre d'excès. Chacune de ces étapes déterminera un modèle empirique, dont la valeur se jugera par son sens physique et son pouvoir de prédiction. On retrouve principalement :

- Le modèle de Wilson :
- Le modèle NRTL (*Non Random Two Liquids*)
- Le modèle UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*)

#### III.2.2.1. Le modèle de Wilson [3,8]

Il est fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory<sup>1</sup>.

Ce modèle n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire. L'écart de ces paramètres par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution :

- Si  $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$  , la solution est idéale.
- Si  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  sont plus grands que 1, la solution présente un écart négatif par rapport à l'idéalité ( $G^E < 0$ ).
- Si  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  sont plus petits que 1, l'écart est positif ( $G^E > 0$ ).

---

<sup>1</sup> Selon Flory et Huggins (1941,1942), les écarts à l'idéalité sont d'origine entropique, et correspondent aux possibilités de répartition des molécules de polymères dans un réseau tridimensionnel.

**Tableau(2.2) : Quelques modèles thermodynamique pour l'énergie d'excès de Gibbs et les expressions des coefficients d'activité correspondantes pour les systèmes binaires**

Nom	Expression de l'enthalpie d'excé $G^E$	Les paramètres	$\ln \gamma_1$ et $\ln \gamma_2$
<b>Margules</b>	$G^E = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2)]$	$A, B$	$RT \ln \gamma_1 = (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3$
			$RT \ln \gamma_2 = (A - 3B)x_2^2 + 4Bx_2^3$
<b>Van Laar</b>	$G^E = \frac{Ax_1 x_2}{x_1(A/B) + x_2}$	$A, B$	$RT \ln \gamma_1 = A \left( 1 + \frac{Ax_1}{Bx_2} \right)^{-2}$
			$RT \ln \gamma_2 = B \left( 1 + \frac{Bx_2}{Ax_1} \right)^{-2}$
<b>Wilson</b>	$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1)$	$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}$	$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
			$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right)$
<b>NRTL</b>	$G^E = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)$ avec : $\tau_{12} = \frac{\Delta g_{12}}{RT}$ $\tau_{21} = \frac{\Delta g_{21}}{RT}$ $\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12}$ et $\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21}$	$\Delta g_{12}, \Delta g_{21}, \alpha_{12}$	$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})} \right) \right]$
			$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right) \right]$
<b>UNIQUAC</b>	$G^E = G^E(\text{combinatoire}) + G^E(\text{résiduel})$ $\frac{G_C^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left( q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \right)$ $\frac{G_R^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln[\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}] - q_2 x_2 \ln[\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}]$ $\phi_i = \frac{x_i r_i}{x_i r_i + x_j r_j}$ ; $\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_i q_i + x_j q_j}$ ; $\ln \tau_{ij} = -\frac{\Delta u_{ij}}{RT}$	$\Delta u_{12}, \Delta u_{21}$	$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \varphi_j \left( l_i - \frac{r_i}{r_j} l_j \right) - q_i \ln(\theta_i + \theta_j \tau_{ji})$ $+ \theta_j q_i \left( \frac{\tau_{ji}}{\theta_i + \theta_j \tau_{ji}} - \frac{\tau_{ij}}{\theta_j + \theta_i \tau_{ij}} \right)$ où : $i=1 \quad j=2$ ou $i=2 \quad j=1$ $l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$ ; $l_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - (r_j - 1)$

**Remarque :** pour le modèle UNIQUAC r et q sont des paramètres de constituants purs, et z le nombre de coordination égal à 10

### III.2.2.2. Le modèle NRTL [3]

Proposé par Renon et Prausnitz en 1968, ce modèle est également fondé sur le concept de composition locale, mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter les équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

### III.2.2.3. Le modèle UNIQUAC [3]

Proposé et amélioré par Abrams et Prausnitz en 1975 et Maurer et Prausnitz en 1978, cette méthode a été développée sur une base théorique de thermodynamique statistique.

Ce modèle fait appel à deux sortes de paramètres :

- Les premiers, représentatifs du volume ( $r_i$ ) et de la surface ( $q_i$ ) de chaque constituant ont été déterminés à partir des volumes et surface des molécules proposés par Bondi (1964, 1968).
- Les seconds ( $\Delta u_{ij}$ ) ou ( $\tau_{ij}$ ) sont des paramètres binaires, et doivent être évalués par corrélation de données expérimentales.

### III.2.3. CHOIX D'UN MODELE SEMI-PREDICTIF [8]

- ✓ Si l'écart par rapport à l'idéalité n'est pas très important, toutes ces équations conduisent à des résultats comparables, généralement fiables. Néanmoins, les anciennes équations (Van laar et Margules) sont plus simples à manipuler que les nouvelles (Wilson, NRTL, UNIQUAC).
- ✓ Si l'écart par rapport à l'idéalité est trop important, l'équation de Wilson est la plus utilisée vu sa souplesse par rapport à NRTL et UNIQUAC.
- ✓ L'avantage que présente UNIQUAC par rapport à NRTL est le fait qu'elle soit basée sur deux paramètres au lieu de trois, qu'elle ne dépend pas beaucoup de la température et qu'elle soit applicable pour des solutions de petites ou grandes molécules, mais elle reste toujours plus compliquée mathématiquement.

Il arrive cependant qu'une donnée expérimentale relative au système traité ne soit pas disponible ; si ce système constitue l'un des « couples clés » d'une séparation, on doit alors retourner au laboratoire ; sinon on pourra appliquer une méthode de contributions de groupes **totale**ment prédictive.

### III.3. LES METHODES PREDICTIFS DE CONTRIBUTION DE GROUPE

[3,13]

Pour corrélérer les propriétés thermodynamiques, il convient souvent de considérer la molécule comme un agrégat de groupements fonctionnels. Par conséquent, quelques propriétés thermodynamiques des fluides purs peuvent être estimées par la sommation de ces contributions.

L'extension de ce concept aux mélanges a été suggérée il y a déjà longtemps par Langmuir et plusieurs tentatives ont été menées pour établir des méthodes de contribution de groupes pour les chaleurs de mélange et les coefficients d'activité.

Dans ce travail, nous nous contenterons de mentionner uniquement deux méthodes qui apparaissent particulièrement crédibles pour la détermination des coefficients d'activité quand les données sont rares, éparpillées ou totalement absentes.

Ces méthodes appelées ASOG (Analytical Solution Of Groups) et UNIFAC (UNIQUAC Functional group Activity Coefficients) sont similaires dans le principe mais diffèrent dans les détails.

En effet, pour ces deux méthodes, l'enthalpie libre d'excès molaire partielle :

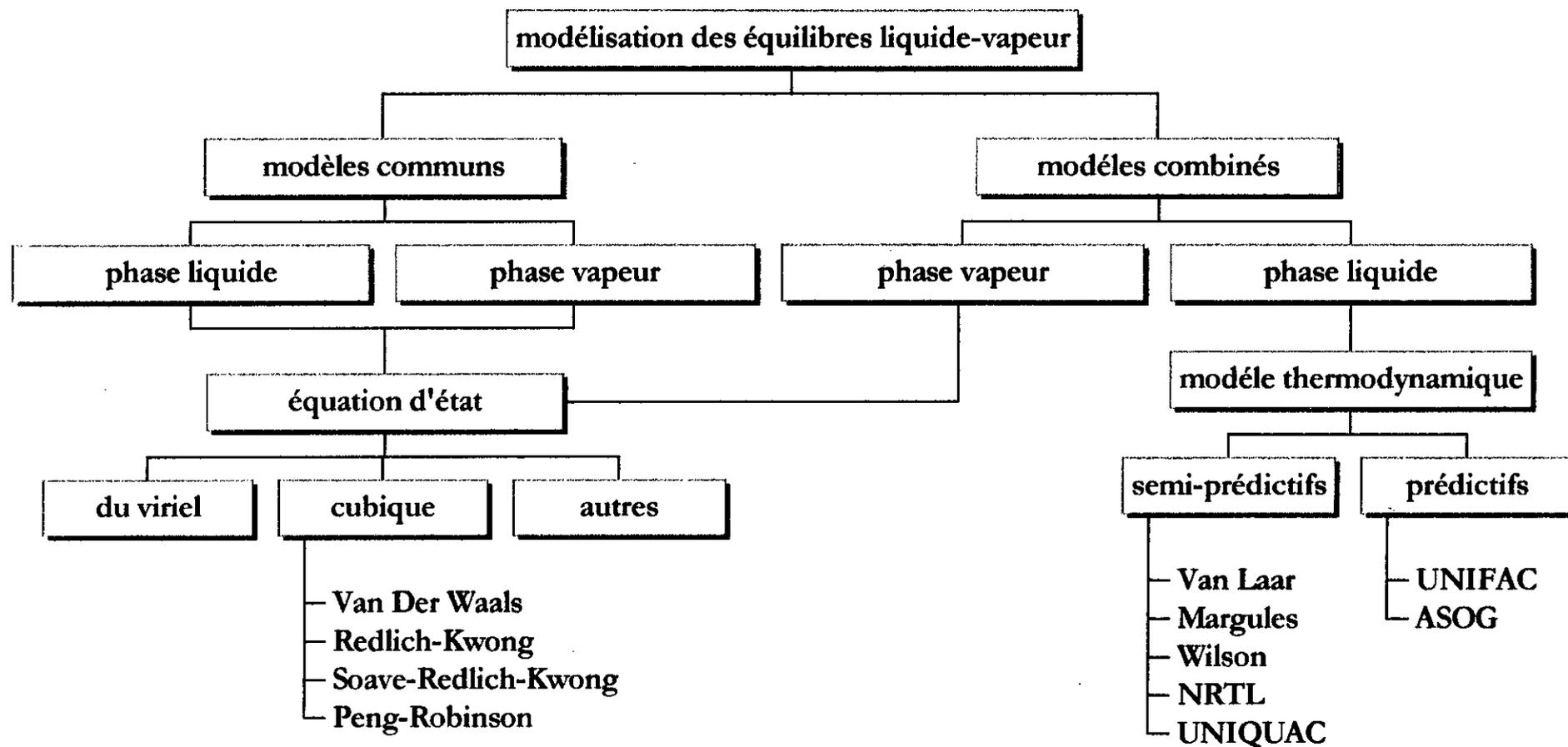
$$\left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} = \mu_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (2.30)$$

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 ; on écrira donc :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i, \text{combinatoire}} + \ln \gamma_{i, \text{résiduel}} \quad (2.31)$$

Les différences entre ces méthodes, ASOG et UNIFAC découlent des modèles qui ont été choisis pour exprimer le terme combinatoire et le terme résiduel.

IV. CONCLUSION



*Troisième chapitre :*

**APPAREILLAGES DE DETERMINATION DES EQUILIBRES  
LIQUIDE-VAPEUR**

- I. Introduction*
- II. Les dispositifs experimentaux d'equilibre*
  - II.1. Méthode de la bombe*
  - II.2. Détermination des points de rosée*
  - II.3. Méthodes et appareils de recyclage*
    - II.3.1. Recirculation de la vapeur*
    - II.3.2. Recirculation de la vapeur condensée*
  - II.4. La méthode à courant continu*
- III. Types de données recueillies*
- IV. Conclusion*

## I. INTRODUCTION [12]

La modélisation des équilibres liquide-vapeur en utilisant un modèle semi-empirique nécessite des données expérimentales, parfois inexistantes dans la littérature. Dans ces conditions, l'étude expérimentale devient inévitable.

Cette étude nécessite les trois étapes suivantes :

- Obtention des deux phases : soit par vaporisation partielle d'un mélange liquide, soit par condensation partielle d'un mélange gazeux ;
- Contact des deux phases : il est nécessaire de réaliser une surface et un temps de contact suffisamment grand pour que la diffusion entre les deux phases permette d'atteindre l'équilibre. L'invariance de la température et de la composition des phases autorisent à penser que le système est en équilibre ;
- Séparation des deux phases à l'équilibre : l'opération est délicate, car il faut éviter tout entraînement et ne pas perturber les conditions d'équilibre ;

L'appareillage de détermination des équilibres liquide-vapeur devra remplir correctement ces trois fonctions et fournir les renseignements suivants :

- ✓ Température et pression ;
- ✓ Quantité des deux phases, donnant le pourcentage vaporisé volumétrique ;
- ✓ Composition et densité des deux phases ;

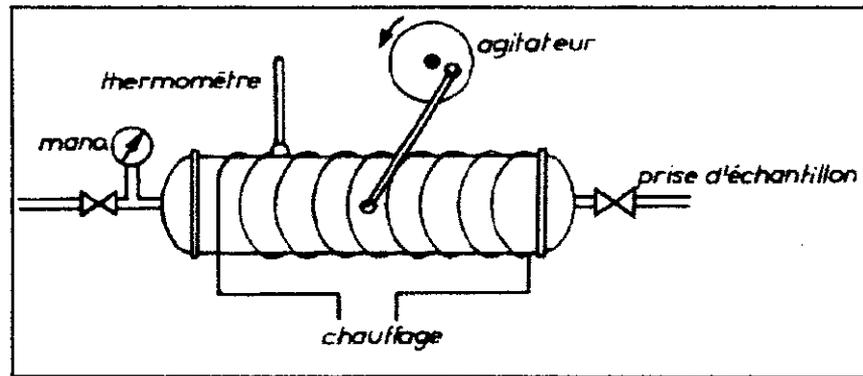
Ces données permettent de connaître les relations entre les constituants distribués dans les deux phases et de vérifier le bilan matière de l'essai.

## II. LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX D'EQUILIBRE

On distingue dans la bibliographie les méthodes expérimentales suivantes :

### II.1. METHODE DE LA BOMBE [11,12]

La **Figure(3.1)** présente l'appareil qui comporte un chauffage électrique permettant de maintenir une température constante, un agitateur pour réaliser le contact intime des phases et des prises d'échantillon.

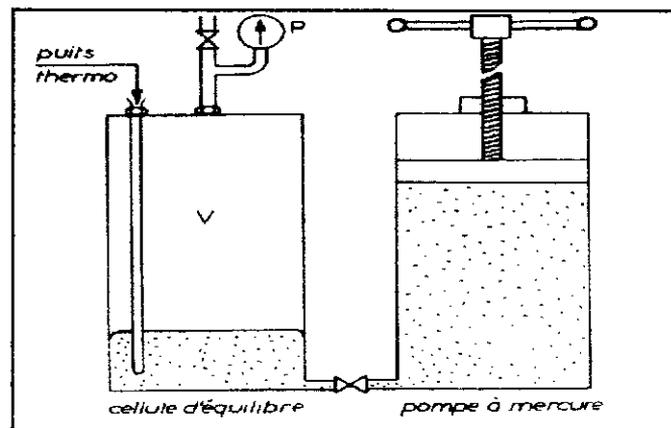


**Figure(3. 1) : La méthode de la bombe.**

L'équilibre est atteint quand la pression ne varie plus. Le prélèvement d'une phase s'effectue par déplacement à l'aide de mercure chauffé à la température de la bombe. La précision des résultats est bonne tant que l'une des phases n'est pas trop faible ; mais la méthode ne permet pas l'exploration systématique de tout le domaine d'équilibre.

## II.2. DETERMINATION DES POINTS DE ROSEE [12]

L'appareil présenté par la **Figure(3.2)** est un système cylindre-piston où le piston est réalisé par du mercure que l'on peut refouler sous pression. On opère à température constante. Au fur et à mesure que l'on introduit du mercure dans la cellule, on note simultanément les valeurs de la pression et du volume résiduel de la vapeur. Le tracé de la courbe isotherme  $P$  en fonction de  $V$  présente alors une discontinuité au moment où le condensât apparaît.



**Figure(3. 2) : appareil de détermination des points de rosée**

Cette méthode a ses avantages pour la détermination des paramètres critiques et des volumes spécifiques des mélanges aux pressions élevées sans analyse. Cependant, on ne peut pas l'utiliser pour des températures au-dessous du point de congélation du mercure, les produits

doivent être très purs, et ça nécessite beaucoup d'expériences afin de définir complètement et exactement les phases en équilibre. Mais l'inconvénient majeur d'un tel système reste le fait qu'il n'est applicable que pour décrire l'équilibre des systèmes binaires<sup>1</sup>.

### II.3. METHODES ET APPAREILS DE RECYCLAGE

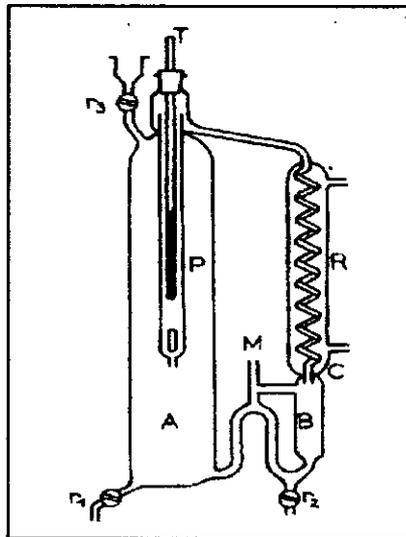
Ce sont les appareils les plus répandus. Il existe deux types de recirculation :

#### II.3.1. RECIRCULATION DE LA VAPEUR [11]

C'est l'une des méthodes classiques de détermination des équilibres liquide-vapeur, suivant laquelle on procède à la circulation de la vapeur à travers le système en la mettant en contact répété avec le liquide, jusqu'à ce que la composition des deux phases reste inchangée.

#### II.3.2. RECIRCULATION DE LA VAPEUR CONDENSEE [11,14]

Le montage représenté sur la **Figure(3.3)** a été proposé par Othmar en 1928, il consiste en un bouilleur pour générer la vapeur qui sera condensée et recyclée jusqu'à ce que le régime permanent sera atteint, caractérisé par l'invariance de la température et la pression.



**Figure(3. 3) : l'ébulliomètre d'Othmar**

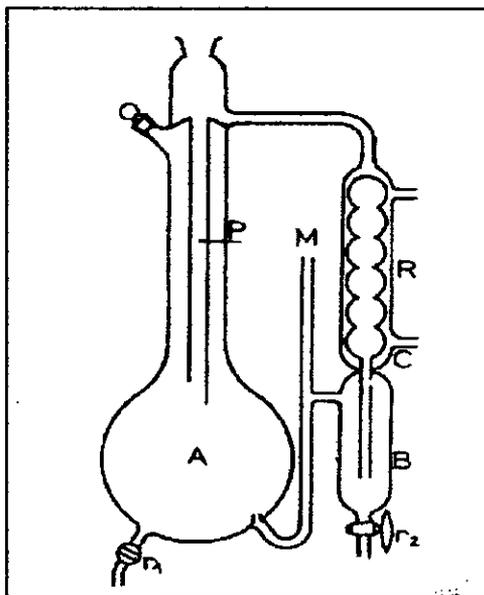
<sup>1</sup> Car comme la règle des phases l'indique ; les systèmes de mélanges complexes ne sont pas fonction uniquement de la température et la pression, et donc les points de rosée ou de bulle seules ne peuvent pas définir la composition de deux phases en équilibre.

Cet appareil présentait certains défauts plus ou moins importants :

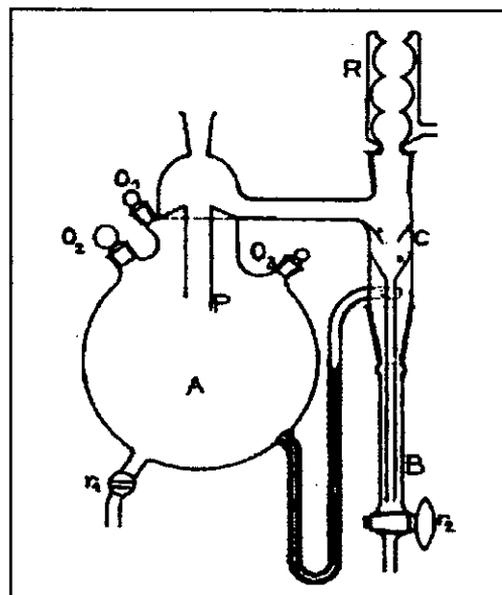
- ❖ Une condensation partielle de la vapeur sur les parois de la chaudière, avec retombée directe dans la phase liquide.
- ❖ Des phénomènes de surchauffe.
- ❖ Un brassage défectueux des deux phases au moment du recyclage. L'ébullition peut être insuffisante pour assurer le mélange, ce qui a pour conséquence un gradient de concentration au niveau du liquide.
- ❖ Rien ne prouve que la température indiquée soit la température vraie d'ébullition.

Par des modifications appropriées, Othmar a essayé d'éliminer les principales sources d'erreur de son appareil.

Les pertes thermiques par radiation ont été évitées par la diminution de la hauteur de la chaudière (**Figure(3.4)** qui finalement se ramène à une forme sphérique (**Figure(3.5)**). La partie supérieure du ballon est revêtue d'une enveloppe isolante qui peut être munie additionnellement d'un chauffage électrique.



Figure(3. 4)



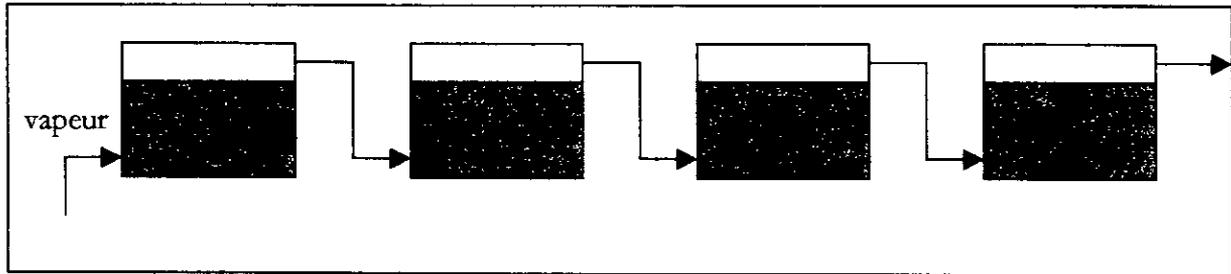
Figure(3. 5)

L'appareil d'Othmar ainsi corrigé a le mérite d'être simple, d'un maniement facile. Son usage peut s'appliquer à une gamme étendue de systèmes à basse et moyenne pression ; pour des pressions allant jusqu'à 15 atm. Il convient tout à fait à des mesures rapides à caractère industriel.

Mais rien ne permet de garantir que la vapeur émise est réellement en équilibre avec le liquide condensé.

#### II.4. LA METHODE A COURANT CONTINU [11]

Une autre méthode largement utilisée pour la détermination des équilibres liquide-vapeur est celle où la vapeur passe à travers une série de vases contenant du liquide à une composition désirée. (voir la **Figure(3.6)**).



**Figure(3. 6) : dispositif à courant continu**

La vapeur entrante dans le premier récipient peut avoir une composition différente de celle à l'équilibre, mais en traversant ce système elle l'approchera progressivement. Le nombre de récipients doit être de telle sorte que la vapeur entrante dans le dernier soit à l'équilibre.

Ce système possède l'avantage d'être simple, et dans certains cas évite l'analyse de la phase liquide assumée de composition égale à celle de la charge initiale. En revanche, il présente des risques d'entraînement et des pertes de charges considérables.

### III. TYPES DE DONNEES RECUEILLIES [15]

Il existe deux sortes de données que l'on peut obtenir selon les appareils présentés :

- ❖ P-T-x : ces données sont obtenues en mesurant la pression totale et la température du système à l'équilibre avec une charge de composition connue.

Ce type de mesure est effectué dans des appareils qui ne nécessitent pas de prélèvement, ni d'analyse des deux phases : les systèmes sont clos et la composition de la charge est déterminée par pesée et la composition liquide est obtenue par un bilan de matière. Cependant, cette méthode présente les inconvénients suivants :

- Un dégazage complet est nécessaire.

- Un contrôle de température et de pression est d'autant plus nécessaire.
  - L'équation d'état employée doit prévoir exactement la densité de la phase vapeur, afin d'établir un bilan massique correct.
- ❖ p-T-x-y : elles sont obtenues en mesurant la température, la pression et la composition des phases liquide (x) et vapeur (y) à l'équilibre. Parmi ces avantages, on cite :
- Elle ne nécessite pas un contrôle de température pour les mesures isothermes, la température est contrôlée par la pression.
  - Des mesures directes sont effectuées pour obtenir ces variables, ce qui permet d'une part le calcul direct des coefficients d'activité, et d'autre part, d'éviter les erreurs introduites par les bilans de masse.
  - L'équilibre peut être vérifié par l'invariance de la température, de la pression ou même de la composition des deux phases.
  - Le dégazage du système avant chaque mesure n'est pas nécessaire ; ce qui facilite le mode opératoire.

Enfin, les données P-T-x-y sont en général obtenues par des appareils à recirculation, facilitant les prélèvements des échantillons des deux phases, ce qui n'est pas autant facile dans d'autres appareils.

#### IV. CONCLUSION [12]

Bien que chaque méthode ait un champ d'application particulier, il semble que ce soit le système à recirculation qui donne la meilleure précision. De nombreux résultats expérimentaux sont publiés régulièrement dans la littérature spécialisée. La concordance des valeurs est généralement bonne pour l'étude des mélanges classiques connus qui servent le plus souvent de base d'appréciation pour régler l'appareil et juger de ses performances. Par contre, il est fréquent de trouver des déviations de 10% entre les résultats de divers auteurs. La précision dépend essentiellement des soins apportés à l'expérimentation et à la conception du matériel.

*Quatrième chapitre :*

## **DETERMINATION EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR**

*I. Introduction*

*II. Description de l'appareillage*

*III. Le mode opératoire*

*IV. Les systèmes étudiés*

*IV.1. Les systèmes tests*

*IV.1.1. Propriétés des corps purs*

*IV.1.2. La courbe d'étalonnage du réfractomètre*

*IV.1.3. Les équilibres liquide-vapeur obtenus*

*IV.1.4. Commentaires et conclusion*

*IV.2. le binaire étudié*

*IV.2.1. La courbe d'étalonnage*

*IV.2.2. La courbe d'équilibre*

*IV.2.3. Calcul des coefficients d'activité*

*IV.2.3.1. Le principe*

*IV.2.3.2. Résultats obtenus*

*IV.2.4. Tests de consistance*

*IV.2.4.1. Le principe*

*IV.2.5. Détermination des coefficients d'activité à dilution infinie*

*IV.2.5.1. Définition*

*V. Auto-critique*

*VI. Conclusion*

## I. INTRODUCTION

L'appareil que nous avons réalisé est du type à recirculation de la vapeur condensée, il ressemble beaucoup à celui décrit pour la première par Othmar.

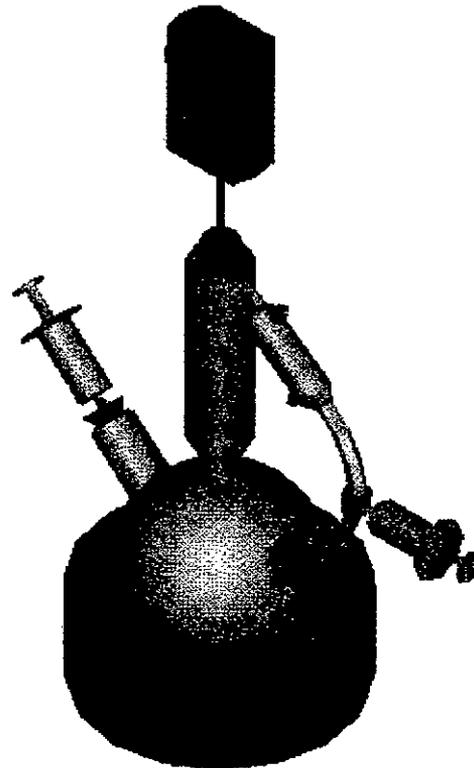
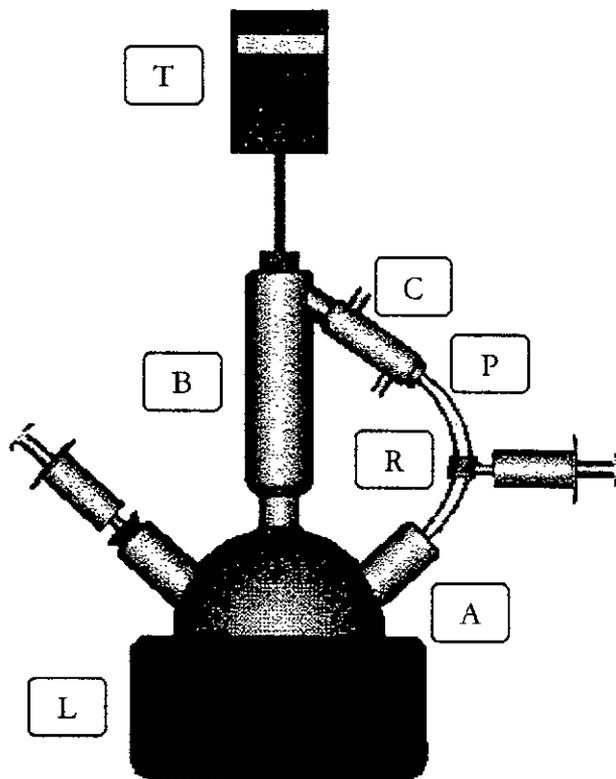
Les critères qui nous ont progressivement guidés dans le choix de ce type d'appareillage sont :

- ✓ La possibilité de déterminer expérimentalement les quatre paramètres : pression, température, composition de la phase liquide et vapeur.
- ✓ La simplicité dans la forme de l'appareil et son utilisation aisée.
- ✓ La durée relativement faible dans l'atteinte de l'état d'équilibre.
- ✓ La possibilité de prélèvement et d'ajout de produit sans interrompre le fonctionnement.
- ✓ L'utilisation non abusive des produits.

## II. DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'appareil réalisé et schématisé sur la **Figure(4.1)** est composé des éléments suivants :

- Un ballon (A) à trois cols d'une capacité de 100 ml qui sert comme rebouilleur de la solution à étudier. Un des cols est employé pour l'alimentation et les prélèvements de la solution liquide, alors que l'autre sert à la réintroduction de la vapeur condensée dans le ballon.
- Une colonne à distiller de vigreux (B) qui évite l'entraînement des gouttes du liquide par la vapeur d'une part, et favorise le transfert liquide-vapeur d'autre part.
- Un réfrigérant (C) pour la condensation de la vapeur ; alimenté par de l'eau froide circulant en circuit fermé à l'aide d'une pompe extérieure.
- Un robinet (R) en T servant pour le prélèvement du condensât. Ce robinet est relié par des tuyaux en plastique d'un côté au réfrigérant et de l'autre, au ballon par le col servant à la recirculation.



**Figure(4.1) : l'appareil à recirculation réalisé**

Schéma réalisé par l'étudiant en cinquième année du département de Génie mécanique :

« Khelladi Sofiane »

- Un thermomètre digital (T) (d'une précision de  $0.1^{\circ}\text{C}$ ), pour des températures inférieures à  $180^{\circ}\text{C}$ , ou un thermomètre simple à mercure, pour des températures allant jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ . Ce thermomètre est placé en tête de colonne et mesure la température des vapeurs à l'équilibre.
- Un chauffe ballon (L) relié à un régulateur permettant de contrôler la quantité de chaleur fournie au système.
- Un ruban chauffant branché lui-même à un régulateur : Ce ruban est enroulé uniformément sur la colonne (B) afin d'éviter les pertes de chaleur et la condensation partielle de la vapeur tout au long de la colonne.
- Une ouverture (P) pour maintenir l'appareil à la pression atmosphérique ; cette pression est lue à l'aide d'un baromètre installé au laboratoire.

### III. LE MODE OPERATOIRE

L'appareil réalisé est destiné essentiellement pour l'étude des systèmes binaires (notés A-B où A représente le constituant le plus volatil). Son principe de fonctionnement est relativement simple ; on peut d'ailleurs travailler selon deux méthodes :

- Soit dans le sens d'augmentation de la température.
- Soit dans le sens de diminution de la température.

Les étapes suivies par ces deux méthodes sont les mêmes, la seule différence consiste dans la composition de la charge initiale qui sera soit A, soit B selon le mode opératoire choisi respectivement.

Avant toute manipulation, l'appareil est soigneusement nettoyé et séché, et on distingue par exemple pour la première méthode, les étapes suivantes :

1. On prépare 20 à 30 ml du constituant A, le plus volatil, qu'on verse comme charge initiale dans le ballon (A) ; celui-ci contient de la pierre ponce qui sert à l'uniformisation de la température intérieure.
2. On bouche toutes les entrées en plaçant le thermomètre et les seringues de prise d'échantillonnage.

3. On branche le ruban chauffant et le chauffe-ballon sur une tension constante.
4. On alimente la réfrigération.
5. On laisse le système fonctionner et la vapeur recirculer pendant 30 à 50 minutes (un temps qui dépend principalement du constituant ou du binaire considéré) jusqu'à ce que le régime permanent soit obtenu, caractérisé par l'invariance de la température lue.
6. On note cette température, on ferme le robinet (R) et on procède au prélèvement du liquide et du condensât simultanément.
7. On procède à l'analyse des deux échantillons :
  - ✓ Soit par la mesure de l'indice de réfraction à l'aide d'un réfractomètre du type ATAGO-3T à thermomètre digital.
  - ✓ Soit par la mesure de la densité par pesé d'un pycnomètre de 1 ml de volume sur une balance digitale de 0.1 mg de précision.

**REMARQUES :**

- Ces analyses sont effectuées une fois que la courbe d'étalonnage de la propriété considérée en fonction de la composition de l'un des deux constituants est établie.
- On doit signaler que la chromatographie en phase gazeuse reste la méthode d'analyse par excellence pour ce type d'expériences où la précision est très recherchée.

8. On ajoute 5 ml du constituant B, on attend l'équilibre, on prélève et on analyse les deux échantillons.

On procède alors de la même manière jusqu'à ce qu'on approche la température d'ébullition du constituant B, le moins volatil. (Pour la deuxième méthode nous tendrons vers celle du constituant A).

Le démarrage dans le deuxième mode prend plus de temps que dans le premier, bien qu'ensuite le régime permanent soit atteint plus rapidement.

**REMARQUE :** On peut éventuellement diminuer la quantité de mélange qui existe dans le ballon pour que celui-ci ne soit pas saturé.

#### **IV. LES SYSTEMES ETUDIES**

En tenant compte de quelques critères d'ordre général ou parfois spécifique, les systèmes binaires que nous avons choisis d'étudier ont été classés en deux catégories :

- Les systèmes tests ;
- Les systèmes non déterminés.

##### **IV.1. LES SYSTEME TESTS :**

Ce sont les deux couples méthanol-eau et acétone-eau bien connu dans la littérature scientifique, qui nous ont servi :

- D'une part, à nous initier, à maîtriser et à optimiser les techniques de mesure.
- Et d'autre part, à vérifier le bon fonctionnement de notre dispositif et à découvrir ses limites.

Les critères ayant guidés le choix de ces systèmes binaires tests sont :

- Large disponibilité des produits.
- Constituants courants et de pureté suffisamment élevée.
- Données abondantes dans la littérature spécialisée.

Pour ces deux systèmes, nous nous sommes contentés uniquement de déterminer les compositions des deux phases à l'équilibre (pour certaines température), et de comparer l'écart que présente celles-ci par rapport à la bibliographie.

##### **IV.1.1. PROPRIETES DES CORPS PURS :**

Le **Tableau(4.1)** donne les valeurs théoriques et expérimentales de quelques propriétés physico-chimiques nécessaire à la suite des calculs. Une comparaison de ces valeurs nous rassure sur la pureté des produits.

Il faut d'ailleurs insister sur le fait qu'une détermination crédible des équilibres liquide-vapeur nécessite que les produits utilisés soient d'une pureté très élevée.[16,17]

**Tableau(4.1) : propriétés physico-chimiques des corps purs**

	Pureté (%)	la masse molaire $M$ (g/mole)	La température d'ébullition $T_{eb}$ (°C)		L'indice de réfraction ( $n_D^{20}$ )		La densité	
			réf[18]	mesurée	réf[18]	mesuré	$d_4^{20}$	$d_4^{25}$
							réf[18]	mesurée
Eau	-	18,01	100,0	99,0	1,3330	1,3344	1,0000	1,0200
Méthanol	>99	32,04	64,7	64,0	1,3288	1,3288	0,7899	0,8085
Acétone	99,5	58,08	56,5	56,0	1,3588	1,3572	0,7914	0,7950

#### IV.1.2. LA COURBE D'ETALONNAGE DU REFRACTOMETRE :

Afin d'obtenir les compositions des phases en équilibre à partir d'une analyse par réfractométrie, nous avons établi la courbe d'étalonnage  $n_D^{20} = f(x_A)$  ; où  $x_A$  représente la fraction molaire du constituant le plus volatil, calculée à partir de la relation :

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{m_A}{M_A}}{\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B}} = \frac{\frac{d_A V_A}{M_A}}{\frac{d_A V_A}{M_A} + \frac{d_B V_B}{M_B}}$$

Les indices de réfraction ont été mesurés à la température ambiante, ensuite convertis à 20°C par la formule [19] :

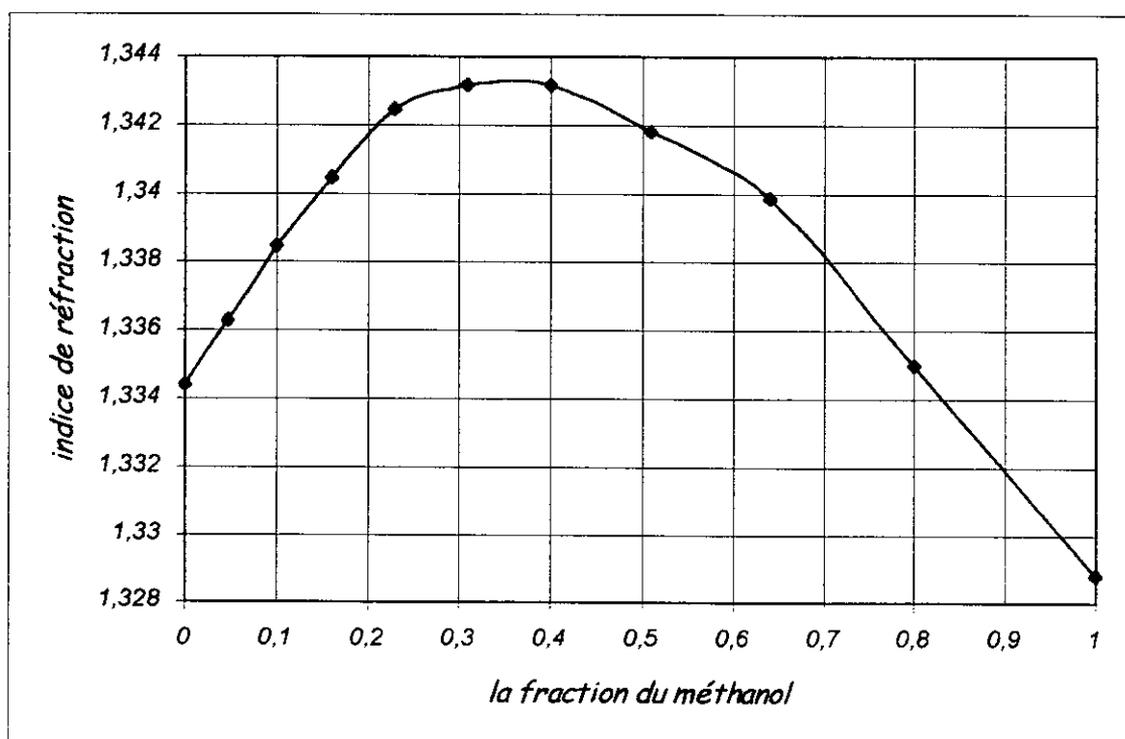
$$n_D^T = n_D^{T'} + 4 \cdot 10^{-4} (T' - T)$$

Le **Tableau(4.2)** et le **Tableau(4.3)** donnent les indices de réfractions obtenues pour différentes compositions pour les deux binaires méthanol-eau et acétone-eau respectivement.

Ces valeurs ont été ensuite portées sur les courbes données par la **Figure(4.2)** et la **Figure(4.3)** respectivement.

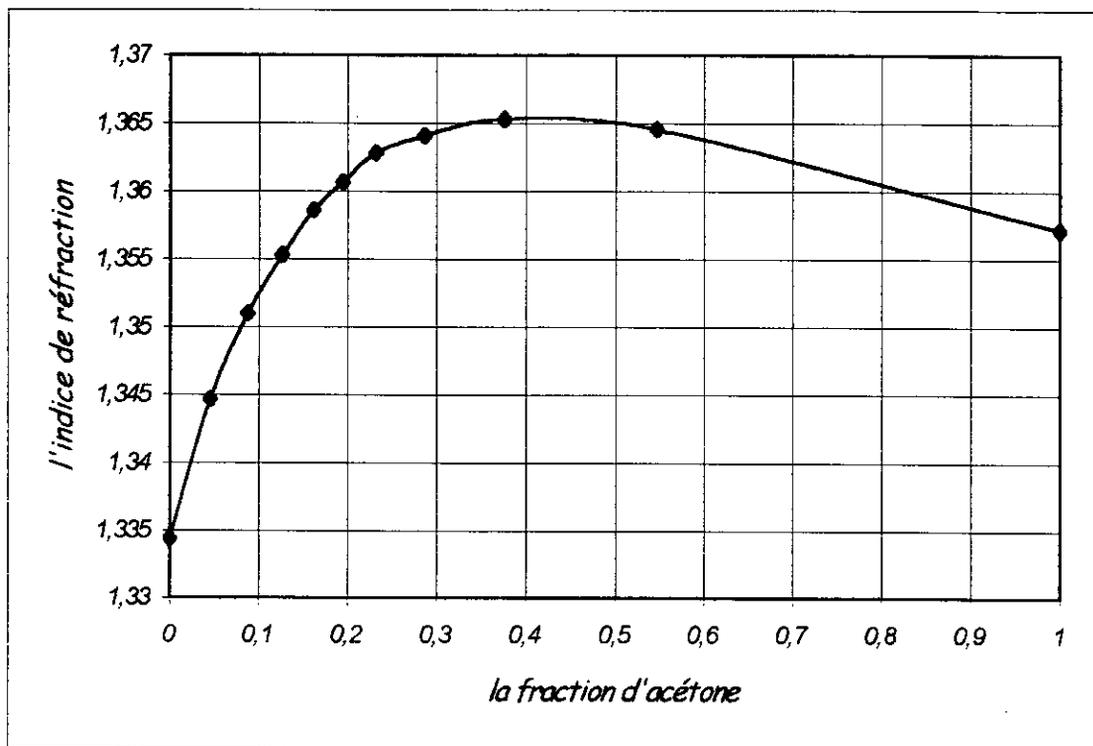
Tableau(4.2) :  $n_D^{20} = f(x_1)$  pour le binaire méthanol (1) - eau (2)

$V_2$ (ml)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
$V_1$ (ml)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$x_1$	0,0000	0,0471	0,1002	0,1603	0,2290	0,3082	0,4006	0,5097	0,6406	0,8004	1,0000
$n_D^{20}$	1,3344	1,3363	1,3385	1,3405	1,3425	1,3432	1,3432	1,3418	1,3399	1,3350	1,3288

Figure(4.2) :  $n_D^{20} = f(x_1)$  pour le binaire méthanol (1) - eau (2)

Tableau(4.3) :  $n_D^{20} = f(x_1)$  pour le binaire acétone (1) - eau (2)

$V_2$ (ml)	5	5	5	5	5	5	4	3	2	1	0
$V_1$ (ml)	0	1	2	3	4	5	5	5	5	5	5
$x_1$	0,0000	0,0461	0,0881	0,1266	0,1620	0,1946	0,2320	0,2871	0,3766	0,5472	1,0000
$n_D^{20}$	1,3344	1,3447	1,3510	1,3553	1,3586	1,3607	1,3628	1,3641	1,3653	1,3646	1,3572

Figure(4.3) :  $n_D^{20} = f(x_1)$  pour le binaire acétone (1) - eau (2)

### IV.1.3. LES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR OBTENUS

Les résultats obtenus à la pression atmosphérique ( $P = 757 \text{ mmHg}$ ) pour les binaires tests employés sont donnés respectivement pour les deux couples méthanol-eau et acétone-eau dans le **Tableau(4.4)** et le **Tableau(4.5)**.

**Tableau(4.4) : résultats expérimentaux du binaire méthanol(1) - eau(2) à  $p = 757 \text{ mmHg}$** 

$T_{\infty} (\text{°C})$	64	72	76	80	87	99
$n_{\text{liq}}^{20}$	1,3288	1,3393	1,3423	1,3415	1,3374	1,3344
$n_{\text{vap}}^{20}$	1,3288	1,3461 <sup>#</sup>	1,3395	1,3417	1,3426	1,3344
$x_1$	1,00	0,66	0,47	0,19	0,08	0,00
$y_1$	1,00	–	0,66	0,52	0,46	0,00

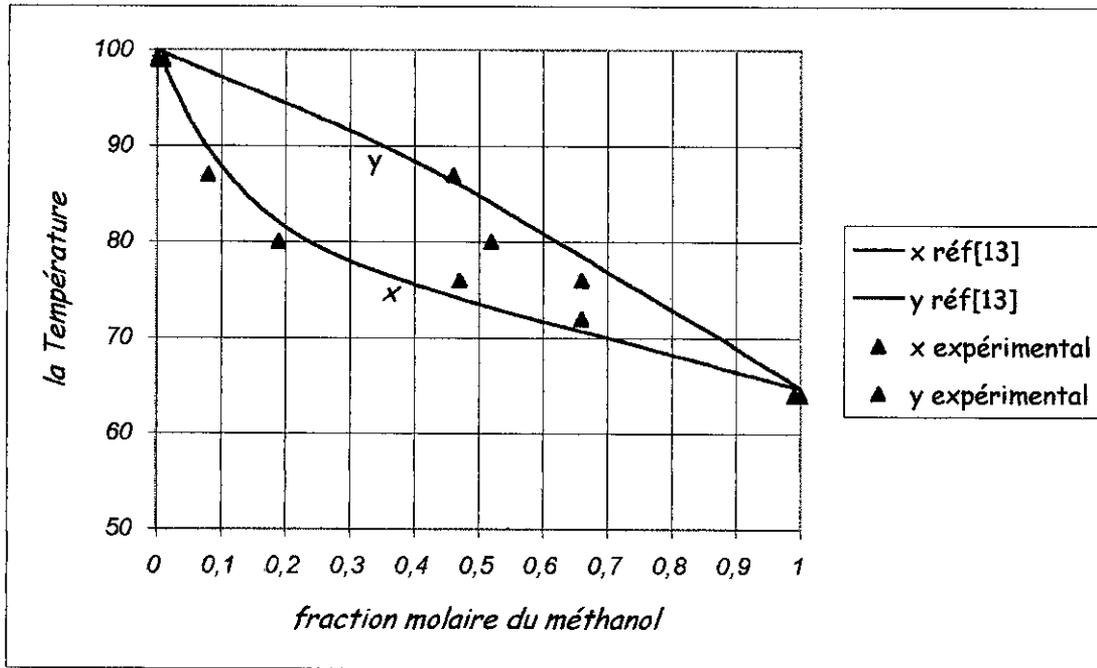
**Tableau(4.5) : résultats expérimentaux du binaire acétone(1) - eau(2) à  $p = 757 \text{ mmHg}$** 

$T_{\infty} (\text{°C})$	56	59	67	76	81	99
$n_{\text{liq}}^{20}$	1,3588	1,3626	1,3518	1,3436	1,3396	1,3344
$n_{\text{vap}}^{20}$	1,3588	1,3600	1,3630	1,3656	1,3662 <sup>#</sup>	1,3344
$x_1$	1,00	0,22	0,10	0,04	0,03	0,00
$y_1$	1,00	0,84	0,64	0,48	–	0,00

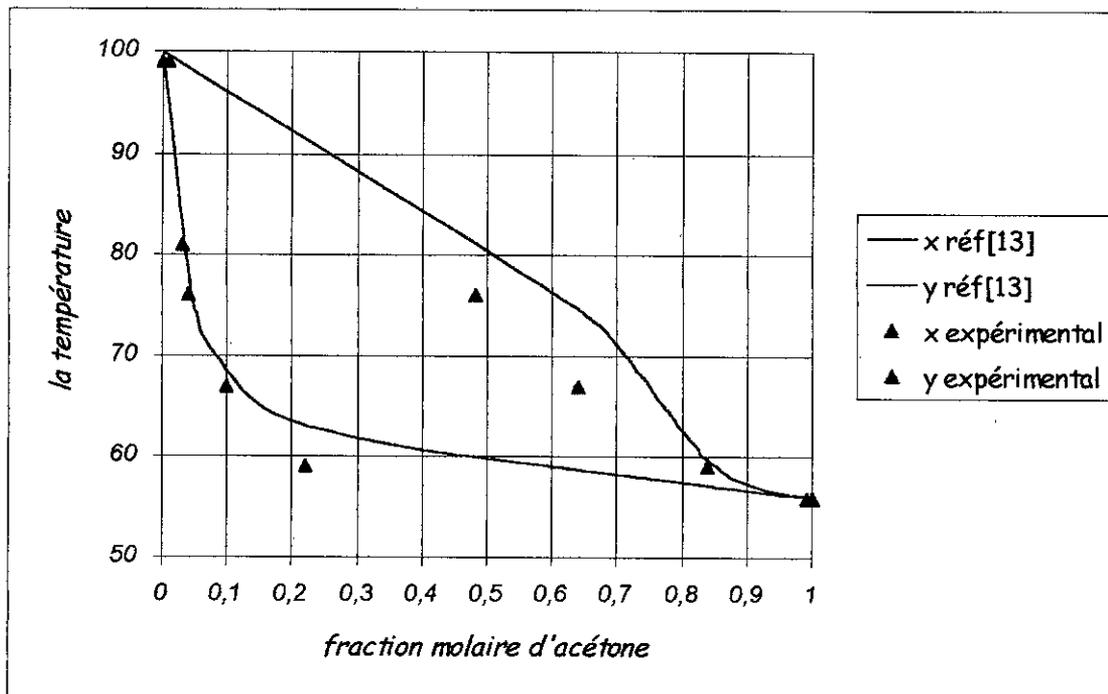
**REMARQUE :** les valeurs attribuées par l'exposant # ne possèdent pas d'image sur la courbe d'étalonnage et par conséquent la fraction molaire correspondante n'a pas été déterminée.

Pour mieux visualiser ces résultats et pouvoir juger la fiabilité du dispositif, nous avons porté les valeurs obtenues et celles données dans la référence [13] sur la **Figure(4.4)** et la **Figure(4.5)** respectivement.

**REMARQUE :** La référence [13] donne les résultats expérimentaux des équilibres liquide-vapeur obtenus pour près de cent binaires et une dizaine de ternaires.



Figure(4.4) : courbe d'équilibre du binaire méthanol (1) - eau (2)



Figure(4.5) : courbe d'équilibre du binaire acétone(1) - eau (2)

#### IV.1.4. COMMENTAIRES ET CONCLUSION

Le test effectué sur le binaire méthanol-eau à été notre première exploitation du montage réalisé. Durant ces essais nous n'avons adopté aucun des deux modes opératoires décrits précédemment.

En effet, on préparait des mélanges de compositions déterminées (d'une charge optimale d'environ 50 ml), qu'on portait toujours à l'ébullition. Une fois que l'équilibre est atteint, on prélevait et analysait les deux phases. Ensuite, on arrêtait le dispositif, on le nettoyait et on répétait la même opération ; ce qui nous a demandé beaucoup de temps.

Par contre, pour le deuxième binaire acétone-eau, nous avons combiné les deux modes opératoires : avec augmentation et diminution de température ; ce qui nous a permis d'optimiser le temps des expériences d'une part et d'économiser la quantité de réactifs employés d'autre part.

Néanmoins, nous devons signaler que la manipulation de l'acétone nous a causé l'altération de deux robinets (en matière plastique) qui servaient aux prélèvements de la phase vapeur. Ceci est probablement dû au fait que celui-ci est un très bon solvant.

Par conséquent, le deuxième test nous a permis de découvrir une limitation de notre installation ; qui est celle face aux constituants du type acétone, comme les hétérocycles et le chloroforme. Leurs manipulations nécessitent l'utilisation de tuyaux et de robinets à base de Téflon ou PTFE (poly tétra fluoro éthylène) qui ne se dissocient pas en contact de ces produits.

Mais de manière générale, en comparant les résultats obtenus avec ceux donnés par la référence [13], on constate que celles-ci présentent la même allure avec une certaine déviation pour quelques points. On observe d'ailleurs, que cette déviation est plus importante pour la phase vapeur que pour la phase liquide. En effet, si on analyse la nature de cette déviation, on remarque un déplacement des points vers les fractions riches en constituant le plus lourd ; ceci est peut-être dû à une mauvaise réfrigération de la vapeur vu que l'ouverture à la pression atmosphérique se trouve juste après le réfrigérant, ce qui permet aux fractions légères de s'échapper.

Enfin, les résultats obtenus relativement satisfaisants nous permettent d'étendre l'application de ce dispositif pour la détermination de la courbe d'équilibre du binaire non déterminé dont les données thermodynamiques à l'équilibre sont très peu courantes dans la bibliographie.

## IV.2. LE BINAIRE ETUDIE

Il s'agit spécialement du couple terpénique  $\beta$ -pinène – décanal. Le premier est un représentant des produits terpéniques non-oxygénés, alors que l'autre représente les composés monoterpènes oxygénés.

Les propriétés physico-chimiques des constituants purs nécessaires à la détermination de leur courbe d'équilibre sont données dans le **Tableau(4.6)** ci-dessous :

**Tableau(4.6) : propriétés physico-chimiques du  $\beta$ -pinène et du décanal purs**

	Pureté (%)	la masse molaire M (g/mole)	La température d'ébullition $T_{eb}$ (°C)		L'indice de réfraction ( $n_D^{20}$ )		La densité	
			réf[20]	mesurée	réf[20]	mesuré	$d_4^{20}$	$d_4^{25}$
							réf[20]	mesurée
$\beta$ -pinène	–	136,24	164 - 6	158	1,4789	1,4775	0,8654	0,8985
Décanal	97	156,27	208 - 9	212	1,4287	1,4295	0,8300	0,8539

**REMARQUE :** la pureté du  $\beta$ -pinène n'a pas été indiquée, car celui-ci a été distillé au niveau du laboratoire à partir d'un ancien produit qui a perdu de ses caractéristiques. Tout de même les valeurs des propriétés obtenues semblent proches de celles qui existent dans la littérature.

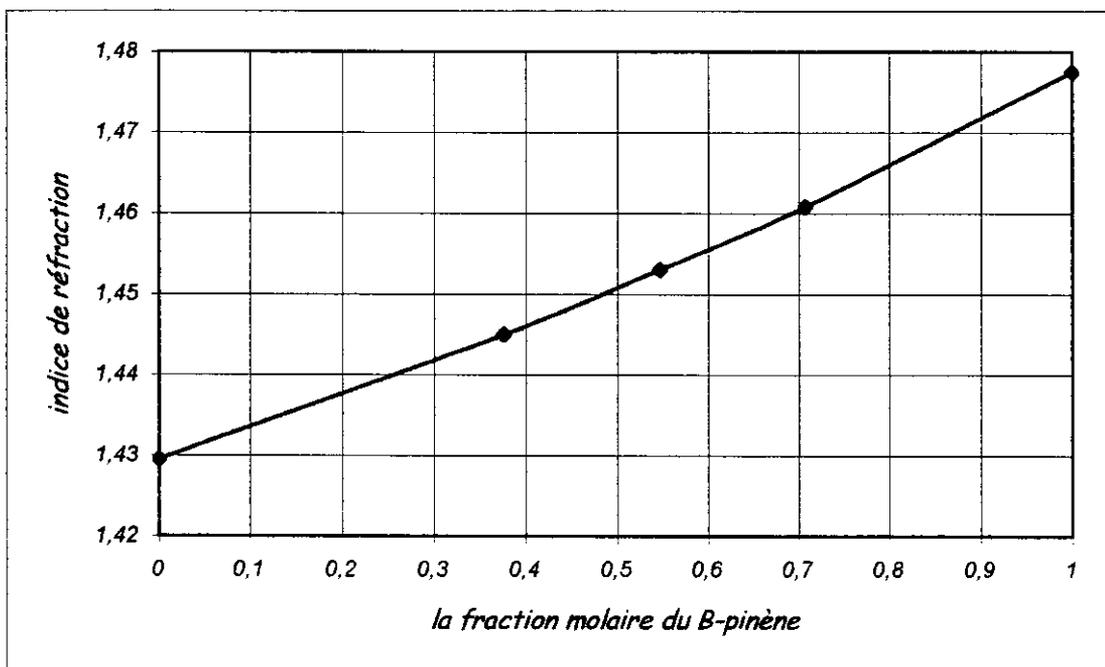
### IV.2.1. LA COURBE D'ETALONNAGE :

Nous commencerons tout d'abord par établir la courbe d'étalonnage réfractométrique. Dans le cas où celle-ci présenterait un maximum ou un minimum (comme dans le cas des binaires tests) ; nous aurons recours à une courbe d'étalonnage densimétrique qui permettra de trancher sur la valeur de la composition exacte en cas de confusion ; car contrairement aux binaires tests étudiés, nous ne possédons pas une courbe d'équilibre pour pouvoir choisir les valeurs exactes. Les résultats obtenus pour la variation de l'indice de réfraction en fonction de la composition du  $\beta$ -pinène, le constituant le plus volatil, sont donnés dans le **Tableau(4.7)**. Ces valeurs sont obtenues expérimentalement à 20°C à l'aide d'un bain thermostaté que nous avons branché au réfractomètre.

**Tableau(4.7) :  $n_D^{20} = f(x_1)$  pour le binaire  $\beta$ -pinène(1) - décanal (2)**

$V_1$ (ml)	2	2	2	1	0
$V_2$ (ml)	0	1	2	2	2
$x_1$	1,000	0,707	0,547	0,376	0,000
$n_D^{20}$	1,4775	1,4608	1,4530	1,4450	1,4295

Quant à la courbe correspondante, elle est donnée par la **Figure(4.6)** ci-dessous :

**Figure(4.6) : la courbe d'étalonnage réfractométrique du binaire  $\beta$ -pinène(1) - décanal (2)**

Vu que la courbe obtenue est monotone sur l'intervalle des deux indices de réfractons limites, et vu l'approche acceptable donnée par cette propriété durant les tests effectués précédemment ; nous nous contenterons de mesurer cette propriété pour la détermination des composition des deux phases en équilibre.

#### IV.2.2. LA COURBE D'EQUILIBRE

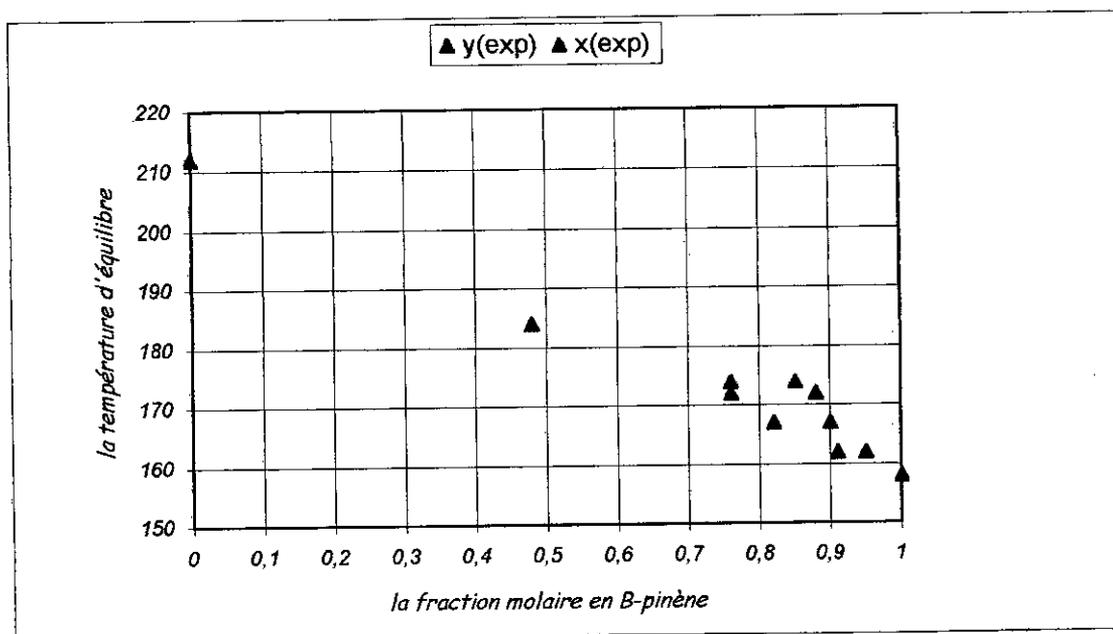
Lors de la détermination expérimentale, nous avons essayé de combiner les deux modes opératoires. Mais, en dépassant des températures d'ébullitions de l'ordre de  $175^\circ\text{C}$ , la quantité de

chaleur apportée par le ruban chauffant devenait insuffisante pour vaincre le gradient de température ayant régné tout au long de la colonne, produisant une condensation partielle de la vapeur et empêchant ainsi la recirculation de se réaliser.

En essayant de palier à ce problème, nous avons branché le ruban sur la tension maximale. Mais le ruban s'est enflammé ; ce qui nous a obligé à arrêter les manipulations ; d'où le nombre réduit des points expérimentaux obtenus particulièrement riches en  $\beta$ -pinène. Ces points sont mentionnés dans le **Tableau(4.8)**, et ont été portés sur la **Figure(4.7)**.

**Tableau(4.8) : résultats obtenus pour le binaire  $\beta$ -pinène - décanal**

$T(^{\circ}\text{C})$	158	162	167	172	174	184	212
$n_{liq}^{20}$	1,4775	1,4732	1,4670	1,4640	1,4640	1,4508	1,4295
$x_1$	1,00	0,91	0,82	0,76	0,76	0,48	0,00
$n_{vap}^{20}$	1,4775	1,4762	1,4726	1,4716	1,4693	-	1,4295
$y_1$	1,00	0,95	0,90	0,88	0,85	-	0,00



**Figure(4.7) : points expérimentaux obtenus pour le binaire  $\beta$ -pinène-décanal**

**REMARQUE :** on doit signaler également que les expériences effectuées sur ce binaire ont causé, tout comme le binaire test acétone-eau, l'altération du robinet permettant le prélèvement de la phase vapeur condensée.

### IV.2.3. CALCUL DES COEFFICIENT D'ACTIVITE

#### IV.2.3.1. principe

Comme il a été indiqué dans le premier chapitre, l'équation (1.8) représente la relation clé pour le calcul des équilibres liquide-vapeur.

A partir de cette équation, le coefficient d'activité du constituant  $i$  est donné par l'expression :

$$\gamma_i = \frac{y_i P_T \phi_i}{x_i P_i^{sat}}$$

Mais en travaillant à la pression atmosphérique ( $P_T = 757 \text{ mmHg}$ ), on peut supposer que la phase vapeur se comporte comme un gaz parfait, c'est-à-dire :  $\phi_i = 1$  ; ce qui nous permet de calculer le coefficient d'activité par la relation simplifier [2,8] :

$$\gamma_i = \frac{y_i P_T}{x_i P_i^{sat}}$$

la pression de saturation pour une température donnée est évaluée par l'équation d'Antoine :

$$\log P^{sat} (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C}$$

**Tableau(4.9) : paramètres de l'équation d'Antoine.**

	A	B	C
Décanal	7,914	2135,0	215,7
$\beta$ -pinène	7,510	1845,8	240,1

Les constantes A, B et C qui Figurent dans le **Tableau(4.9)** ont été approchées, à partir des données concernant les constituants purs [20], par un programme informatique basé sur la méthode des simplexes, ces valeurs sont obtenues avec une erreur moyenne de 3,5%.

### IV.2.3.2. résultats obtenus

Les coefficients d'activité des deux constituants, ainsi que l'énergie d'excès de Gibbs calculés pour les différents points obtenus par la **Figure(4.7)** sont donnés dans le **Tableau(4.10)** suivant :

**Tableau(4.10) : valeurs des coefficients d'activité et de l'enthalpie libre d'excès.**

$T(^{\circ}C)$	158	162	167	172	174	184	212
$x_1$	1,00	0,91	0,82	0,76	0,76	0,48	0,00
$y_1$	1,00	0,95	0,90	0,88	0,85	–	0,00
$\gamma_1$	1,000	0,951	0,878	0,816	0,750	–	$\gamma_1^{\infty}$
$\gamma_2$	$\gamma_2^{\infty}$	2,304	1,943	1,853	1,736	–	1,000
$G^E/RT$	0,0000	0,0294	0,0129	-0,0065	-0,0862	–	0,0000
$G^E(mole/j)$	0,000	106,436	47,141	-24,095	-320,906	–	0,000

La fonction d'excès de Gibbs est calculée par l'équation (2. 29), qui donne :

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Avec la température exprimée en Kelvin et la constante des gaz parfait :  $R = 8,32 \text{ j/mole.K}$

## IV.2.4. TESTS DE CONSISTANCE

### IV.2.4.1. Le principe [3,21]

Les relations générales présentées sur les équilibres liquide-vapeur montrent que les variables : température, pression et composition des deux phases ne sont pas indépendantes.

Elles doivent alors satisfaire à des tests de cohérence qui sont une conséquence de la relation de Gibbs-Duhem, donnée à température et pression constantes par l'équation :

$$\sum_i x_i d\mu_i = 0 \quad \text{ou :} \quad \sum_i x_i d\left(\frac{\mu_i}{RT}\right) = 0$$

Le test le plus ancien est celui de Redlich et Kister qui repose sur la variation des coefficients d'activité avec la composition. En effet, si on pose :

$$\frac{G^E}{RT} = Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

Et sachant que :  $x_1 + x_2 = 1$ . Une dérivation de l'équation précédente permet d'écrire :

$$(dQ)_{T,p} = \ln \gamma_1 dx_1 + \ln \gamma_2 dx_2 = \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1$$

Cette relation peut-être intégrée entre les limites  $x_1 = 0$  et, compte tenu du fait que :  $Q(0) = Q(1) = 0$ , on voit que :

$$\int_0^1 \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) dx_1 = 0$$

Redlich et Kister proposent de vérifier cette équation graphiquement en traçant  $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$  en fonction de  $x_1$ , déterminer les aires au-dessus et au-dessous de la courbe limitée par la ligne  $\ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$  comprise entre les droites  $x_1 = 0$  et  $x_1 = 1$ . Si les aires sont égales, les résultats sont consistants.

Broughton et Bearly proposent le même test mais avec la fonction  $f(x_1) = T \ln\left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)$  qu'ils admettent indépendante de la température.

**REMARQUE :** Il est clair qu'on ne peut pas appliquer ces tests de cohérence sur les quatre ou cinq points obtenus vu qu'ils sont très proches.

## IV.2.5. DETERMINATION DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE

### IV.2.5.1. Définition [2,8]

Par définition, le coefficient d'activité à dilution infinie du constituant (*i*), noté  $\gamma_i^\infty$ , représente la limite du coefficient d'activité lorsque le constituant devient infiniment dilué dans la solution :

$$\gamma_i^\infty = \lim \gamma_i \quad \text{ou :} \quad \ln \gamma_i^\infty = \lim (\ln \gamma_i) \quad \text{lorsque :} \quad x_i \rightarrow 0$$

Ces coefficients obtenus expérimentalement sont d'une importance particulière pour le calcul des paramètres nécessaires à la définition des modèles thermodynamiques donnant l'enthalpie libre d'excès.

Par exemple, pour l'équation de Van Laar qui fournit les coefficients d'activité par les relations :

$$RT \ln \gamma_1 = A \left( 1 + \frac{A x_1}{B x_2} \right)^{-2}$$

$$RT \ln \gamma_2 = B \left( 1 + \frac{B x_2}{A x_1} \right)^{-2}$$

les coefficients *A* et *B* sont obtenus en fonction des coefficients d'activité à dilution infinie en faisant tendre respectivement  $x_1$  et  $x_2$  vers 0 :

$$A = RT \ln \gamma_1^\infty \quad \text{et :} \quad B = RT \ln \gamma_2^\infty$$

Il en est de même pour tous les modèles à deux paramètres présentés dans le **Tableau(2. 2)**.

## V. AUTO-CRITIQUE :

Comme nous l'avons indiqué tout au début de cette partie expérimentale, le montage réalisé ressemble beaucoup à celui décrit pour la première fois par Othmar. De même, il présente les mêmes inconvénients ou peut être plus, on peut citer entre autres :

- Une colonne très longue qui favorise la condensation partielle des vapeurs et qui fait en sorte que des plateaux fictifs d'équilibre se créent, chacun caractérisé par une température d'équilibre et une composition différente.
- Un robinet en plastique dégradable en présence des solvants, notamment des hydrocarbures contenant des doubles liaisons et des atomes d'oxygènes (le cas de l'acétone et du décanal).
- Un réfrigérant très court qui nécessite l'utilisation d'une pompe à refoulement fonctionnant en circuit fermé à basse température.
- Un brassage défectueux des deux phases au moment de la recirculation, constaté surtout au moment des prélèvements du binaire terpénique  $\beta$ -pinène – décanal, vu que la température du liquide était supérieure à 160°C alors que celle de la vapeur condensée ne dépassée pas les 25°C ; le contact causé l'expansion du liquide jusqu'à la tête de la colonne.

Ainsi, son handicap à l'étude du binaire  $\beta$ -pinène – décanal ou même pour tout autre binaire présentant les mêmes caractéristiques, n'est que la conséquence de tous ces inconvénients.

En fait, l'erreur majeure que nous avons commise reste le fait que nous nous soyons basés sur les résultats relativement crédibles obtenus pour des binaires dont les températures d'ébullition étaient comprises entre 50 et 100°C, pour étendre l'application à un mélange qui présente une température d'ébullition minimale supérieure à 150°C.

## VI. CONCLUSION

A la fin de ce chapitre, nous avons jugé intéressant de citer quelques recommandations concernant la détermination des équilibres liquide-vapeur :

1. Eviter des montages qui présentent des colonnes longues et qui nécessitent ainsi un chauffage extérieur secondaire.
2. Prévoir une réfrigération plus efficace en utilisant un réfrigérant plus long et éventuellement un circuit extérieur circulant à basse température.
3. Un montage complètement en verrerie sera plus recommandé pour effectuer des expériences sur des mélanges contenant : des hétérocycles, des aldéhydes, des cétones et même des composés chlorés.

4. Pour diminuer les effets du brassage déficient des deux phases au moment de la recirculation, on peut suggérer que la tubulure de réintroduction de la vapeur condensée soit plongée dans le liquide.
5. L'utilisation de la pierre ponce est indispensable pour l'uniformisation de la température à l'intérieur du liquide.
6. La pureté des produits utilisés doit être vérifiée avant toute détermination des équilibres liquide-vapeur.
7. Il est préférable de coupler l'analyse par densimétrie à celle par indice de réfraction pour plus de précision sur les résultats obtenus. Mais, on doit signaler que la chromatographie en phase gazeuse reste toujours la plus recommandée.

*Cinquième chapitre :*

## **CALCUL SUR ORDINATEUR DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR**

*I. Introduction*

*II. Différents types de calcul des équilibres de phase*

*II.1. Calcul des points de bulle*

*II.2. Calcul des points de rosée*

*II.3. Le calcul du flash isotherme*

*II.3.1. Le principe*

*II.3.2. La méthode de calcul*

*III. Les programmes élaborés*

*III.1. Programme de calcul de la température de bulle*

*III.1.1. La structure du programme*

*III.1.2. Les résultats obtenus*

*III.2. Le programme basé sur la méthode du flash isotherme*

*III.2.1. La structure du programme*

*III.2.1.1. Estimation des paramètres critiques*

*III.2.1.2. Résolution de  $f(V/F)=0$  par la méthode de Newton-Raphson*

*III.2.1.3. Calcul de  $K(i)$  par une équation d'état*

*III.2.2. Les résultats obtenus*

*IV. Discussion des résultats et conclusion*

## I. INTRODUCTION

Le développement des ordinateurs rend leur utilisation de plus en plus large et de moins en moins coûteuse, si bien que leur usage est avantageux pour de nombreux calculs répétitifs des procédés et d'appareils industriels.

En particulier, il a été constaté un développement spectaculaire des possibilités de leur utilisation pour le calcul des procédés chimiques. Il en résulte la parution de nombreux articles et de quelques livres décrivant les techniques numériques pour le calcul des procédés de séparation comme la distillation, l'absorption et l'extraction.[22]

Dans ce chapitre, nous essayerons de suivre cette tendance en présentant au début les différents types de calculs des équilibres liquide-vapeur ; et en développant par la suite deux programmes de calcul informatique basés sur les résultats expérimentaux obtenus.

## II. DIFFERENTS TYPES DE CALCUL DES EQUILIBRES DE PHASE

Dans le cas d'un équilibre liquide-vapeur, le système est situé dans une région du diagramme P-T où coexistent les deux phases. Les deux frontières de ce domaine sont appelées : courbes de saturation, nous distinguerons la courbe de bulle et la courbe de rosée.

Ces deux courbes convergent vers un point appelé point critique où les deux phases en équilibre sont identiques en composition et même en propriétés (masse volumique, enthalpie, entropie, ...) [3,7]

Le calcul consistera alors à la caractérisation du système étudié dans le domaine désigné, et selon qu'on sera sur l'une des frontières ou l'autre ou même à l'intérieur de l'enveloppe, on distingue les types de calcul suivants :

### II.1. CALCUL DES POINTS DE BULLE [2,4,24]

Ces points correspondent, quand le système passe de l'état liquide refroidi ( $z_i = x_i$ ) à l'état d'équilibre, à l'apparition de la première bulle de vapeur.

Le calcul de ces points consiste à la détermination de la pression (ou de la température) et du vecteur  $Y$  donnant la composition de la phase vapeur connaissant le vecteur  $X$  et la température (ou la pression).

On distingue alors respectivement selon les deux cas :

- ✓ Soit le calcul de la température de bulle.
- ✓ Soit le calcul de la pression de bulle.

## II.2. CALCUL DES POINTS DE ROSEE [2,3,7]

Pour un système passant de l'état de vapeur surchauffée ( $z_i = y_i$ ) à l'état d'équilibre liquide-vapeur, les points de rosée correspondent à l'apparition de la première goutte de liquide.

Dans ce cas le calcul consistera à la détermination de la pression (ou de la température) et du vecteur  $X$  connaissant le vecteur  $Y$  et la température (ou la pression). On se retrouvera alors selon les deux cas :

- ✓ Soit à calculer les pressions de rosée ;
- ✓ Soit à calculer les températures de rosée.

Pour la détermination des points de bulle et ceux de rosée, l'équation (1.8) reste la base de tous les calculs. Cette équation valable pour tout constituant ( $i$ ) du système, peut s'écrire sous la forme :

$$y_k = \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\phi_k P} \quad \text{ou :} \quad x_k = \frac{y_k \phi_k P}{\gamma_k P_k^{sat}} \quad (5.1)$$

Mais puisque :  $\sum_k y_k = 1$  et  $\sum_k x_k = 1$  ; nous avons aussi :

$$1 = \sum_k \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\phi_k P} \quad \text{ou :} \quad P = \sum_k \frac{x_k \gamma_k P_k^{sat}}{\phi_k} \quad (5.2)$$

$$\text{et :} \quad 1 = \sum_k \frac{y_k \phi_k P}{\gamma_k P_k^{sat}} \quad \text{ou :} \quad P = \frac{1}{\sum_k \frac{y_k \phi_k}{\gamma_k P_k^{sat}}} \quad (5.3)$$

Quand  $\gamma_k = \phi_k = 1$  les équations (5.2) et (5.3) se réduisent à la loi de Raoult exprimée par l'équation (1.11).

### II.3. LE CALCUL DU FLASH ISOTHERME [2,3,6,7]

#### II.3.1. LE PRINCIPE

La courbe de bulle correspond à un taux de vaporisation égal à zéro, tandis que la courbe de rosée correspond à un taux de vaporisation égal à l'unité. Entre ces deux courbes coexistent les deux phases à une vaporisation partielle qu'on appelle : flash isotherme.

L'origine de ce nom vient du changement observé quand un liquide sous pression passe à travers une vanne à une pression suffisamment basse pour qu'une quantité se vaporise produisant un courant de deux phases liquide et vapeur en équilibre.

Le calcul du flash isotherme consiste à trouver la composition des deux phases, liquide et vapeur, en équilibre à une température et pression donnée. Les expressions des équations de calcul flash sont obtenues en combinant bilans de matière et relations d'équilibre.

En effet, le bilan de matière global et le bilan de matière partiel pour chaque constituant s'écrivent respectivement :

$$V + L = F \quad (5.4)$$

$$v_i + l_i = f_i \quad (5.5)$$

avec pour ce cas particulier :

$V$  : qui représente le nombre de moles de la phase vapeur

$L$  : le nombre de moles en phase liquide.

$F$  : le nombre de moles total.

$v_i$  : le nombre de moles du constituant  $i$  en phase vapeur,  $v_i = y_i V$

$l_i$  : le nombre de moles du constituant  $i$  en phase liquide,  $l_i = x_i L$

$f_i$  : le nombre de moles du constituant  $i$  dans l'alimentation,  $f_i = z_i F$

par substitution de  $v_i$ ,  $l_i$  et  $f_i$  dans l'expression précédente du bilan partiel, on obtient :

$$y_i V + x_i L = z_i F \quad (5.6)$$

En remplaçant  $L$  par son expression obtenue à partir de l'équation (5. 4), et en divisant par  $F$  cette équation devient :

$$y_i V + x_i (F - V) = z_i F \quad \Rightarrow \quad y_i \frac{V}{F} + x_i (1 - \frac{V}{F}) = z_i$$

$\frac{V}{F}$  est appelé le taux de vaporisation et est compris entre zéro et un.

Si on pose :  $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ , les fractions molaires en phase liquide et vapeur seront données respectivement par les expressions :

$$x_i = \frac{z_i}{\frac{V}{F}(K_i - 1) + 1} \quad (5. 7)$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{\frac{V}{F}(K_i - 1) + 1} \quad (5. 8)$$

$K_i$  est appelé coefficient de partage ou constante d'équilibre, il peut être aussi exprimé en fonction des coefficients de fugacités.

### II.3.2. LA METHODE DE CALCUL

Plusieurs méthodes ont été proposées pour le calcul sur ordinateur du flash isotherme, mais celle qui reste la plus largement utilisée est la méthode donnée par Rachford-Rice en 1952.

Cette méthode consiste à la résolution de l'équation :  $f(\frac{V}{F}) = 0$  avec :

$$f(\frac{V}{F}) = \sum_i y_i - \sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + \frac{V}{F} (K_i - 1)} \quad (5. 9)$$

Cette résolution se fait par des méthodes numériques itératives à cause de la non-linéarité du système, qui provient du fait que les coefficient de partage sont fonction de la température, de la pression et de la composition dans les différentes phases.

La fonction (5.9) a une importante caractéristique du fait que sa dérivée par rapport à  $V/F$  est toujours négative, ce qui assure la convergence des méthodes numériques de type Newton-Raphson, Wegstein et Von-Mises pour la résolution de l'équation par rapport à  $V/F$ .

En effet, il est bien connu que la méthode de Newton se caractérise par une vitesse de convergence élevée, mais aussi par une fragilité particulière par rapport à l'initialisation. le plus souvent on appliquera, pour cette initialisation, l'expression des coefficients d'équilibre proposée par Wilson [3] :

$$K_i = \frac{P_{ci}}{P} \exp\left(5.37(1 + \omega_i)\left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right)\right) \quad (5.10)$$

le Tableau(5.1) présente les différentes possibilités de calcul des équilibres liquide-vapeur.

**Tableau(5. 1) : type de calcul d'équilibre avec les variables spécifiées et inconnues.**

Cas	Type	Variables spécifiées	Variables inconnues
1	Température de bulle	P, x = z	T, y
2	Pression de bulle	T, x = z	P, y
3	Température de rosée	P, y = z	T, x
4	Pression de rosée	T, y = z	P, x
5	Flash isotherme	P, T, z	V/F, y, x

### III. LES PROGRAMMES ELABORES

Nous avons établi deux programmes informatiques pour le calcul des équilibres liquide-vapeur :

- ✓ Le premier est basé sur le calcul de la température de bulle ;
- ✓ Alors que le second est basé sur la méthode du flash isotherme.

Pour la programmation nous avons utilisé **le fortran power station version 4.0.**

### III.1. PROGRAMME DE CALCUL DE LA TEMPERATURE DE BULLE

#### III.1.1. LA STRUCTURE DU PROGRAMME [2]

L'organigramme 1 présente le processus itératif de cette méthode, qui est le suivant :

Tout d'abords, la pression d'équilibre et les compositions molaires des deux constituants sont lues et enregistrées. Les itérations sont contrôlées par la température, et pour une estimation initiale on pose :  $T = \sum_k x_k T_k^{sat}$  où :  $T_k^{sat}$  est obtenue par l'équation :

$$T_k^{sat} = \frac{B_k}{A_k - \ln P} - C_k \quad (5.11)$$

Avec cette initialisation de la température, on trouve les valeurs des pressions de saturation ( $P_k^{sat}$ ) à partir de l'équation d'Antoine, et les valeurs des coefficients d'activité à partir des modèles thermodynamiques.

Ensuite, on choisit un constituant ( $i$ ), et on calcul  $P_i^{sat}$  par l'équation :

$$P_i^{sat} = \frac{P}{\sum_k x_k \gamma_k \left( \frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}} \right)} \quad (5.12)$$

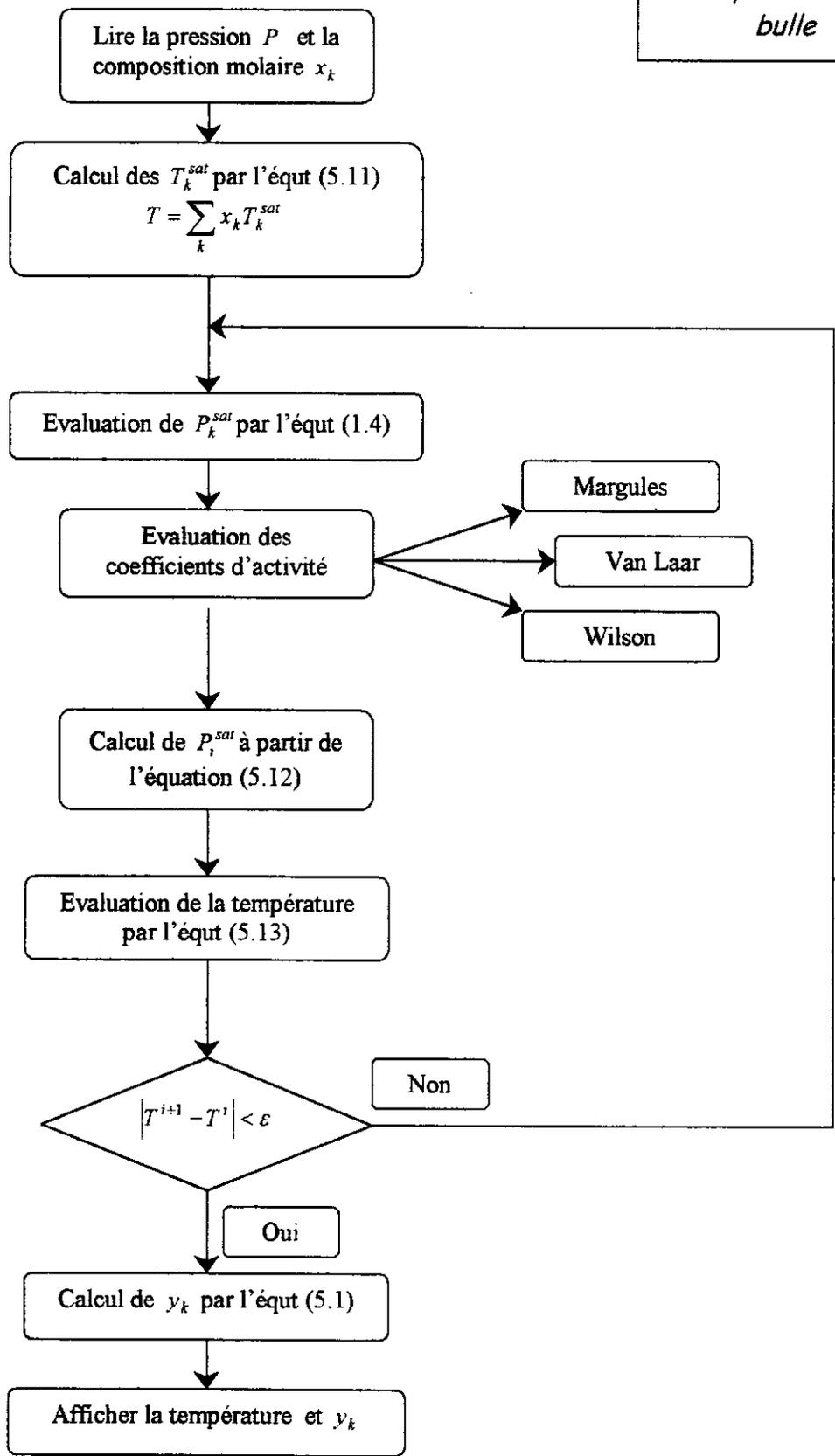
avec :  $\frac{P_k^{sat}}{P_i^{sat}} = \alpha_{ki} = \exp \left( A_k - A_i - \frac{B_k}{T + C_k} + \frac{B_i}{T + C_i} \right)$  appelée volatilité relative.

Ainsi, une nouvelle température est obtenue à partir de l'équation :

$$T = \frac{B_i}{A_i - \ln P_i^{sat}} - C_i \quad (5.13)$$

$P_k^{sat}$  sont immédiatement réévaluées permettant la révision de la valeur de  $P_i^{sat}$  et une meilleure estimation de la température est obtenue à partir de l'équation (5.13). Les itérations conduisent ainsi à une valeur finale de température qui permet d'obtenir les fractions correspondantes de la phase vapeur.

Organigramme 1 :  
Calcul de la  
température de  
bulle



### III.1.2. LES RESULTATS OBTENUS

Les expressions des modèles utilisées de Margules, Van Laar et Wilson sont ceux données par le **Tableau(2.2)**. Les paramètres de ces modèles ont été estimés à partir des données expérimentales par le programme informatique basé sur la méthode des simplexes ( le même qui a servit au paravent à l'estimation des paramètres d'Antoine ). On obtient les valeurs suivantes :

- Pour l'équation de Margules :  $A = -2532,4$  et  $B = 4563,7$
- Pour l'équation de Van Laar :  $A = 0,01564$  et  $B = -0,04954$
- Pour l'équation de Wilson :  $\Lambda_{12} = 3,29470$  et  $\Lambda_{21} = 0,01875$

Avec les valeurs de ces paramètres, on obtient les résultats suivants :

**Tableau(5. 2) : les résultats obtenus par le modèle de Margules**

$x_1$	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
$y_1$	0,000	0,114	0,352	0,613	0,791	0,883	0,927	0,949	0,963	0,976	1,000
$T^\circ\text{C}$	208,34	209,05	205,26	196,05	184,87	175,34	168,75	164,74	162,36	160,55	158,48

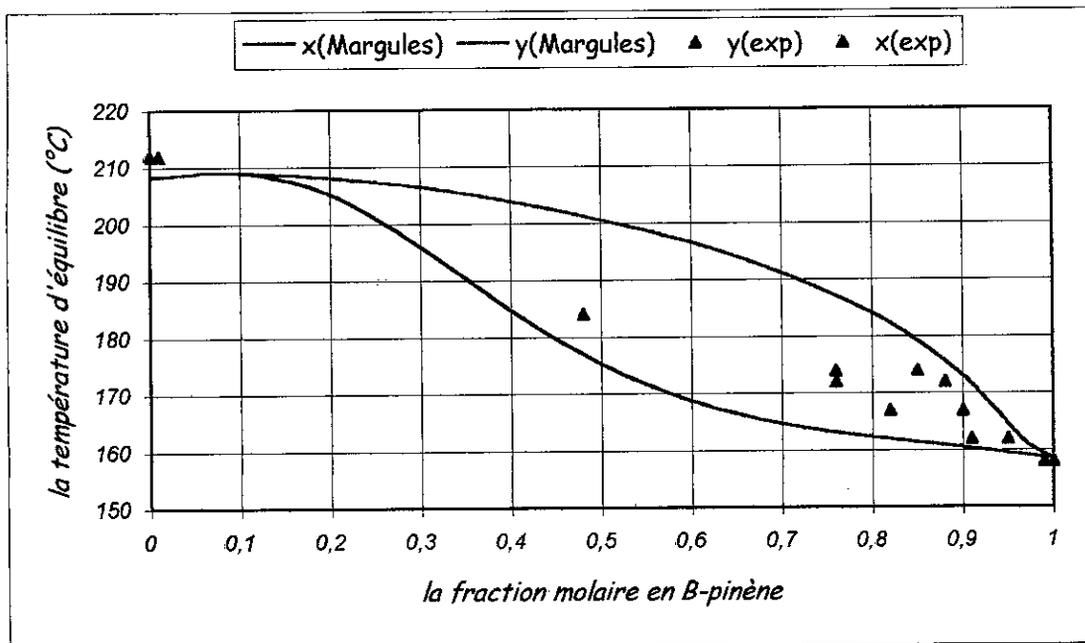
**Tableau(5. 3) : les résultats obtenus par le modèle de Van Laar**

$x_1$	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
$y_1$	0,000	0,276	0,474	0,617	0,722	0,802	0,863	0,909	0,947	0,976	1,000
$T^\circ\text{C}$	—	200,50	193,55	187,38	181,88	176,96	172,53	168,52	164,88	161,54	—

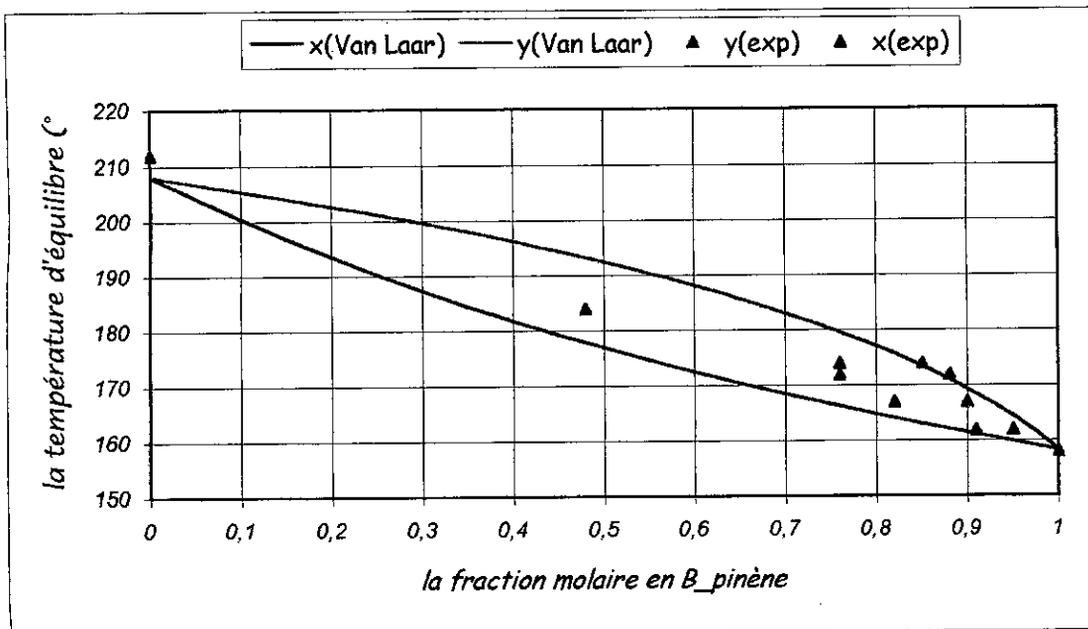
**Tableau(5. 4) : les résultats obtenus par le modèle de Wilson**

$x_1$	0,000	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500	0,600	0,700	0,800	0,900	1,000
$y_1$	0,000	0,242	0,439	0,596	0,718	0,810	0,877	0,926	0,959	0,980	1,000
$T^\circ\text{C}$	208,34	202,23	196,04	189,87	183,83	178,00	172,51	167,50	163,19	159,98	158,4

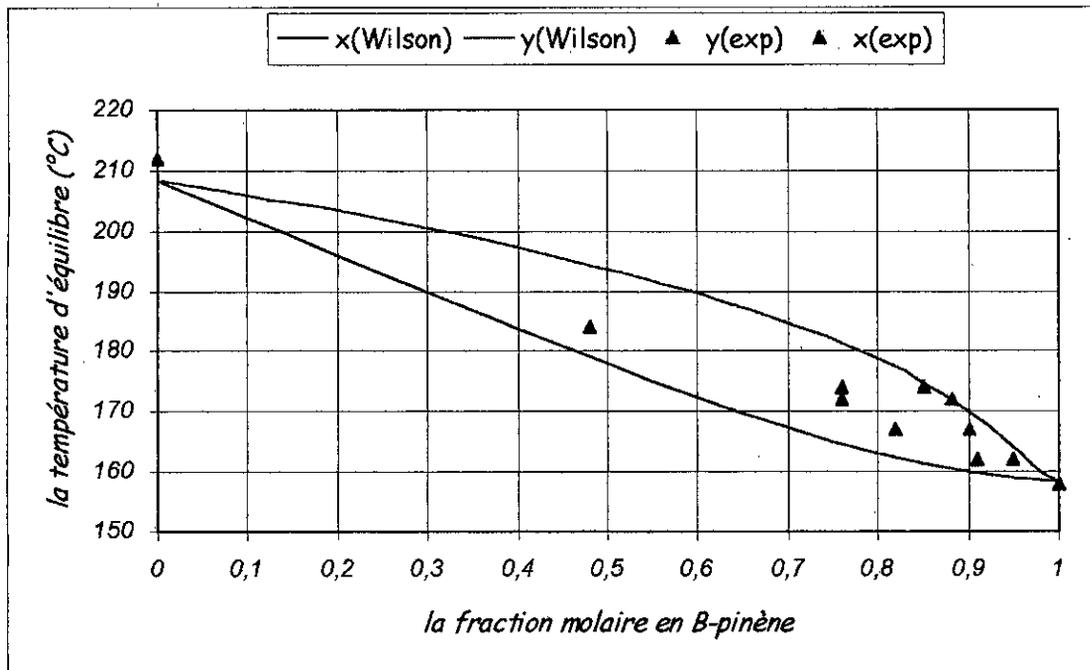
Nous avons porté ces résultats sur les courbes représentés respectivement par les Figures (5.1), (5.2) et (5.3).



Figure(5. 1) : la courbe d'équilibre simulée par le modèle de Margules



Figure(5. 2) : la courbe d'équilibre simulée par le modèle de Van Laar



Figure(5. 3) : la courbe d'équilibre simulée par le modèle de Wilson

### III.2. LE PROGRAMME BASE SUR LA METHODE DU FLASH ISOTHERME

Le programme précédent présente une application du modèle combiné dans lequel nous avons supposé une phase vapeur idéale. Par contre, le programme suivant sera basé sur le modèle commun où les deux phases liquide et vapeur seront décrites par une équation d'état.

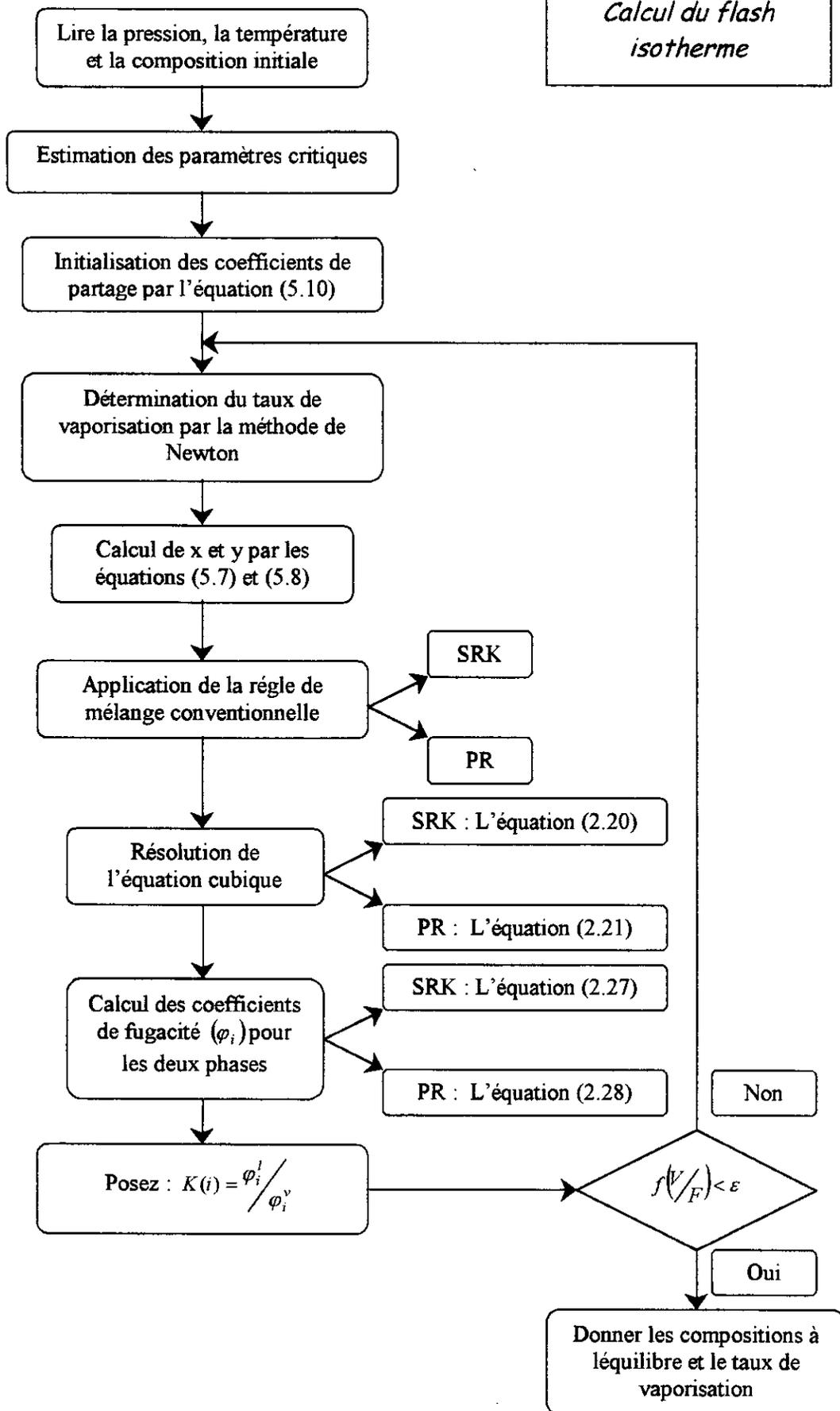
#### III.2.1. LA STRUCTURE DU PROGRAMME

Ce programme de simulation a été réalisé afin de calculer et prévoir les équilibres liquide-vapeur uniquement à partir des données de corps purs et quelques propriétés physico-chimiques. Il est basé sur la méthode de Rachford-Rice couplée à la méthode de résolution de Newton-Raphson.

Les calculs d'équilibre sont basés sur les équations d'états de Soave-Redlich-Kwong et de Peng-Robinson qui décrivent aussi bien la phase liquide que la phase vapeur.

L'organigramme (2) présente le processus itératif qui comporte principalement les blocs suivants :

Organigramme 2 :  
Calcul du flash  
isotherme



### III.2.1.1. Estimation des paramètres critiques

En cas d'absence des propriétés critiques nécessaires au calcul des paramètres de chaque équation d'état, un sous-programme permet de les estimer à partir de la méthode de Lydersen basée sur le concept de contribution de groupes. Cette méthode donne la température et pression critiques sous la forme [6,23] :

$$T_c = \frac{T_b}{0.567 + \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2}$$

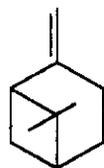
$$P_c = \frac{M}{(0.34 + \sum \Delta P)^2}$$

Où  $\Delta P$  et  $\Delta T$  représentent les contributions des groupements fonctionnels formant la molécule. Ces valeurs sont données par les références [6,8,23].

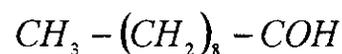
Une fois que ces deux paramètres sont évalués, le même sous programme permet l'estimation du facteur acentrique à l'aide de relation empirique de Lee-Kesler qui donne [6] :

$$\omega = \frac{-\ln P_c - 5.92714 + 6.09648\theta^{-1} + 1.28862 \ln \theta - 0.169347\theta^6}{15.2518 - 15.6875\theta^{-1} - 13.4721 \ln \theta + 0.43577\theta^6} \quad \left( \theta = \frac{T_b}{T_c} \right)$$

on obtient ainsi les résultats illustrés dans le **Tableau(5.5)** respectivement pour le  $\beta$ -pinène et le décanal qui présentent les formules chimiques suivantes :



$\beta$ -pinène



Décanal

**Tableau(5.5) : les paramètres critiques des corps purs**

	$T_c$ (K)	$P_c$ (atm)	$\omega$
$\beta$ -pinène	638,18	27,20	0,277
décanal	648,23	21,19	0,664

Ces valeurs serviront pour le calcul des paramètres  $a$  et  $b$  donnés dans le **Tableau(2.1)** pour chacune des deux équations d'état utilisées.

### III.2.1.2. Résolution de $f(V/F)=0$ par la méthode de Newton-Raphson

Ensuite on initialise par l'expression de Wilson ( l'équation (5.10) ) les coefficients de partage  $K(i)$ , on résout par la méthode de Newton-Raphson l'équation  $f(V/F)=0$ .

L'algorithme de cette méthode est le suivant [24] :

$$\left(\frac{V}{F}\right)^{n+1} = \left(\frac{V}{F}\right)^n - \frac{f\left(\left(\frac{V}{F}\right)^n\right)}{f'\left(\left(\frac{V}{F}\right)^n\right)}$$

où  $n$  représente le nombre d'itération et  $f'\left(\frac{V}{F}\right)$  la dérivée première de  $f\left(\frac{V}{F}\right)$  donnée par l'expression :

$$f'\left(\frac{V}{F}\right) = -\sum_i \frac{z_i (K_i - 1)^2}{\left[1 + \frac{V}{F} (K_i - 1)\right]^2}$$

On peut, de cette manière, générer une suite de valeurs  $\left(\frac{V}{F}\right)^{(i)}$  où  $(i = 1, 2, \dots, n)$ , si elle converge permettra de déterminer la racine avec une approximation d'erreur égale à  $\varepsilon$ , ainsi, on arrêtera le processus itératif lorsque la condition suivante est satisfaite :  $\left|\left(\frac{V}{F}\right)^{(n)} - \left(\frac{V}{F}\right)^{(n-1)}\right| < \varepsilon$ .

### III.2.1.3. Calcul de $K(i)$ par une équation d'état

Une fois la valeur du taux de vaporisation validée, cette dernière est utilisée pour le calcul des fractions molaires en phase liquide et vapeur respectivement par les équations (5. 7) et (5. 8) :

- On applique ensuite la règle de mélange conventionnelle pour déterminer  $A$  et  $B$  donnés par les équations (2. 17) et (2. 18).
- On injecte les valeurs obtenues dans les expressions des équations cubique (2. 20) et (2. 21) selon qu'on a choisit d'effectuer les calculs respectivement par l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong ou par l'équation de Peng-Robinson. Nous avons utilisé

pour la résolution de ces équations cubique une des méthodes numériques intégrées dans le **Fortran 90**, alors que le plus souvent, la résolution de ces équation en équilibre liquide-vapeur se fait par la méthode analytique proposée par Cardan en 1545 [6,4,7].

**REMARQUE** : la résolution d'une telle équation cubique fournie pour chacune des deux phases trois solutions [6,4,7] :

- ✓ Pour la phase liquide, on retiendra la plus petite valeur.
- ✓ Alors que pour la phase gazeuse la plus grande valeur.
- A partir des valeurs obtenues, on calcul les coefficients de fugacité par les équations (2. 27) ou (2. 28). Les coefficients obtenus permettront une nouvelle réévaluation du coefficient de partage, car à partir des équations (2. 24) et (2. 25) :

$$f_i^l = f_i^v \quad \Rightarrow \quad x_i \varphi_i^l = y_i \varphi_i^v$$

Mais par définition  $K_i = \frac{y_i}{x_i}$  ; ce qui donne :  $K_i = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v}$

- Avec ces nouvelles valeurs du coefficient de partage, on recalcule le taux de vaporisation et on répète les mêmes étapes jusqu'à la convergence, c'est-à-dire jusqu'à ce que  $f(V/F)$  soit inférieur à la tolérance exigée.

**REMARQUE :**

L'introduction des équations d'état nécessite l'évaluation du coefficient d'interaction binaire pour l'application de la règle de mélange.

La valeur du coefficient d'interaction binaire retenue correspondra à la valeur donnant l'écart minimal entre la propriété calculée (pression, fugacité, ...) et la valeur expérimentale. Idéalement, la valeur optimale de  $k_{ij}$  doit minimiser l'ensemble des propriétés thermodynamiques calculées par l'équation d'état. Toutefois, de manière pratique une seule propriété telle que la pression de bulle ou la pression de rosée est utilisée. [7]

Mais puisque le dispositif réalisé ne permet d'obtenir ni la pression de rosée, ni la pression de bulle, nous avons choisi de mettre en évidence une autre propriété thermodynamique qui est le taux de vaporisation et ceci par l'optimisation de la fonction objectif suivante :

$$Q = \sum_1^N abs\left(\left(\frac{V}{F}\right)^{cal} - \left(\frac{V}{F}\right)^{exp}\right)$$

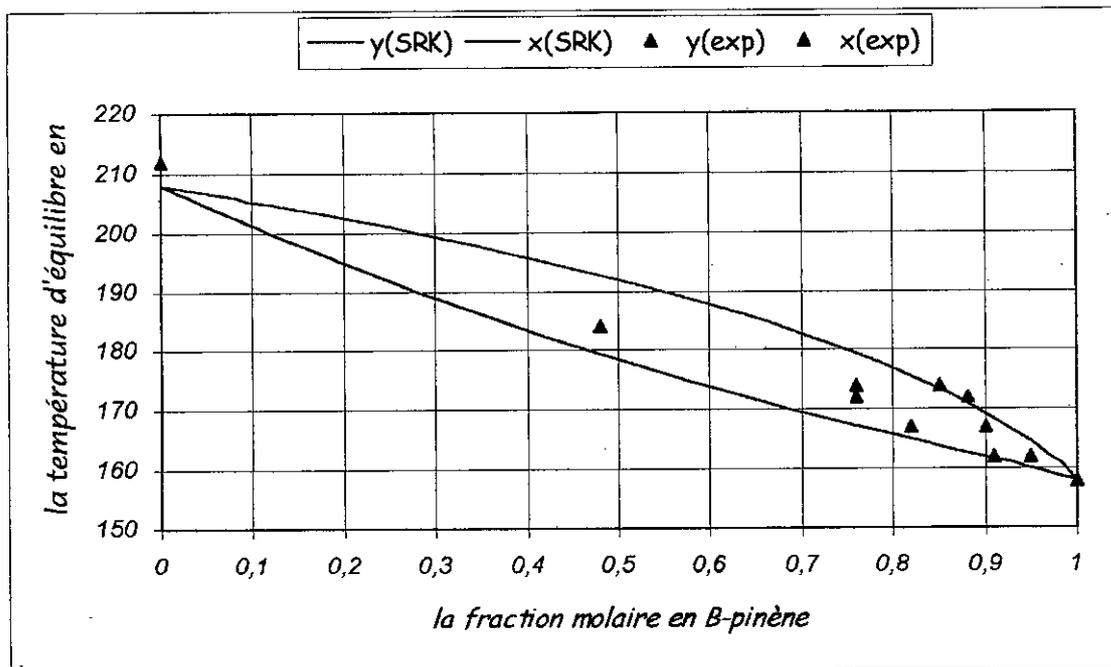
Cette méthode a convergé vers un coefficient d'interaction binaire nul.

### III.2.2. LES RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus en appliquant ces deux équations d'état sont illustrés dans le **Tableau (5.6)** et le **Tableau (5.7)** et les courbes correspondantes sur les **Figures (5.4)** et **(5.5)**.

**Tableau (5.6) : résultats obtenus par l'équation de Soave-Redlich-Kwong**

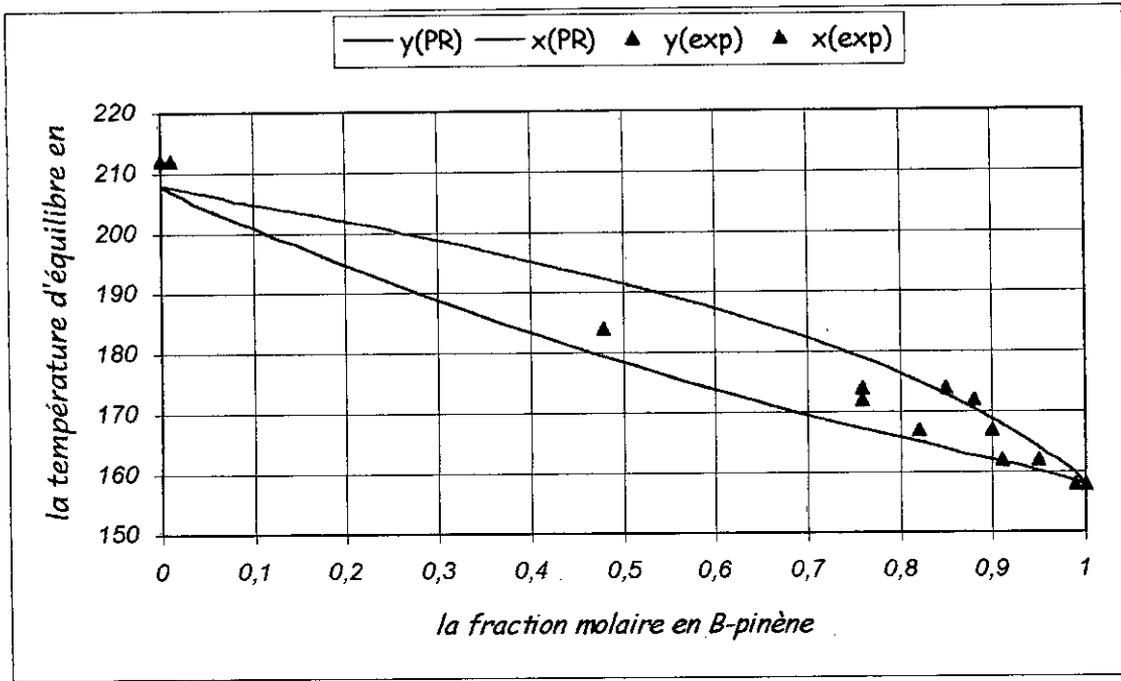
$T \text{ } ^\circ\text{C}$	208,00	205,00	200,00	190,00	180,00	170,00	160,00	158,00
$y_1$	0,000	0,112	0,280	0,550	0,749	0,891	0,988	1,000
$x_1$	0,000	0,043	0,119	0,282	0,468	0,687	0,954	1,000



**Figure(5. 4) : la courbe d'équilibre simulée par l'équation de Soave-Redlich-Kwong**

Tableau(5.7) : résultats obtenus par l'équation de Peng-Robinson

T °C	208,00	205,00	200,00	190,00	180,00	170,00	160,00	158,00
y <sub>1</sub>	0,000	0,093	0,262	0,537	0,741	0,887	0,989	1,000
x <sub>1</sub>	0,000	0,036	0,113	0,278	0,466	0,688	0,957	1,000



Figure(5. 5) : la courbe d'équilibre simulée par l'équation de Peng-Robinson

IV. DISSCUSION DES RESULTATS ET CONCLUSION

Afin d'établir le choix du modèle qui représente le mieux les résultats expérimentaux obtenus, nous avons calculé les erreurs absolues pour chaque modèle par la relation :

$$\Delta e = \frac{\left( \sum |y^{cal} - y^{exp}| + \sum |x^{cal} - x^{exp}| \right)}{n}$$

avec : n qui représente le nombre de points obtenus.

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau suivant :

	Margules	Van Laar	Wilson	SRK	PR
Δe*100	8,000	5,166	5,750	3,166	3,166

A partir de ces résultats, il est clair que parmi les trois modèles thermodynamiques appliqués, c'est le modèle de Van Laar qui représente le mieux la courbe d'équilibre du binaire étudié. Ceci signifie que le concept de concentration locale n'est pas vérifié, c'est-à-dire que l'entourage de la molécule n'influe pas l'équilibre et que la concentration est uniforme pour le binaire terpénique étudié.

D'autre part, on peut expliquer les écarts représentés par ces modèles par le fait :

1. D'avoir supposé le comportement de la phase vapeur comme étant idéal, c'est à dire travaillé avec des coefficients de fugacité égaux à l'unité.
2. D'avoir considéré que les paramètres de ces modèles sont indépendants de la température.
3. Que l'évaluation des pressions de saturation et par conséquent celle de la température est entachée par les erreurs présentées par l'équation d'Antoine.

Par contre, les résultats du flash isotherme donnent la même précision de calcul pour les deux équations d'état (Soave-Redlich-Kwong et Peng-Robinson). Ceci est dû au fait que l'équation d'état de Peng-Robinson n'apporte pas des modifications sur la prédiction des équilibres liquide-vapeur par rapport à l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Elle permet uniquement d'améliorer l'estimation de la densité en phase liquide.

Mais de manière générale, ce sont ces deux dernières qui donnent une meilleure approche des résultats expérimentaux. En effet, on doit signaler que le deuxième programme basé sur le calcul du flash isotherme se révèle le plus intéressant puisqu'il permet d'obtenir la courbe d'équilibre à n'importe quelle pression à condition d'avoir le coefficient d'interaction binaire, ainsi que quelques données thermodynamiques à savoir :

- Les facteurs de compressibilités en phase liquide et gazeuse.
- Et les coefficients de fugacité des deux phases à l'équilibre.

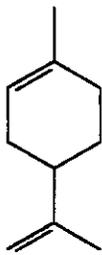
D'ailleurs, les calculs donnent un coefficient de fugacité moyen en phase vapeur de l'ordre de 0.950 ; ce qui justifie le fait que nous ayons considéré la phase vapeur comme étant un gaz parfait lors du calcul des coefficients d'activité.

De plus, on peut, par des modifications appropriées, étendre son application pour l'étude des systèmes ternaires à partir uniquement des données concernant les systèmes binaires correspondants (à savoir les coordonnées critiques et les coefficients d'interaction binaire).

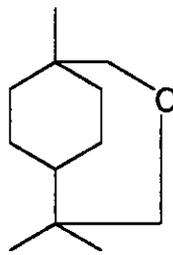
Enfin, il nous semble intéressant de citer les résultats obtenus par la référence [25]. Les auteurs en question ont effectué une étude sur des mélanges terpéniques similaires de  $\alpha$ -pinène, limonène et le cinéole et aboutissent sur les conclusions suivantes :

- C'est le modèle de Van Laar qui représente le mieux les deux binaires  $\alpha$ -pinène-cinéole et limonène-cinéole.
- Alors que le binaire  $\alpha$ -pinène-limonène est mieux représenté par les modèles de Wilson et NRTL qui sont tous les deux basés sur le concept de composition locale.

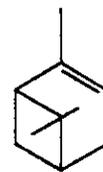
Mais si on jette un coup d'œil sur les formules chimiques de ces composés terpéniques, données ci-dessous, on constate que le  $\alpha$ -pinène et le limonène représentent des monoterpènes insaturés de formule brute  $C_{10}H_{16}$  qui sont des isomères du  $\beta$ -pinène, alors que le cinéole (de formule  $C_{10}H_{18}O$ ) appartient à la famille des composés oxygénés tout comme le décanal.



Limonène



Cinéole

 $\alpha$ -pinène

Ceci donne encore plus de crédibilité aux résultats que nous avons obtenus et confirme le fait que la concentration soit uniforme pour le type de binaire que nous avons choisi, c'est-à-dire un binaire représenté par un constituant terpénique insaturé et un constituant terpénique oxygénés.

## **CONCLUSION GENERALE**

L'étude des équilibres thermodynamiques s'avère d'une importance certaine pour les opérations du génie chimique. Parmi les différents types d'équilibres, nous nous sommes intéressés aux équilibres liquide-vapeur.

Plus précisément, notre intérêt s'est porté sur l'étude d'un système binaire susceptible de représenter des composés clés pour la distillation d'un mélange complexe qu'est une huile essentielle.

Dans le but d'enrichir les manipulations de thermodynamique et la banque de données concernant ce type de constituants, il paraissait opportun de réaliser et de développer un appareil de mesure. Notre intérêt s'est focalisé sur un appareil à recirculation de la vapeur condensée vu les nombreux avantages qu'il présente.

Ce dernier a fourni une bonne application pour les binaires méthanol-eau et acétone-eau qui présentent des températures d'ébullition relativement faibles, mais nous a causé quelques problèmes pour l'étude du binaire terpénique dont la température d'ébullition est relativement élevée. Néanmoins, les difficultés rencontrés nous ont permis de proposer quelques recommandations intéressantes pour une éventuelle réalisation de montages similaires.

En parallèle, l'interprétation des résultats d'équilibre liquide-vapeur par une modélisation mathématique est souvent complémentaire voir indissociable face à l'étude expérimentale. C'est pour cette raison que nous avons développé deux programmes informatiques : le premier basé sur le modèle combiné alors que l'autre sur le modèle commun.

Bien que le deuxième programme semble mieux décrire la courbe d'équilibre du binaire étudié que le premier ; ces deux programmes semblent présenter de manière satisfaisante le binaire étudié.

Enfin, il serait intéressant de réaliser un autre appareil du même type en tenant compte des recommandations proposées, d'appliquer les modèle NRTL et UNIQUAC dont les paramètres tiennent compte de la variation de température, ainsi qu'une amélioration de l'estimation des paramètres critiques nous paraît nécessaire pour améliorer les résultats du modèle basé sur les équations d'état.

## ***Bibliographie***

- [1] : W.J. Moor. Chimie physique. Edition Dunod, deuxième édition (1965).
- [2] : J.M. Smith, H.C. Van Ness. Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill. Fourth Edition (1987).
- [3] : J. Vidal. Thermodynamique : Application au génie chimique et a l'industrie pétrolière. Institut Français du Pétrole. Edition Technip (1997).
- [4] : Techniques de l'ingénieur [J 1026, J 1027, J 1028] (1989).
- [5] : Prausnitz. Eckert. Orye. O'Connell. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquide Equilibria. Prentice-Hall, INC (1967).
- [6] : C.E. Chitour. Raffinage (tome 2) : thermodynamique des fluides. Office des Publications Universitaires (1998).
- [7] : S. Sator. Elaboration des équations d'état et application à l'étude du pétrole brut algérien. Thèse de magister, ENP, Dépt. Génie Chimique (1997).
- [8] : Reid, Prausnitz and Sherwood. The properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill. Third Edition (1977).
- [9] : W.C. Edmister. Applied Hydrocarbon Thermodynamics (volume 2). Gulf Publishing Company, Houston, Texas. 2<sup>ème</sup> Edition (1984).
- [10] : Hougen. Watson. Ragatz. Chemical Process Principles (Part II : Thermodynamics). Wiley & Sons, INC. Second Edition (1959).
- [11] : C.S. Robinson and E.R. Gilliland. Element of Fractional Distillation. McGraw-Hill. Fourth Edition (1950).
- [12] : P.Wuithier. le pétrole : Raffinage et Génie Chimique (Tome 1). Institut Français du Pétrole. Edition Technip (1972).
- [13] : K. Kojima and K. Tochigi. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method. Kodansha scientific books. Japan (1979).

- [14] : J. Cathala. Annales du génie chimique (l'ébulliométrie). Edition Edouard Privat. Toulouse (1963).
- [15] : J.L. Oscarson, S.O. Lundell and J.R. Cunningham. AIChE Symposium Series, N° 256 vol 83. Pages 1 – 5 (1987).
- [16] : R. Eng and S.I. Sandler. Journal of Chemical and Engineering Data, N° 2 vol 29. Pages 156 – 161 (1984).
- [17] : Ana Dejoz, Vicenta Gonzales-Alfaro, Francisco J. Llopis, Pablo J. Miguel, M. Isabel Vazquez. Fluid Phase Equilibria 153. Pages 265 – 277 (1998).
- [18] : Weast. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press. 57<sup>TH</sup> Edition (1976-1977).
- [19] : M. Abouseoud. Réalisation d'un appareil à recirculation pour l'étude des équilibres liquide-vapeur. Projet de Fin d'Etudes, ENP, Dépt. Génie Chimique (1990).
- [20] : Perry & Chilton. Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill. Fifth Edition (1973).
- [21] : M. Van Winkle. Chemical Engineering Series : Distillation. McGraw-Hill (1967).
- [22] : H. Renon. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide - vapeur et liquide - liquide. Edition Technip (1971).
- [23] : Chopey. Hicks. Handbook of Chemical Engineering Calculations. McGraw-Hill (1984).
- [24] : M. Boumahrat et A. Gourdin. Méthodes numériques appliquées. Office des Publications Universitaires (1983).
- [25] : F. Farelo, F. Santos and L. Serrano. The Canadian Journal Of Chemical Engineering, volume 69. Pages 794 – 799 (1991).
- [26] : N. et S. Taibi. Pratique du fortran 77 : cours et exercices corrigés. Berti Editions (1991).
- [27] : F.B. Belaribi. Mise au point d'appareil ébulliométriques : étude des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur de mélanges binaires organiques. Thèse de magister, USTHB (1987).
- [28] : A. Lamoudi. Etude de l'équilibre de phase des systèmes CO<sub>2</sub>-limonène, CO<sub>2</sub>-citral et CO<sub>2</sub>-cinéol au voisinage du CO<sub>2</sub> super-critique. Projet de Fin d'Etudes, ENP, Dépt. Génie Chimique (1997).