

Université Constantine 3



Faculté de Génie des Procédés Pharmaceutiques
Département de Génie Pharmaceutique

N^o d'ordre :
Série :

THESE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DOCTORAT EN SCIENCE
Option Génie des procédés

Présenté par

M^{me} : BOUNEB NARDJESS épouse BELAHRACHE

Etude de l'introduction du concept de contribution de groupes dans l'équation NRTL pour le calcul du coefficient d'activité

Jury

Mr. Bencheikh Lehocine Mossab
Mr. Meniai Abdeslam Hassen
Mr. Chikhi Mustapha
Mme. Boukhalfa Nora
Mr. Madani Hakim
Mr. Zermane Ahmed

Professeur, Université de Constantine 3
Professeur, Université de Constantine 3
MCA, Université de Constantine 3
MCA, Université Hadj Lakhdar Batna
MCA, Université Hadj Lakhdar Batna
MCA, Université Larbi Ben M'hidi OEB

Président
Rapporteur
Examinateur
Examinatrice
Examinateur
Examinateur

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère De l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Constantine 3



Faculté de Génie des Procédés Pharmaceutiques
Département de Génie Pharmaceutique

N^o d'ordre :
Série :

THESE
EN VUE DE L'OBTENTION DU DOCTORAT EN SCIENCE
Option Génie des procédés

Présenté par

M^{me} : BOUNEB NARDJESS épouse BELAHRACHE

Etude de l'introduction du concept de contribution de groupes dans l'équation NRTL pour le calcul du coefficient d'activité

Jury

Mr. Bencheikh Lehocine Mossab
Mr. Meniai Abdeslam Hassen
Mr. Chikhi Mustapha
Mme. Boukhalfa Nora
Mr. Madani Hakim
Mr. Zermane Ahmed

Professeur, Université de Constantine 3
Professeur, Université de Constantine 3
MCA, Université de Constantine 3
MCA, Université Hadj Lakhdar Batna
MCA, Université Hadj Lakhdar Batna
MCA, Université Larbi Ben M'hidi OEB

Président
Rapporteur
Examineur
Examinatrice
Examineur
Examineur

Remerciements

Le travail de synthèse que nécessite la rédaction d'une thèse est difficile, mais à présent que je me retrouve face aux remerciements, je me sens toute aussi impuissante.

Par où commencer ?

Un ordre chronologique ? Très bien... cela va m'amener à un début original, mais ce n'est pas grave, je me lance !

Je fais partie des personnes qui croient qu'il n'y a de force ni de puissance que par Dieu. Donc, je commence par Le remercier d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

*Je remercie très chaleureusement mon encadreur et initiateur de ce travail, Monsieur le Professeur **MENJAI Abdesslam Hassen**. Je voudrai lui témoigner de ma gratitude pour sa patience et son soutien. Malgré ses nombreuses occupations il a accepté de prendre la direction de cette thèse, transformant ainsi les difficultés rencontrées en une expérience enrichissante. Je lui suis également reconnaissante d'avoir placé une grande confiance en moi et m'assuré un encadrement rigoureux tout au long de ces années.*

Merci pour tout!

Mes vifs remerciements suivants vont également aux membres de jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ma recherche, en acceptant d'examiner ce travail.

*Je tiens à exprimer mon inexprimable gratitude à mes parents **AMMAR** et **CHIROUF OUANASSA** Sources de mes joies, secrets de ma force. Vous serez toujours le modèle Papa, dans ta détermination, ta force et ton honnêteté Maman dans ta bonté, ta patience et ton dévouement pour Nous. Merci pour tous vos sacrifices pour que vos enfants grandissent et prospèrent. Merci de trimer sans relâche, malgré les péripéties de la vie.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à mon mari **TAREK**, à mes frères et sœurs, mes nièces et neveux, et à ma belle famille.*

Je remercie collègues et proches, qui m'ont épaulée alors qu'en fin de thèse nous ne parvenions au mieux qu'à nous croiser.

Merci enfin au lecteur qui par essence justifie la rédaction de ce document.

Résumé

Les données d'équilibre sont impérativement nécessaires pour la conception de procédés de séparation, extraction, distillation..etc. Les procédures de mesure expérimentale sont complexes et coûteuses pour un grand nombre de systèmes chimiques d'où la nécessité de développement des modèles prédictifs fiables. Un grand nombre de modèles thermodynamiques ont été développés et sont rapportés dans la littérature. Parmi ceux-ci le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) a montré une grande capacité de prédiction de données d'équilibre. Cependant son inconvénient principal est qu'il nécessite des paramètres d'interactions moléculaires qui ne sont pas toujours disponibles.

Par conséquent, l'objectif du présent travail est l'introduction du concept du groupe dans l'équation NRTL qui mène à proposer une nouvelle approche prédictive GC- NRTL (Group contribution- Non Random Two Liquids). Cette nouvelle approche a été testée en calculant les compositions et les coefficients d'activité d'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeur pour une grande variété de systèmes binaires à des températures différentes. Les paramètres d'interaction requis ont été calculés en minimisant une fonction objective à l'aide d'un algorithme génétique (GA) qui conduit généralement à un minimum global.

L'effet de la température sur les valeurs de paramètre d'interaction a également été étudié, en considérant cinq températures différentes pour 10 systèmes liquide-liquide et 9 systèmes liquide-vapeur. L'accord entre les données expérimentales et les résultats d'équilibre de phase prédits est encourageant. la comparaison entre Les résultats de GC- NRTL et les résultats du modèle de contribution du groupe "UNIFAC" a confirmé la mauvaise prédiction de ce dernier pour les équilibres liquide-liquide, l'exactitude et la fiabilité de la nouvelle approche et la robustesse de la méthode d'optimisation choisie « Génétique Algorithme ».

TABLE DE MATIERE

Titre	Page
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	7
<i>LISTE DES FIGURES</i>	9
<i>NOMENCLATURE</i>	11
<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	15

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction	17
I.2 Les équations d'état	17
I.2.1 Equation d'état du gaz parfait et facteur de compressibilité	17
I.2.2 Equation d'état cubique (équation de type Van Der Waals)	18
I.2.3 Equation de Redlich et Kwong (RK)	18
I.2.4 La modification de Redlich et Kwong- Soave	19
I.2.5 L'équation de Peng Robinson (1976)	19
I.2.6 L'équation de Viriel	20
I.3 Modèles de calcul du coefficient d'activité	20
I.3.1 Modèles semi-prédictifs de calcul des coefficients d'activité	21
I.3.1.1 Modèle de Van Laar	21
I.3.1.2 Modèle de Margules	22
I.3.1.3 Modèle de Wilson	23
I.3.1.4 Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	24
I.3.1.5 Modèle UNIQUAC (Universal Quasi-chemical Activity Coefficient)	26
I.3.2 Modèles de prévision de calcul des coefficients d'activité	27
I.3.2.1 ASOG	27
I.3.2.2 UNIFAC (UNIQUAC Functional –group Activity Coefficient)	29
a- Groupements Fonctionnels	29
b- Hiérarchisation des groupes	29
c- Calcul du coefficient d'activité en utilisant le modèle UNIFAC	30
d- Les limites d'application du modèle UNIFAC	31
I.3.2.3 Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)	31
a-Terme combinatoire	32
b-Terme résiduel	32
I.3.2.4 Modèle DISQUAC	33
I.3.2.5 Le modèle NRTL- SAC	33
I.4 Comparaison entre différents modèles	34

CHAPITRE II LA NOUVELLE APPROCHE DU MODÈLE NRTL « GC-NRTL »

II.1 Introduction	36
II.2 Equilibres thermodynamiques	36
II.2.1. Equilibre liquide- liquide	36
II.2.1.1 Condition d'équilibre liquide-liquide	37
II.2.1.2 Conditions de séparation de phases et calcul de l'équilibre liquide-liquide	38
II.2.2 Equilibre liquide- vapeur	39
II.2.2.1 L'approche symétrique	39
II.2.2.2 L'approche dissymétrique	40
II.2.2.3 Fugacité en phase vapeur	40
II.2.2.4 Fugacité en phase liquide	42
II.3 Modélisation : <i>Introduction du concept de contribution de groupes dans le modèle NRTL</i>	43
II.3.1 Principe de base	43
II.3.2 Le modèle GC-NRTL (Group Contribution Non Random Two Liquids)	44
II.3.3 Calcul du coefficient d'activité d'une molécule	46
II.3.4 Procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes	47
II.3.4.1 Définition du problème	47
II.3.4.2 Fonction objective	47
II.3.4.3 Choix de la méthode d'optimisation	48

CHAPITRE III
MÉTHODE D'OPTIMISATION
« ALGORITHME GÉNÉTIQUE »

III.1 Introduction	50
III.2 Définition	50
III.3 Sur quoi se base un algorithme génétique ?	51
III.3.1 Opérateur1 : codage de l'élément de population	51
III.3.2 Opérateur2 : génération de la population initiale	51
III.3.3 Opérateur 3 : évaluation de la fonction objective	51
III.3.4 Opérateur 4 : La sélection	52
III.3.5 Opérateur 5 : le croisement	52
III.3.6 Opérateur 6 : la mutation	53
III.3.7 L'opérateur 7 : le remplacement	55
III.4 Les paramètres de dimensionnement	55
III.5 Fonctionnement d'un algorithme génétique	56

CHAPITRE IV
RÉSULTATS ET DISCUSSION

IV.1. Introduction	57
--------------------	----

PARTIE I
EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

IV.2. Les Systèmes considérés	59
IV.3 Estimation de paramètres d'interaction entre groupes	59
IV.3.1 Algorithme d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes	60
IV.4 Résultats et discussion pour les systèmes liquides	62
IV.4.1 La matrice des paramètres d'interaction entre groupes obtenue	62
IV.4.2. Prédiction des compositions en utilisant le modèle GC-NRTL	62
IV.4.2.1 Evaluation des résultats de ELL	67
V.5 Effet de la variation de la température sur les paramètres d'interaction entre groupes pour ELL	67

PARTIE II
EQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR

IV.6 Les systèmes considérés pour Les équilibres liquide-vapeur	72
IV.7. Algorithmes de calcul d'équilibre liquide- vapeur	73
IV.7.1. Algorithme d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes	73
IV.7.2. Calcul des compositions molaires de la phase vapeur	74
IV.8. Résultats et discussions d'ELV	75
IV.8.1. Système 01 : (<i>Chloroforme(1), Méthanol (2)</i>) ; (CHCl ₃ , CH ₃ OH)	75
IV.8.2. Système 02 : (<i>Méthanol(1), Ethanol (2)</i>) ; (CH ₃ OH, CH ₃ -CH ₂ OH)	76
IV.8.3. Système 3 : (<i>Acétone (1), Méthanol(2)</i>) ; (CH ₃ -C=O-CH ₃ , CH ₃ OH)	77
IV.8.4. Système 04 : (<i>Ethanol(1), Eau(2)</i>) ; (CH ₃ - CH ₂ OH , H ₂ O)	77
IV.8.5. Système 05 : (<i>Méthanol(1), Benzène(2)</i>) ; (CH ₃ OH , C ₆ H ₆)	78
IV.8.6. Système 06 : (<i>méthanol (1), cyclohexane (2)</i>) ; (CH ₃ OH , C ₆ H ₁₂)	79
IV.8.7. Système 07 : (<i>Ethanol(1), Benzène(2)</i>) ; (CH ₃ - CH ₂ OH , C ₆ H ₆)	79
IV.8.8. Système 08 : (<i>Ethanol(1), Cyclohexane(2) à 25°C</i>) ; (CH ₃ - CH ₂ OH , C ₆ H ₁₂)	80
IV.8.9. Système 9 : (<i>Hexane(1), Ethanol(2)</i>) ; (C ₆ H ₁₄ , CH ₃ - CH ₂ OH)	81
IV.8.10. Evaluations des résultats d'ELV	82
IV.9. Effet de la variation de la température sur les paramètres d'interaction entre groupes pour LVE	82
IV.10. Prédiction d'équilibre liquide- vapeur du système binaire <i>Hexane (1), 1-Propanol (2)</i>) ; (C ₆ H ₁₄ , C ₃ H ₈ O) à 25°C en utilisant GC-NRTL	87

PARTIE III
COMPARAISON ENTRE LE MODÈLE UNIFAC
ET LE NOUVEAU MODÈLE GC-NRTL

IV.11. Comparaison entre les modèles UNIFAC et GC-NRTL	91
IV.11.1 Système 01: Pentane-Eau	92
IV.11.2 Système 02: Hexane-Eau	93
IV.11.3 Système 03: Heptane-Eau	94
IV.11.4 Système 04: Phénol-Eau	95
IV.11.5 Système 05 : Toluène-Eau	96
IV.11.6 Système 06: Aniline-Eau	97
	98

PARTIE IV
LE MODÈLE UNIFAC CORRIGÉ

IV.12 Estimation des coefficients correctifs « C_i »	101
IV.12.1 Système 01: Pentane-Eau	102
IV.12.2 Système 02: Hexane-Eau	103
IV.12.3 Système 03: Heptane-Eau	104
IV.12.4 Système 04: Octane-Eau	105
IV.12.5 Prédiction de la courbe d'équilibre du système Nonane-Eau	107
IV.13 Conclusion	107
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE</i>	108
<i>RFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	
<i>ANNEXE</i>	
<i>TRAVAUX PUBLIÉS</i>	

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux	Page
Tableau (IV.1) : Les systèmes considérés pour ELL.	59
Tableau (IV.2) : Les valeurs des paramètres utilisés dans l'algorithme génétique pour ELL.	60
Tableau (IV.3) : Paramètres d'interaction entre groupes de la nouvelle approche GC-NRTL pour ELL.	62
Tableau (IV.4) : Coefficients d'activités des molécules à 0°C.	63
Tableau (IV.5) : Les coefficients d'activités des molécules à 10°C.	63
Tableau (IV.6) : Les coefficients d'activités des molécules à 20°C	63
Tableau (IV.7) : Coefficients d'activités des molécules à 25°C.	63
Tableau (IV.8) : Les coefficients d'activités des molécules à 30°C.	63
Tableau (IV.9) : Les compositions expérimentales et calculées à 0°C.	64
Tableau(IV.10) : Les compositions expérimentales et calculés à 10°C.	64
Tableau(IV.11) : Les compositions expérimentales et calculés à 20°C.	65
Tableau(IV.12) : Les compositions expérimentales et calculés à 25°C.	65
Tableau (IV.13) : Les compositions expérimentales et calculés à 30°C.	66
Tableau (IV.14) : Constantes des polynômes d'approximation des paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm} .	70
Tableau (IV.15) : Prédiction de E LL en utilisant les paramètres d'interaction entre groupes calculés.	70
Tableau(IV.16) : les systèmes considérés pour ELV.	72
Tableau (IV.17) : Les valeurs des paramètres utilisés dans l'algorithme génétique pour ELV.	72
Tableau (IV.18) : La matrice des paramètres d'interaction entre groupes estimés à 25°C.	75
Tableau (IV.19) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL. (<i>système N°1</i>).	75
Tableau (IV.20) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°2</i>).	76
Tableau (IV.21) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°3</i>).	77
Tableau (IV.22) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°4</i>).	77
Tableau (IV.23) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°5</i>).	78
Tableau (IV.24) : Comparaison Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°6</i>).	79
Tableau (IV.25) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°7</i>).	79
Tableau (IV.26) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°8</i>).	80
Tableau (IV.27) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (<i>système N°9</i>).	81
Tableau (IV.28) : Evaluation des résultats d'ELV.	82
Tableau (IV.29) : Les systèmes considérés pour l'étude de l'effet de la température sur les paramètres d'interaction entre groupe d'ELV.	82
Tableau(IV.30) : les paramètres d'interactions entre groupes à 25,35,40,45 et 55°C.	83
Tableau(IV.31) : les paramètres d'interactions entre molécules à 25, 35,40,45 et 55°C.	83
Tableau (IV.32) : Coefficients des polynômes d'approximation des paramètres d'interaction A_{ml} et	87

A_{lm} pour ELV.	
Tableau (IV.33) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système <i>Hexane (1), 1-Propanol (2)</i>)	88
Tableau (IV.34) : les systèmes considérés.	90
Tableau (IV.35) : Les valeurs des paramètres utilisés dans l'algorithme génétique.	90
Tableau (IV.36) : Les spécifications des groupes fonctionnels constituant les systèmes considérés.	91
Tableau (IV.37) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour les systèmes (<i>Hydrocarbure-eau</i>).	92
Tableau (IV.38) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL pour le système (<i>Pentane-eau</i>).	92
Tableau (IV.39) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (<i>Hexane-eau</i>).	93
Tableau (IV.40) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (<i>Heptane-eau</i>).	94
Tableau (IV.41) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour le système (<i>Phénol-eau</i>).	95
Tableau (IV.42) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (<i>Phénol-eau</i>).	96
Tableau (IV.43) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour le système <i>Toluène-eau</i> .	97
Tableau (IV.44) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (<i>Toluène-eau</i>).	97
Tableau (IV.45) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour le système (<i>Aniline-eau</i>).	98
Tableau (IV.46) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (<i>Aniline-eau</i>).	98
Tableau (IV.47) : Les systèmes considérés pour le modèle UNIFAC Corrigé.	101
Tableau (IV.48) : Les valeurs des coefficients correctifs C_i en fonction de la température.	101
Tableau (IV.49) : Les valeurs des constantes b_i de l'expression des coefficients C_i .	102
Tableau (IV.50) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (<i>Pentane-eau</i>).	102
Tableau (IV.51) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (<i>Hexane-eau</i>).	103
Tableau (IV.52) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (<i>Heptane-eau</i>).	104
Tableau (IV.53) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (<i>Octane-eau</i>).	105
Tableau (IV.54) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (<i>Nonane-eau</i>).	106

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure I.1 : Cellules élémentaires d'un mélange à n constituants.	24
Figure II.1 : Représentation de g^m pour un mélange idéal.	38
Figure II.2 : Représentation de g^m pour un mélange non-idéal.	39
Figure II.3 : Cellules élémentaires d'une solution des groupes du système binaire Ethanol- n -Hexane.	45
Figure III. 1 : Les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique.	51
Figure III.2: Croisement avec un point de crossover.	53
Figure III.3: Croisement avec 2 points de crossover.	53
Figure III.4 : une mutation.	54
Figure III.5 : Cycle d'un algorithme génétique.	56
Figure IV.1 : Découpage de la molécule Ethanol.	59
Figure IV.2 : Organigramme d'un AG pour l'estimation des paramètres d'interaction entre groupes pour ELL.	61
Figure IV.3 : Courbe d'équilibre du système Heptane-eau .	66
Figure IV.4 : Courbe d'équilibre du système Phénol-eau .	66
Figure IV.5: Courbe d'équilibre du système Toluène- eau .	66
Figure IV.6 : Courbe d'équilibre du système Pentane- eau .	66
Figure IV.7 : Les paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm} en fonction de température. (a)a (CH ₃ , CH ₂), (b) a (CH ₂ , CH ₃).	67
Figure IV.8 : Les paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm} en fonction de température. (c)A (CH,CH ₂), (d) A(CH ₂ , CH) (e) a(CH, COH),(f) a(COH, CH),(g) a (CH ₂ ,H ₂ O), (h) a(H ₂ O ,CH ₂).	68
Figure IV.9 : Les paramètres d'interaction A_{ml} et A_{lm} en fonction de température. (i) a (CH ₃ ,H ₂ O), (j) a(H ₂ O, CH ₃), (k) A(CH,H ₂ O), (l) A (H ₂ O ,CH), (m) A(COH,H ₂ O), (n) A(H ₂ O ,COH).	69
Figure IV.10 : Organigramme de l'algorithme d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes pour ELV.	73
Figure IV.11 : Organigramme d'AG pour le calcul des compositions molaires.	74
Figure IV.12 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°1).	76
Figure IV.13 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°2).	76
Figure IV.14 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°3).	77
Figure IV.15 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C système N°4.	78
Figure IV.16: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°5).	78
Figure IV.17: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°6).	79
Figure IV.18: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°7).	80
Figure IV.19: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°8).	80
Figure IV.20: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°9).	81
Figure IV.21: Paramètre d'interaction (-CH ₃ ;CH ₃ OH) en fonction de T .	84
Figure IV.22: Paramètre d'interaction (CH ₃ OH;-CH ₃) en fonction de T .	84
Figure IV.23: Paramètre d'interaction (=C=O;CH ₃ OH) en fonction de T .	84
Figure IV.24: Paramètre d'interaction (CH ₃ OH;=C=O) en fonction de T .	84
Figure IV.25: Paramètre d'interaction (-CH ₃ ;=C=O) en fonction de T .	84
Figure IV.26: Paramètre d'interaction (=C=O;-CH ₃) en fonction de T .	84
FigureIV.27: Paramètre d'interaction (CH ₃ OH;ACH) en fonction de T .	85
Figure IV.28: Paramètre d'interaction (ACH;CH ₃ OH) en fonction de T .	85
FigureIV.29: Paramètre d'interaction (CH ₃ OH;ACH ₂)en fonction de T .	85
FigureIV.30: Paramère d'interaction (ACH ₂ ;CH ₃ OH)en fonction de T .	85

Figure IV.31: Paramètre d'interaction (-CH ₃ ;ACH) en fonction de T.	85
Figure IV.32: Paramètre d'interaction (ACH;-CH ₃) en fonction de T.	85
Figure IV.33: Paramètre d'interaction (-CH ₂ OH;ACH) en fonction de T.	86
Figure IV.34: Paramètre d'interaction (ACH;-CH ₂ OH) en fonction de T.	86
Figure IV.35: Paramètre d'interaction (-CH ₃ ;-CH ₂ OH) en fonction de T.	86
Figure IV.36: Paramètre d'interaction (-CH ₂ OH;-CH ₃) en fonction de T.	86
Figure IV.37: Paramètre d'interaction (=CH ₂ ;-CH ₂ OH) en fonction de T.	86
Figure IV.38: Paramètre d'interaction (-CH ₂ OH;=CH ₂) en fonction de T.	86
Figure IV.39: Paramètre d'interaction (-CH ₃ ;=CH ₂) en fonction de T.	87
Figure IV.40: Paramètre d'interaction (=CH ₂ ;-CH ₃) en fonction de T.	87
Figure IV.41 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système Hexane-Propanol).	88
Figure IV.42 : Courbe d'équilibre du système (1) Pentane-Eau .	92
Figure IV.42a : Les compositions de la phase I Pentane-Eau .	93
Figure IV.42b : Les compositions de la phase II Pentane-Eau .	93
Figure IV.43: Courbe d'équilibre du système (2) Hexane-Eau .	94
Figure IV.43a : Les compositions de la phase I Hexane-Eau .	94
Figure IV.43b : Les compositions de la phase II Hexane-Eau .	94
Figure IV.44 : Courbe d'équilibre du système (2) Heptane-Eau .	95
Figure IV.44a : Les compositions de la phase I du système (Heptane-Eau).	95
Figure IV.44b : Les compositions de la phase II du système (Heptane-Eau).	95
Figure IV.45 : Courbe d'équilibre du système (Phénol-eau).	96
Figure IV.45a : Les compositions de la phase I du système (Phénol-Eau).	96
Figure IV.45b : Les compositions de la phase II du système (Phénol-Eau).	96
Figure IV.46 : Courbe d'équilibre du système (Toluène-Eau).	97
Figure IV.46a: Les compositions de la phase I du système (Toluène-Eau).	98
Figure IV.46b : Les compositions de la phase II du système (Toluène-Eau).	98
Figure IV.47 : L'approximation polynomiale d'ordre 4 de $C_i = f(T)$.	101
Figure IV.48 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé du système (1) Pentane-Eau .	103
Figure IV.48a : Les compositions de la phase I (Pentane-Eau).	103
Figure IV.48b : Les compositions de la phase II (Pentane-Eau).	103
Figure IV.49 : Prédiction de la Courbe d'équilibre en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé du système (2) (Hexane-Eau).	104
Figure IV.49a : Les compositions de la phase I (Hexane-Eau).	104
Figure IV.49b : Les compositions de la phase II (Hexane-Eau).	104
Figure IV.50 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé du système (3) Heptane-Eau .	105
Figure IV. 50a : Les compositions de la phase I (Heptane-Eau).	105
Figure IV. 50b : Les compositions de la phase II (Heptane-Eau).	105
Figure IV. 51 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé du système (4) Octane-Eau .	106
Figure IV.51a : Les compositions de la phase I (Octane-Eau).	106
Figure IV. 51b : Les compositions de la phase II (Octane-Eau).	106

NOMENCLATURE

Lettres latines

<i>Signe</i>	<i>Indication</i>
$a(T), b'$	Constantes de l'équation de Redlich Kwong.
$a(T), b''$	Constantes de l'équation de Peng Robinson.
a', b	Constantes de l'équation de Van Der Waals.
a	Paramètre d'interaction entre groupes.
A	Paramètre d'interaction entre molécules.
A_{12}, A_{21}	Paramètre d'interaction binaire de Van Laar.
A'_{12}, A'_{21}	Paramètre d'interaction binaire de Margules.
B	Paramètre calculé à dilution infinie (modèle de Margules).
B_{ij}	Deuxième coefficient de Viriel pour l'interaction entre les molécules i et j (cm^3/mole).
B_1, B_2	Les deux premiers coefficients de Viriel.
B^M	Deuxième coefficient de Viriel d'un mélange.
f	Fugacité.
$F()$	Fonction () des variables.
f^V	Fugacité <i>en phase vapeur</i> .
f^L	Fugacité <i>en phase liquide</i> .
f^{0L*}	Fugacité dans le mélange liquide ramenée à la pression nulle.
f^{L*}	Fugacité de référence ramenée à pression nulle.
$f^{(AS)}$	Fonction définie par l'équation (II.22b).
$f^{(NP)}$	Fonction définie par l'équation (II.21b).
$f^{(\mu)}$	Fonction définie par l'équation (II.22a).
g^{id}	L'énergie libre de Gibbs à l'état idéal.
g^E	Energie libre molaire de mélange en excès.
g^m	Energie libre molaire de mélange.
$g^{m''}$	Dérivée seconde d'énergie libre molaire de mélange.
$g^{(i)}$	Energie libre molaire associée à une cellule ayant une molécule i en son centre.
g_{ji}, g_{ji}	un paramètre d'énergie libre concernant l'interaction $i - j$.
$\ln(\frac{\cdot}{\cdot})$	Logarithme népérien.
ELL	Equilibre liquide- liquide.
ELV	Equilibre liquide- vapeur.
nc	Nombre de constituants.
ni	Nombre de mole d'un constituant i .
P	Pression.
P_c	Pression critique.
P_{ci}	Pression critique du corps i .
P_{cij}	Pression critique i - j définie par l'équation (II.26).
P_i^S	Pression de saturation du corps i .
q_i	Paramètre de surface moléculaire de Van der Waals.
Q_k	Paramètre de surface d'un groupe k .
R	Constante des gaz parfaits.
r_i	Paramètre de volume moléculaire de Van der Waals.
R_k	Paramètre de volume d'un groupe k .

R_i^*	La contribution d'un groupe dans un mélange pur (contenant seulement molécule i).
S	Entropie.
T	Température.
T_c	Température critique.
T_{ci}	Température critique du corps i.
T_{cij}	Température critique i-j définie par l'équation(II.24).
T_r	Température réduite.
u_{ij}	Energie d'interaction i-j dans l'équation UNIQUAC.
V	Volume.
x	La fraction dans la phase liquide.
X	La fraction molaire locale.
y	La fraction dans la phase vapeur.
Z	Facteur de compressibilité.
z	Nombre de coordination.

Lettres grecques

Signe Indication

ω_i	Facteur acentrique du corps i.
ω_i^H	Le facteur acentrique de l'homomorphe du corps i.
α_{ij}	Une constante caractérisant la répartition non aléatoire de la molécule j autour de la molécule i.
τ_{ij}	Paramètre d'interaction entre les constituants i et j du modèle NRTL.
Φ_i	Fraction du volume de constituant i.
Φ'_i	Fraction du volume modifiée du constituant i.
θ_i	Fraction de la surface de constituant i.
ψ_{ij}	Paramètre d'interaction entre les constituants i et j du modèle UNIQUAC.
ψ_{km}	Paramètre d'interaction entre les groupes m et k du modèle UNIFAC.
ψ_{ij}^\blacksquare	Paramètre d'interaction entre les constituants i et j du modèle ASOG.
v_{ki}	Nombre de groupes k dans le constituant i
v	Volume molaire (cm ³ /mole).
v_{ci}	Volume molaire critique (cm ³ /mole).
v_i^{0L}	Volume molaire du corps i, à saturation (cm ³ /mole).
\bar{v}_i	Volume molaire partiel du constituant i (cm ³ /mole).

ξ_{km}, ξ_{mk}	Caractéristique d'un pair de groupe m et un groupe k utilisée dans modèle ASOG.
φ_i	Coefficient de fugacité d'un constituant i.
ψ'	Paramètre d'interaction du modèle UNIFAC modifié.
$\lambda_{ij}, \lambda_{ji}$	L'énergie d'interaction dans l'équation de Wilson.
Γ_k	Coefficient d'activité du groupe k.
Γ_k^i	Coefficient d'activité du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules de type i.
Γ_m^{lc}	Coefficient d'activité résiduel des segments m.
$\Gamma_m^{lc,i}$	Coefficient d'activité résiduel des segments m contenant dans le constituant i
γ_i	Coefficient d'activité d'un constituant i.
η_i	La constante d'association d'O'Connell.
γ_m	Coefficient d'activité d'un groupe m.
Λ_{ij}	Paramètre d'interaction binaire de Wilson.
μ_i^I, μ_i^{II}	Potentiel chimique du constituant i dans la phase I et II respectivement.
γ^∞	Le coefficient d'activité à dilution infinie.
φ_i^s	Coefficient de la fugacité de la vapeur saturée du corps i.

Les indices

Cal	Calculé.
Exp	Expérimentale.
<i>i</i>	Constituant.
<i>ij</i>	Interaction entre i-j.
<i>ji</i>	Interaction entre j-i.
<i>nc</i>	Nombre de constituants.
<i>ng</i>	nombre de groupes dans la solution des groupes.
<i>l, m, m'</i>	Groupe.
<i>ci</i>	Critique- constituant i.
<i>ci</i>	Critique -constituant j.

c_{ij}	Critique- Interaction entre i-j.
ri	Réduite - constituant i.
rj	Réduite -constituant j.
rij	Réduite- Interaction entre ij.

Exposant

C	Combinatoire.
$E, COMB$	Excès, Combinatoire.
E, DIS	E, Dispersif.
$E, QUAC$	E, quasi- chimique.
E	Excès.
id	Idéal.
lc	Local composition.
R	Résiduel.

INTRODUCTION GENERALE

Cette introduction générale présente l'importance et les objectifs de cette étude ainsi que l'organisation de cette thèse.

Actuellement la conception et l'optimisation des procédés chimiques nécessitent la connaissance avec précision des propriétés d'équilibre des mélanges et ce sur de larges intervalles de température, de pressions et de compositions. Ces équilibres entre phases peuvent être mesurés par différentes méthodes. Cependant la grandeur de la plupart des systèmes industriels renfermant un grand nombre de composants fait qu'il est assez difficile d'avoir toutes les données expérimentales nécessaires pour une description précise de l'ensemble du système. En plus, quelle que soit la méthode utilisée, ces mesures restent laborieuses et assez coûteuses. Il est donc essentiel de disposer des modèles de calcul capables de prédire avec la plus grande précision possible les données d'équilibres entre phases.

Plusieurs méthodes de prédiction des équilibres entre phases sont rapportées dans la littérature, telles que van Laar, Margules, Wilson, UNIQUAC et NRTL qui est l'objet de ce présent travail et qui a l'avantage de donner de bonnes représentations des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide même pour les fortes déviations de l'idéalité [1]. Cependant les données concernant les paramètres d'interaction moléculaires sont souvent indisponibles d'où sa limitation majeure qui a motivé la proposition d'y introduire le concept de contribution de groupes, s'inspirant du développement réussi du modèle UNIFAC (basé sur des groupes) à partir de UNIQUAC (moléculaire) [2].

En effet pendant de nombreuses années les méthodes de contribution de groupes ont été utilisées pour prédire les propriétés des substances pures. Par exemple, Souders et Matthews [3] ont utilisé des méthodes de contribution de groupes pour la prédiction de la capacité thermique et des quantités de chaleur d'hydrocarbures à l'état idéal.

Au cours des 15 dernières années, les méthodes de contribution de groupe ont également été développées pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des mélanges, avec l'hypothèse de base de décrire les interactions entre les groupes constituants deux molécules. Elles s'appuient aussi sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé tandis que celui de groupements fonctionnels, qui peuvent être des atomes ou groupes d'atomes, est assez réduit.

Généralement une méthode de contribution de groupes a deux avantages : d'une part elle permet l'interpolation systématique et extrapolation de données d'équilibre liquide-liquide et liquide-vapeur pour plusieurs mélanges de nature chimique similaire et d'autre part elle offre une procédure raisonnable pour prédire les propriétés d'un grand nombre de molécules à partir d'un nombre relativement restreint de paramètres de groupes. Ceci a motivé la poursuite de travaux sur les méthodes de prédiction surtout des coefficients d'activité, tels qu'ASOG (Analytical Solution of Groups) et UNIFAC pour la détermination des compositions des deux phases en équilibre.

De par les avantages du concept de contribution des groupes, le présent travail concerne son introduction dans le modèle NRTL.

Par conséquent l'objectif de ce travail est l'élaboration d'une nouvelle approche dite « GC-NRTL » qui s'articule sur la même base théorique du modèle NRTL capable de prédire les équilibres entre phases. Pour cela 10 systèmes binaires liquide-liquide et 9 systèmes binaires liquide-vapeur ont été choisis et les

résultats obtenus ont été comparés à des données expérimentales rapportées de la littérature ou à ceux donnés par le modèle UNIFAC.

Le manuscrit sanctionnant ce travail comporte quatre chapitres qui sont comme suit:

Après cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt des modèles thermodynamiques prédictifs, le premier chapitre présente les modèles thermodynamiques, leur évolution et comparaison.

Le deuxième chapitre est consacré à la modélisation ou l'élaboration de la nouvelle approche prédictive « GC-NRTL ».

Le troisième chapitre présente la méthode d'optimisation « *Algorithme génétique* » utilisée dans le but d'optimiser les paramètres d'interaction entre groupes du nouveau modèle « GC- NRTL ».

Dans le quatrième chapitre tous les résultats obtenus en utilisant le modèle GC- NRTL à l'aide d'algorithme génétique sont présentés et discutés. Ce chapitre comporte quatre parties :

- ✓ la 1^{ère} partie : la nouvelle approche GC-NRTL est testée pour les équilibres liquide-liquide.
- ✓ la 2^{ème} partie : les résultats de la nouvelle approche sont comparés avec ceux de l'expérimentale pour les systèmes liquide- vapeur.
- ✓ la 3^{ème} partie : comparaison des résultats issus de GC-NRTL et UNIFAC.
- ✓ La 4^{ème} partie : une nouvelle approche du modèle UNIFAC est proposée.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Plusieurs applications industrielles font souvent face au problème d'équilibre entre phases concernant des systèmes de constituants binaires ou multiples. La modélisation de tels systèmes est inévitable car elle permet la prédiction des données d'équilibre nécessaires à la conception des procédés industriels et qui sont difficiles à mesurer expérimentalement et donc ne sont pas toujours disponibles et d'où la nécessité d'avoir des outils de thermodynamique assez fiables, rigoureux et robustes.

En effet la diversité des interactions moléculaires au sein d'un système induit un écart de l'idéalité dont il faut en tenir compte selon la nature, les conditions et la complexité des systèmes considérés, par le biais, généralement de modèles d'activité et aussi d'équations d'état particulièrement pour le cas des équilibres liquide- vapeur.

Le présent chapitre présente les différents modèles d'activité et équations d'état les plus utilisés pour la prédiction des données d'équilibre de phases.

I.2 Les équations d'état

Les équations volumétriques d'état sont utilisées pour le calcul des équilibres de phases liquide et vapeur et les propriétés thermo-physiques requises dans la conception des processus dans les industries du pétrole et du gaz et produits chimiques et ont connu un développement considérable ces dernières années [4]. D'une manière générale une équation d'état s'écrit sous la forme:

$$F(P, V, T, x) = 0 \quad (I. 1)$$

Dans ce qui suit quelques équations d'états sont décrites et ce dans l'ordre chronologique de leur apparition.

I.2.1 Equation d'état du gaz parfait et facteur de compressibilité

La première équation d'état reliant les propriétés PVT est la loi due à Boyle-Mariotte, connue sous le nom de loi des gaz parfaits [4-6] et qui est exprimée pour une mole de gaz, comme suit :

$$PV = RT \quad (I. 2)$$

Cette équation n'est adéquate qu'à faible pression d'où la nécessité d'apporter des modifications ou corrections pour représenter le comportement des gaz réels. En effet le premier amendement apporté pour étendre l'équation des gaz parfaits aux gaz réels est l'introduction d'un facteur correctif Z comme suit [4-

6]:

$$Z = f(T, P) = \frac{PV}{RT} \quad (I.3)$$

Z est le facteur de compressibilité, il représente la déviation du comportement d'un gaz réel par rapport à celui du gaz parfait et il dépend de la pression et de la température. Les mesures expérimentales montrent que lorsque la pression d'un gaz réel diminue, le facteur de compressibilité tend vers l'unité.

I.2.2 Equation d'état cubique (équation de type van der Waals)

En 1873, Johannes Diderik Van der Waals [7] exposa sa célèbre équation d'état dans sa thèse intitulé « la continuité des états liquides et gazeux ». Il proposa ainsi la première équation d'état fournissant une description quantitative des phases vapeur et liquide. Pour un corps pur, l'équation s'écrit :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a'}{V^2} \quad (I.4)$$

$$a' = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (I.4.a)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (I.4b)$$

L'équation d'état Van Der Waals, définie par les relations (I.4), (I.4a) et (I.4b) a donné naissance à de nombreuses autres équations englobées sous l'appellation « équations d'état cubiques ». La plupart de ces modifications consistent, en fait, en un *raffinement* de la partie attractive de l'équation d'état de Van Der Waals.

I.2.3 Equation de Redlich et Kwong (RK)

En 1949, Redlich et Kwong [8] ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de van der Waals et une dépendance de la température du paramètre a' . Cependant cette modification du terme d'attraction effectuée par Redlich et Kwong ne modifie pas le nombre de paramètres intervenant dans l'équation. Comme pour l'équation de van der Waals, les deux paramètres requis sont la température (T_c) et la pression (P_c) critiques d'un corps pur. Cette équation peut s'écrire comme suit:

$$P = \frac{RT}{V - b'} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b')} \quad (I.5)$$

Avec :

$$a(T) = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c \sqrt{Tr}} \quad , Tr = \frac{T}{T_c} \quad (I.5a)$$

$$b' = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (I. 5b)$$

Cette équation représente une amélioration sensible de celle de van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées. Elle fut considérée, du moins pour les corps purs, comme étant la meilleure jusqu'au début des années 1970. Le mérite des auteurs de cette équation fût de montrer la voie à suivre pour améliorer l'équation de van der Waals. Cependant, les pressions de vapeur des corps purs restent mal calculées et les résultats liés au calcul d'équilibre liquide vapeur de systèmes multi-constituants ne sont pas toujours satisfaisants [9].

I.2.4 Equation de Redlich et Kwong - Soave

Partant de ces constatations, Soave proposa en 1972 [10] une nouvelle modification de la fonction $a(T)$. Considérant que l'amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs entraînerait une amélioration dans le calcul des équilibres liquide-vapeur des mélanges, Soave s'attacha à déterminer une nouvelle fonction $a(T)$ tout en conservant le covolume. Ses travaux conduisirent à l'expression suivante :

$$a(T) = 0.42478 \frac{(RT_c)^2}{P_c} [1 + m (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (I. 6)$$

avec :

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (I. 6a)$$

Le paramètre m , introduit par Soave, est spécifique au constituant considéré puisqu'il dépend du facteur acentrique ω du corps pur introduit par Soave comme troisième paramètre avec T_c et P_c qui intervenaient dans l'équation d'état de van der Waals et dans celle originale de Redlich et Kwong. Depuis les travaux de Soave, l'utilisation des équations d'état à trois paramètres (T_c , P_c et ω) s'est généralisée tandis que celles à deux paramètres ne sont plus abordées que d'un point de vue académique.

La modification de Soave a entraîné une amélioration sensible au calcul de la pression de vapeur des corps purs mais ne conduit pas à une nette amélioration du calcul de la densité des phases liquides.

Depuis les travaux de Soave, les calculs d'équilibres liquide-vapeur à l'aide de cette équation (combinée à différentes règles de mélange) se sont généralisés. L'équation d'état dite Soave-Redlich-Kwong (SRK), définie par les relations (I.5) à (I.6), est encore actuellement l'une des équations d'état les plus utilisées.

I.2.5 L'équation de Peng Robinson (1976)

Partant du constat que malgré les nets progrès réalisés par l'équation d'état SRK, elle présente l'inconvénient d'un calcul peu satisfaisant de la densité des phases liquides d'où le développement par Peng et Robinson en 1976 [11] d'une nouvelle équation d'état désignée par l'abréviation PR76. Dans

cette équation, le terme attractif de l'équation d'état de van der Waals est une nouvelle fois modifié et la fonction $a(T)$ est dépendante du facteur acentrique similairement à l'approche de Soave. Elle est exprimée comme suit:

$$P = \frac{RT}{V - b''} - \frac{a(T)}{V \cdot (V + b'') + b'' \cdot (V - b'')} \quad (I.7)$$

Avec :

$$a(T) = 0.457235529 \frac{(RT_c)^2}{P_c} [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (I.7a)$$

$$b'' = 0.0777960739 \frac{RT_c}{P_c} \quad (I.7b)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (I.7c)$$

D'une manière générale, cette nouvelle équation d'état, sans être parfaite, conduit à un meilleur calcul des pressions de vapeur des corps purs que l'équation RKS, à un meilleur calcul de la densité en phase liquide et une meilleure représentation des équilibres liquide-vapeur pour de nombreux mélanges [9].

I.2.6 L'équation de Viriel

L'équation d'état de Viriel [12] est donnée comme suit :

$$\frac{PV}{RT} = (1 + B_1P + B_2P^2 + \dots) \quad (I.8)$$

La signification des paramètres B_1, B_2, \dots peut être obtenue de la physique statistique [13]. A basse pression cette équation se rapproche de celle du gaz parfait

I.3 Modèles de calcul du coefficient d'activité

Toutes les corrélations des modèles d'activité se basent sur la fonction d'énergie molaire d'excès de Gibbs d'un mélange réel. Elle est définie comme étant l'énergie en excès observée pour un mélange, au-delà de ce qu'elle serait si la solution se comportait idéalement, à la même température et pression [14,15] d'où:

$$g(T, P, x) = g^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (I.9)$$

Où la quantité de l'énergie libre d'excès est donnée comme suit :

$$g^E(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (I. 10)$$

Le coefficient d'activité est donné par la relation suivante :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial g^E}{\partial x_i}(T, P, x_i) \right)_{P, T, x_i} \quad (I. 11)$$

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. Ces modèles vont des plus anciens, tels que ceux de Margules et van Laar, aux plus récents tels que ceux d'UNIQUAC, UNIFAC, Wilson, NRTL, etc.

I.3.1 Modèles semi-prédictifs de calcul des coefficients d'activité

Les modèles semi-prédictifs nécessitent des données expérimentales.

I.3.1.1 Modèle de Van Laar

Le modèle de van Laar [16] est parmi les plus anciens et où l'expression de l'énergie libre d'excès de Gibbs du système binaire est donnée comme suit:

$$g^E = RT \frac{A_{12} A_{21} x_1 x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \quad (I. 12)$$

Avec :

A_{12}, A_{21} les paramètres de van Laar fonction de la température et obtenus à partir de données expérimentales.

Les coefficients d'activités peuvent être dérivés à partir de l'équation (I.11) pour aboutir aux expressions suivantes [14,15] :

$$\ln \gamma_1 = \frac{A_{12}}{\left[1 + \frac{A_{12} x_1}{A_{21} x_2} \right]^2} \quad (I. 12a)$$

Et :

$$\ln \gamma_2 = \frac{A_{21}}{\left[1 + \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1} \right]^2} \quad (I. 12b)$$

Les équations (I-12a) et (I-12b) déterminent la variation des coefficients d'activité en fonction de la composition et des paramètres de van Laar.

Les paramètres A_{12}, A_{21} peuvent être déterminés à dilution infinie, et dans ce cas ils sont fonction de la température uniquement et ne dépendent pas de la concentration, ce qui donne $\ln \gamma_1^\infty = A_{12}$ et $\ln \gamma_2^\infty = A_{21}$

L'équation de van Laar a certains avantages par rapport aux autres modèles d'activité car elle est facile à manipuler et peut représenter la miscibilité partielle des mélanges ainsi que l'équilibre à trois phases [14].

I.3.1.2 Modèle de Margules

L'équation de Margules [17] est aussi comme celle de van Laar, l'une des plus anciennes mais cependant l'expression de l'énergie libre d'excès est donnée par une relation empirique. Pour un système binaire, elle est basée sur l'expression de l'énergie libre d'excès suivante [14,15] :

$$\frac{g^E}{RT} = B \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (I.13)$$

Les coefficients d'activité obtenus à partir de cette équation sont donnés par :

$$\ln \gamma_1 = B \cdot x_2^2 \quad (I.13a)$$

$$\ln \gamma_2 = B \cdot x_1^2 \quad (I.13b)$$

Le paramètre B est calculé à dilution infinie par $\ln \gamma_{12}^\infty = \ln \gamma_{21}^\infty = B$

Cependant cette équation est applicable seulement pour les mélanges simples où les constituants sont similaires dans leurs natures chimiques et leurs tailles moléculaires. Elle a l'avantage d'avoir un seul paramètre à déterminer tout en donnant de bons résultats pour les systèmes binaires symétriques, particulièrement pour le calcul des équilibres de mélanges fortement non – idéaux [14-15].

L'énergie libre d'excès pour l'équation de Margules la plus développée est donnée comme suit :

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 [A'_{21} x_1 + A'_{12} x_2] \quad (I.14)$$

De la même façon et par dérivation les coefficients d'activité pour un système binaire sont:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A'_{12} + 2x_1 (A'_{21} - A'_{12})] \quad (I.14a)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [A'_{21} + 2x_2 (A'_{12} - A'_{21})] \quad (I.14b)$$

Les paramètres A'_{12} et A'_{21} sont calculés à dilution infinie avec $\ln \gamma_1^\infty = A'_{12}$ et $\ln \gamma_2^\infty = A'_{21}$

Les équations de van Laar et de Margules sont tout à fait comparables, mais la deuxième (Margules) est plus facile à manipuler mathématiquement et est quantitativement plus recommandée pour les systèmes symétriques, donnant de bons résultats pour les mélanges fortement non-idéaux.

Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires. Les modèles plus récents tels que ceux décrits ci-après (Wilson, NRTL, UNIQUAC) sont le plus souvent utilisés, plus précis et surtout s'adaptent aux mélanges à plusieurs constituants [15].

I.3.1.3 Modèle de Wilson

Le modèle semi-théorique de Wilson [18] est basé sur la notion de composition locale qui exprime le fait que, dans un liquide, à l'échelle moléculaire, la composition peut être différente de la composition moyenne de la solution. Chaque molécule interagit avec un environnement caractérisé par un certain degré d'ordre à courte portée (short range).

Le modèle de Wilson n'exige que deux paramètres ajustables pour un système binaire où l'énergie molaire d'excès de Gibbs est donnée par :

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n \ln \left[\sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} \cdot x_j \right] \quad (\text{I. 15})$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \cdot \exp \left[- \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] , i \neq j \quad (\text{I. 15a})$$

Avec

Dans le cas où $i = j \Rightarrow \lambda_{ij} = 1$.

La variation du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma_i = - \ln \left[\sum_{j=1}^{nc} x_j \Lambda_{ij} \right] - \sum_{k=1}^{nc} \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^N x_j \Lambda_{kj}} \quad (\text{I. 15b})$$

Les Λ_{ij} doivent être positifs avec $i \neq j$ et leur écart par rapport à l'unité fournit une indication sur la non-idéalité de la solution; lorsque $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = 1$, la solution est idéale si Λ_{ij} et Λ_{ji} sont plus grands que l'unité, la solution présente un écart positif par rapport à l'idéalité. Si Λ_{ij} et Λ_{ji} sont plus petits que l'unité, l'écart est négatif [14].

Pour un mélange binaire l'énergie libre d'excès est donnée par :

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \cdot \ln(x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}) - x_2 \cdot \ln(x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}) \quad (\text{I. 15c})$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$\ln \gamma_1 = - \ln(x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}) + x_2 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}} \right) \quad (\text{I.15d})$$

$$\ln \gamma_2 = - \ln(x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}) + x_1 \cdot \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \cdot \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \cdot \Lambda_{21}} \right) \quad (\text{I.15e})$$

Les paramètres de Wilson peuvent être calculés à dilution infinie comme suit:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad \text{Et} \quad \ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12}$$

Bien que l'équation de Wilson soit plus complexe et exige plus de temps que celles de van Laar et de Margules, elle peut représenter presque toutes les solutions liquides non-idéales d'une manière satisfaisante, à l'exception des électrolytes et des solutions ayant une miscibilité partielle [19].

L'équation de Wilson donne des résultats similaires à ceux obtenus par les équations de Margules et de van Laar pour les systèmes faiblement non-idéaux [20].

I.3.1.4 Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle a été développé par Renon et Prausnitz en 1968 [1] et a conduit à une équation capable de représenter les ELV, les ELL et les ELLV. Ils ont utilisé la théorie de Guggenheim et la théorie de deux-liquides de SCOTT [21] pour des considérations physiques sur la structure des mélanges liquides.

L'équation de NRTL est un prolongement de l'équation originale de Wilson, utilisant le même concept de "compositions locales", selon lequel les molécules, à l'échelle microscopique, s'organisent en "cellules" dans lesquelles les compositions locales diffèrent des compositions globales dans le mélange du fait des interactions à courte distance [14,22].

Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants.

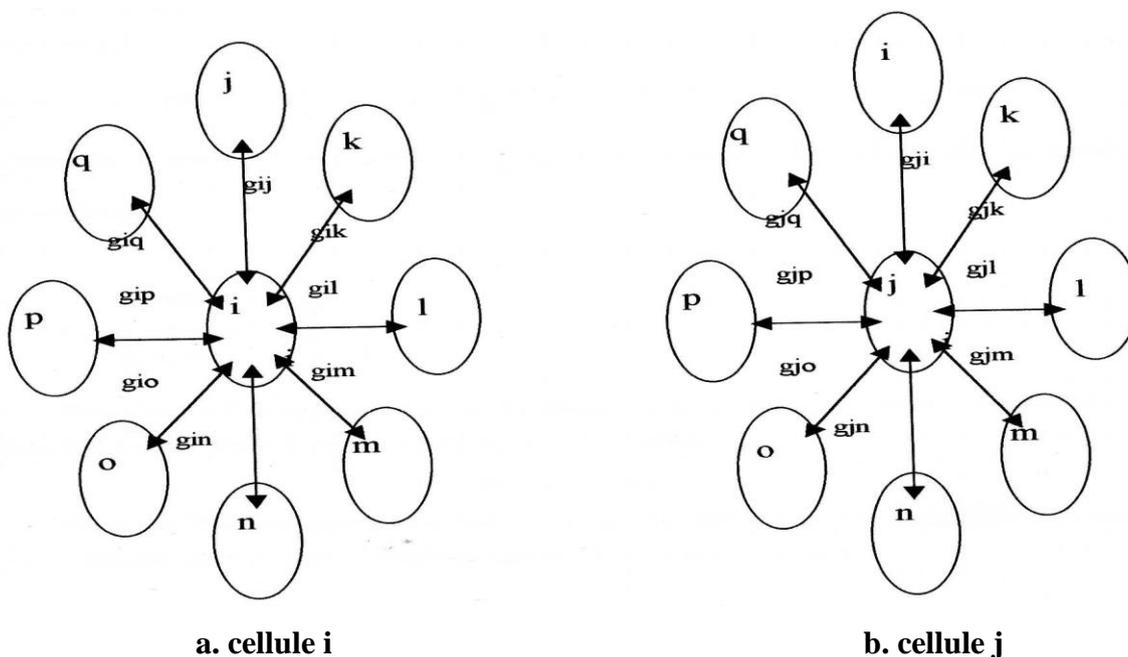


Figure I.1 : Cellules élémentaires d'un mélange à n constituants [22].

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules 1,2, ..., j, ..., k, ..., n autour de la molécule centrale i, il est supposé que les fractions molaires locales x_{ij} et x_{ji} (probabilité de trouver une molécule j ou i, première voisine d'une molécule i) sont liées par la relation :

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \quad (I. 16)$$

Avec : $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

D'où:

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (I. 17)$$

Pour une cellule i , $\sum_k X_{ki} = 1$, les valeurs des concentrations molaires locales sont donc déduites comme suit:

$$X_{ji} = \frac{x_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \cdot \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \quad (I. 18)$$

Donc les trois paramètres NRTL valables à la température T pour un couple i - j de la cellule apparaissent dans l'expression précédente sont donnés comme suit:

$$\alpha_{ji}, \quad C_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \quad \text{et} \quad C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

L'énergie libre molaire d'une cellule ayant i en son centre est la somme des énergies libres de chacun de ses couples i - j , d'où dans le mélange:

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} g_{ji} \quad (I. 19)$$

et dans le liquide pur : $g_{pur}^{(i)} = g_{ii}$

L'énergie libre molaire d'excès d'un mélange de nc constituant est la somme des nc variations d'énergie libre liées au transfert de x_i molécules du constituant i d'une cellule de liquide i pur à une cellule prise dans le mélange et ayant une molécule i en son centre :

$$g^E = \sum_i x_i \left(g^{(i)} - g_{pur}^{(i)} \right) \quad (I. 20)$$

Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaître les paramètres NRTL :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{\sum_{j=1}^{nc} x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{k=1}^{nc} G_{ki} x_k} \quad (I. 21)$$

Où :

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad \text{avec : } \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (I.21a)$$

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (I.21b)$$

Dans cette expression, on dispose trois paramètres ajustables du système binaire (i) - (j): $\tau_{ij}, \tau_{ji}, \alpha_{ij}$. En fait, une valeur $\alpha_{ij} = 0.2$ convient dans la plupart des cas et donc il peut être suffisant de se limiter à l'ajustement de τ_{ij} et τ_{ji} pour chaque système binaire.

Le calcul des coefficients d'activité à partir de l'équation NRTL ne présente aucune difficulté particulière, même s'il est un peu laborieux, et conduit à :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^{nc} (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^{nc} (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^{nc} \left[\frac{(x_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^{nc} (G_{ki} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{nc} (x_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^{nc} (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (I.22)$$

Les paramètres NRTL peuvent être calculés à dilution infinie pour un système binaire au moyen des relations suivantes :

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \cdot \exp(-\alpha_{12} \cdot \tau_{12})$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \cdot \exp(-\alpha_{21} \cdot \tau_{21})$$

I.3.1.5 Modèle UNIQUAC (Universal Quasi-chemical Activity Coefficient)

Proposé par Abrams et Prausnitz (1975) [23], Il est l'un des modèles les plus utilisés pour le calcul du coefficient d'activité et où le système est considéré comme étant un ensemble de molécules. Le modèle UNIQUAC est basé sur des théories réticulaires et il est plus sophistiqué, performant et s'applique aux systèmes contenant des molécules de tailles et formes très différentes. Chaque molécule est caractérisée par deux paramètres structuraux qui sont le nombre relatif de segments par molécule r (paramètre de volume), et la superficie relative de la molécule q (paramètre de surface). Des valeurs de ces paramètres ont été calculées par Abrams et Prausnitz pour un certain nombre d'espèce, tandis que pour d'autres composés, elles peuvent être estimées par la méthode de contribution de groupe [14,24].

Le modèle UNIQUAC comprend fondamentalement un terme combinatoire, essentiellement due aux différences de taille et de forme de molécules dans le mélange, et un terme résiduel qui dépend des propriétés des composants purs et aussi des paramètres d'interactions moléculaires. L'énergie libre d'excès est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + \frac{z}{2} \sum_{i=1}^{nc} q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) - \sum_{i=1}^{nc} q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^{nc} \theta_j \psi_{ji} \right) \quad (I.23)$$

Le coefficient d'activité est donné comme suit :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (I.24)$$

C et R dénotent les termes combinatoire et résiduel, respectivement.

Avec :

$$\ln \gamma_i^c = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^{nc} x_j l_j \quad (I. 25)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{nc} \theta_j \psi_{ji} \right) - \sum_{j=1}^{nc} \frac{\theta_j \psi_{ij}}{\sum_{k=1}^{nc} \theta_k \psi_{kj}} \right] \quad (I. 26)$$

Où :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (I. 27)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{i=1}^{nc} q_i x_i} \quad (I. 28)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{i=1}^{nc} r_i x_i} \quad (I. 29)$$

$$\psi_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (I. 30)$$

L'équation d'UNIQUAC peut être appliquée à un nombre assez large de mélanges impliquant l'eau, les alcools, les nitriles, les polymères, les amines, les esters, les cétones, les aldéhydes, les hydrocarbures simples halogénés. Il présente des avantages pour le calcul des systèmes liquide-liquide et s'est montré aussi performant que celui de Wilson pour les systèmes liquide-vapeur [14].

I.3.2 Modèles de prévision de calcul des coefficients d'activité

En l'absence de données expérimentales, il est nécessaire de recourir à un modèle prédictif pour estimer les coefficients d'activité tels que : ASOG (*Analytical solution of groups*) et UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficients*). Ces deux modèles ont une base commune en s'appuyant sur les hypothèses énoncées par Wilson et Deal [25] qui postulent que l'énergie de Gibbs molaire partielle d'excès d'un constituant i dans un mélange est égale à la somme de deux contributions: une contribution dite combinatoire correspondant aux différences de taille et de forme des constituants du mélange et l'autre résiduelle concernant les interactions entre groupes. Dans le terme résiduel, la notion de mélange de composés est donc supplantée par une notion de mélange de groupes [26].

Le modèle UNIFAC suit également le formalisme proposé par Wilson mais l'expression des termes combinatoire et résiduel ainsi que la définition des groupes diffèrent de celles de la méthode ASOG.

I.3.2.1 ASOG

La modèle ASOG « Analytical Solution Of Groups » est développé par Deal et Derr en 1959[25]. Pour ce modèle, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupes. Plusieurs auteurs ont apportés des modifications à ce modèle, parmi ces modifications celles de Kojima et Tochigi [27]. Le coefficient d'activité est donné par l'équation (I.24). En utilisant la théorie de Flory-Huggins modifié, la contribution combinatoire est donnée comme suit :

$$\ln \gamma_i^C = \ln R_i^* + 1 - R_i^* \quad (\text{I. 31})$$

Où :

$$R_i^* = \frac{\sum_{k=1}^{ng} v_{ki}}{\sum_{k=1}^{ng} \sum_{j=1}^C v_{kj} x_j} \quad (\text{I. 31a})$$

Pour le terme résiduel est donné comme suit :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} v_{ki} (\ln \Gamma_k - \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{I. 32})$$

Avec :

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{ng} x_m \psi_{mk} \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{x_l \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} x_m \psi_{ml}} \quad (\text{I. 32a})$$

$$\ln \Gamma_k^{(i)} = 1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{ng} x_{mi}^{(i)} \psi_{mk} \right) - \sum_{l=1}^{ng} \frac{x_{li}^{(i)} \psi_{kl}}{\sum_{m=1}^{ng} x_{mi}^{(i)} \psi_{ml}} \quad (\text{I. 32b})$$

Où :

$$x_m = \frac{\sum_{i=1}^{nc} x_i v_{mi}}{\sum_{i=1}^{nc} \sum_{m=1}^{ng} x_i v_{mi}} \quad (\text{I. 32c})$$

$$x_{mi}^{(i)} = \frac{v_{ki}}{\sum_{m=1}^{ng} v_{mi}} \quad (\text{I. 32d})$$

Les paramètres d'interaction entre chaque pairs de groupes (m,k) sont donnée comme suit :

$$\psi_{mk} = \exp \left(\zeta_{mk} + \frac{\zeta_{mk}}{T} \right) \quad (\text{I. 32e})$$

Les paramètres d'interaction de groupes dépendent de la température et sont obtenus par régression des données expérimentales d'équilibre liquide – vapeur [27].

I.3.2.2 UNIFAC (UNIQUAC Functional –group Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC, proposé par Fredenslund et al. (1975)[1] a découlé de la méthode UNIQUAC « Abrams et Prausnitz, (1975) »[23], dérivée de la théorie de Guggenheim (1952) [28] des mélanges liquides appropriée à l'établissement d'une corrélation de contribution de groupes où les variables indépendantes importantes sont les concentrations des groupements fonctionnels.

Comme toute méthode de contribution de groupes, le modèle UNIFAC s'appuie sur le fait que le nombre de composés chimiques est continuellement élevé tandis que celui de groupements fonctionnels est beaucoup plus réduit. Puisque la manière de découpage des molécules en groupement fonctionnels est la base de toutes les méthodes de contribution des groupes, il a été jugé nécessaire de la présenter dans la section suivante.

c- Groupements Fonctionnels :

Dans le cas du modèle UNIFAC, Fredenslund et al. (1975) [1] ont défini des groupes principaux tels que : Cl, C≡C, etc. qui sont associés à des sous-groupes, tels que « CH₃, CH₂, CH et C » qui à leur tour ont des paramètres structuraux (volume *R* et de surface *Q*) différents liés à leur géométrie, mais ont les mêmes paramètres d'interaction puisque chimiquement ils font partie de la même classe. Dans ce cas, la solution n'est plus considérée comme un mélange de molécules mais comme un mélange de groupements fonctionnels tels que CH₃, CH₂, ACH, etc. dont le choix est basé sur l'expérience.

À l'origine, le nombre des principaux groupes était de 18, mais a été régulièrement révisé et élargi par Fredenslund et al. (1977) [29], Skjold-Jorgensen et al. (1979) [30], Gmehling et al. (1982) [31], Macedo et al. (1983) [32], Tiegs et al. (1987) [33] et Hansen et al. (1991) [34].

b-Hiérarchisation des groupes

Benson et Buss [35] ont montré la possibilité d'établir un système hiérarchique en ce qui concerne les lois d'additivité permettant d'évaluer certaines propriétés moléculaires.

b.1 -Groupe d'ordre 0 « contribution atomique » :

Le découpage en groupes d'ordre 0 correspond à la prise en compte de chacun des atomes présents dans une molécule donnée. Ainsi, chaque atome constitue un groupe du composé étudié. Tout élément appartenant au tableau de Mendeleïev peut donc être un groupe d'ordre 0. La propriété recherchée concernant le composé étudié est ainsi considérée comme étant une somme de contributions atomiques.

b.2.- Groupe d'ordre 1 « contribution des liaisons entre atomes » :

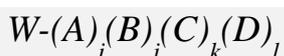
La molécule est, dans ce cas, découpée en différents éléments ne dépendant aucunement de leur environnement. En effet, si un même groupe est présent dans une molécule ou dans une autre, sa valeur de contribution reste identique quelque soit le groupe ou l'atome auquel il est lié. Par exemple, si dans

une molécule, le groupe « CH₃ » est lié au groupe « CH », sa contribution est la même que si ce groupe est lié au groupe « OH ». Les interactions à longue distance (long range) n'ont aucune influence dans ce cas [36].

b.3- Groupe d'ordre 2 « contribution des groupements fonctionnels »

Jalowka et Daubert [36] ainsi que Daubert et Bartakovits [37], ont employé une méthode de contribution de groupes d'un ordre supérieur, s'inspirant de la technique mise en œuvre par Benson [35] qui a introduit la notion de groupements fonctionnels.

Un groupe est constitué d'un atome central, et de l'ensemble des liaisons qu'il forme avec ses voisins. Un groupe peut s'écrire de la manière suivante :



Où « W » représente l'atome central auquel sont liés i atome(s) A, j atome(s) B, k atome(s) C et l atome(s) D. Par exemple si l'atome de carbone C est un atome central, il peut former plusieurs groupes.

c- Calcul du coefficient d'activité en utilisant le modèle UNIFAC :

Le modèle UNIFAC suppose que le coefficient d'activité est la somme de deux contributions ; une partie combinatoire et l'autre résiduelle (équation (I.24)).

c.1- Partie combinatoire :

La contribution combinatoire relative au coefficient d'activité est représentée par une équation analogue à celle du modèle UNIQUAC (équation (I.25)). Cependant, le volume et la surface moléculaires sont remplacés par les deux équations suivantes

$$r_i = \sum v_k^{(i)} \cdot R_k \quad (I.33)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} \cdot Q_k \quad (I.34)$$

c.2- Partie résiduelle :

La partie résiduelle γ_i^R (équation (I.26)) est remplacée par l'expression suivante:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{k=1}^{ng} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \Gamma_k^{(i)}) \quad (I.35)$$

Où

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (I.36)$$

Avec :

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n} \quad (\text{I. 36a})$$

$$x_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (v_n^{(j)} x_j)} \quad (\text{I. 36b})$$

$$\psi_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{T}\right) \quad (\text{I. 36c})$$

La même forme d'équation (I.36) est obtenue pour $\Gamma_k^{(i)}$ mais en considérant une solution référentielle contenant seulement des molécules de type i .

d- Les limites d'application du modèle UNIFAC :

La méthode UNIFAC est assez simple et prédictive, donnant une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Cependant elle présente quelques points faibles liés souvent aux hypothèses sur les quelles elle a été établie [38]. Ces limitations se résument à :

- Mauvaise représentation des coefficients d'activité à dilution infinie.
- Mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide.
- Mauvaise représentation des enthalpies de mélange.
- Le modèle UNIFAC ne peut être appliqué que si les paramètres structuraux, de surface et de volume R_k et Q_k et les paramètres d'interaction a_{mk} et a_{km} sont disponibles, ces derniers étant estimés à partir des données expérimentales d'équilibres liquide-vapeur.
- Le modèle UNIFAC suppose que l'accessibilité à une interaction d'un groupement fonctionnel est déterminée par son paramètre de surface Q qui est indépendant de la taille, le nombre, et la nature des autres groupes fonctionnels dans la même molécule. Cette supposition n'est pas valide pour les polymères, parce que certains de leurs groupes sont partiellement masqués par d'autres appartenant à la chaîne.

I.3.2.3 Le modèle UNIFAC modifié (Dortmund)

Les limites d'utilisation du modèle UNIFAC, évoquées précédemment, ont généré un certain nombre d'études sur le modèle lui-même. En effet, différents auteurs Skjold-Jorgensen et al (1979) [30], Larsen et al (1987) [38] et Weidlich et Gmehling (1987) [39] ont apportés des améliorations au modèle.

Cette partie présente uniquement les modifications apportées par Weidlich et Gmehling (1987) qui ont modifié les deux termes combinatoire et résiduel, donnant lieu au modèle « UNIFAC Dortmund ».

a-Terme combinatoire

La nouvelle expression permet d'améliorer les prévisions des coefficients d'activité a dilution infinie « γ^∞ » pour des systèmes contenant des molécules de tailles très différentes. Un exposant « $\frac{3}{4}$ » a été introduit dans le terme de Flory-Huggins :

$$n \gamma_i^C = 1 - \frac{\Phi'_i}{x_i} + \ln \frac{\Phi'_i}{x_i} - \frac{z}{2} \cdot q_i \left(1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} + \ln \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \quad (\text{I. 37})$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (\text{I. 37a})$$

La fraction du volume modifiée est donnée comme suit :

$$\Phi'_i = \frac{r_i^{3/4} x_i}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (\text{I. 37b})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (\text{I. 37c})$$

Les paramètres structuraux, r_i et q_i , sont calculés en utilisant les mêmes équations du modèle UNIFAC (équations(I.33) et (I.34)).

b-Terme résiduel

L'expression du terme résiduel est donnée par la même expression que celle utilisée dans UNIFAC original :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{I. 38})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \cdot \psi'_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \cdot \psi'_{km}}{\sum_n \theta_n \cdot \psi'_{nm}} \right] \quad (\text{I. 39})$$

Les paramètres d'interaction : ψ'_{mk} et ψ'_{km} s'expriment en fonction de la température par la relation suivante :

$$\psi'_{mk} = \exp \left(- \frac{a_{mk} + b_{mk}T + c_{mk}T^2}{T} \right) \quad (\text{I. 40})$$

Les groupements fonctionnels sont les mêmes que ceux utilisés dans le modèle UNIFAC original. Les paramètres d'interaction ont été obtenus pour 20 groupements principaux par Weidlich et al (1987) [39] tandis que Gmehling et al. ont étendu ce nombre à 45 (1993) [40] puis à 64 (2000).

I.3.2.4 Modèle DISQUAC

Le modèle DISQUAC est un modèle purement physique où son origine remonte au modèle de contribution de groupes mis au point et développé par Kehiaian et al (1978, 1985) [41,42].

Ce modèle a été élaboré à partir de la théorie du réseau rigide de Guggenheim (1952) pour les mélanges liquides [28]. Ses principales caractéristiques sont: les équations générales qui sont pratiquement les mêmes que celles utilisées dans la théorie quasi-chimique de Barker (1952, 1954) [43,44], mais Kehiaian et al. (1978)[41] ont fait intervenir la notion d'interaction entre groupements fonctionnels par l'intermédiaire de surfaces de contact et non par des points de contact comme dans le modèle de Barker. Le modèle DISQUAC a été généralisé par Kehiaian (1985) [42] avec l'énergie configurationnelle U s'écrivant alors comme la somme de deux termes, un dispersif U^{DIS} (qui prend en compte les interactions du type dispersif) et l'autre quasi-chimique U^{QUAC} (qui prend en compte les interactions de type polaire). La fonction de partition est factorisée en deux termes, de sorte que les fonctions d'excès sont calculées comme la somme de deux contributions : un terme dispersif (*DIS*) qui représente la contribution due aux forces dispersives, et l'autre quasi-chimique (*QUAC*) qui résulte de l'anisotropie du champ de forces que créent les molécules de la solution; dans le cas de G^E , l'énergie libre combinatoire est représentée par l'équation de Flory-Huggins. Les paramètres d'interaction sont supposés être dépendants de la structure moléculaire.

$$G^E = G^{E,COMB} + G^{E,DIS} + G^{E,QUAC} \quad (I.41)$$

I.3.2.5 Le modèle NRTL- SAC

Le modèle NRTL-SAC (Non andom Two Liquid Segment Activity) proposé récemment par Chen et Song (2004) [45] fournit une moyenne thermodynamique simple pour la prédiction de la solubilité du médicament dans les solvants purs. Chen et Crafts (2006) [46] ont démontré encore les prévisions robustes de NRTL-SAC pour la solubilité des médicaments dans les solvants mixte.

Les coefficients d'activité utilisés pour la prédiction de la solubilité des médicaments peuvent être calculés à l'aide du modèle semi- empirique NRTL- SAC comme suit :

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^C) + \ln(\gamma_i^R) \quad (I.42)$$

Comme le modèle UNIFAC, la partie combinatoire γ_i^C est calculée en utilisant l'équation de Flory- Huggins . Néanmoins, la partie résiduelle γ_i^R est calculée avec l'idée de contribution des interactions de composition locale (lc). Le coefficient d'activité γ_i^{lc} du modèle NRTL développé par Chen en 1993[47] pour les polymères peut être calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\ln(\gamma_i^R) = \ln(\gamma_i^{lc}) = \sum_m r_{mi} [\ln \Gamma_m^{lc} - \ln \Gamma_m^{lc,i}] \quad (I.43)$$

Avec :

$$\ln \Gamma_m^{lc} = \frac{\sum_j x_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k x_k G_{km}} + \sum_{m'} \frac{x_{m'} G_{mm'}}{\sum_K x_k G_{km'}} \left[\tau_{mm'} - \frac{\sum_j x_j G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_k x_k G_{km'}} \right] \quad (I. 44)$$

$$\ln \Gamma_m^{lc,i} = \frac{\sum_j x_{j,i} G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k x_{k,i} G_{km}} + \sum_{m'} \frac{x_{m',i} G_{mm'}}{\sum_K x_{k,i} G_{km'}} \left[\tau_{mm'} - \frac{\sum_j x_{j,i} G_{jm'} \tau_{jm'}}{\sum_k x_{k,i} G_{km'}} \right] \quad (I. 45)$$

Ou:

$$x_j = \frac{\sum_i x_i r_{j,i}}{\sum_i \sum_l x_i r_{l,i}} \quad (I. 46)$$

$$x_{j,i} = \frac{r_{j,i}}{\sum_l r_{l,i}} \quad (I. 47)$$

I.4 Comparaison entre différents modèles

Le concept de la composition locale a donné lieu à plusieurs modèles efficaces qui sont encore assez utilisés aujourd'hui pour la reproduction ou la prédiction des données d'équilibre entre phases (Equations de Wilson, NRTL et UNIQUAC). En tenant compte de l'importance de ces modèles, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la compréhension d'utilisation de la composition locale par Wilson et ses équations (McDermott et Ashton 1977, Maurer et Prausnitz 1978, Mollerup 1981, Kemény et Rasmussen 1981, Hoheisel et Kohler 1984, Mansouri 1985, Góral 1995 [48-52]).

Compte tenu de son fondement théorique assez solide l'UNIQUAC est souvent considéré comme plus précis que Wilson ou NRTL (Lafyatis , et al., 1989[53], Malanowski et Anderko 1992 [54]) pour un grand nombre de systèmes.

Comme le modèle NRTL, UNIQUAC peut donner des bons résultats pour LLE. Néanmoins, il ne nécessite que deux paramètres ajustables pour un système binaire au lieu de trois pour le modèle NRTL. Cependant, l'équation UNIQUAC est plus compliquée et il a été montré qu'elle est moins précise que NRTL. Probablement que son importance provient de son utilisation dans les méthodes de contribution de groupes tel que UNIFAC. Les deux méthodes ASOG et UNIFAC ont été amplement testées dans la littérature, mais beaucoup d'efforts ont été consacrés au modèle UNIFAC et à ses modifications.

Pour une meilleure prédiction des équilibres entre phases, un choix judicieux doit souvent être fait en tenant compte des avantages et inconvénients de chaque modèle. Si le choix est entre NRTL et UNIQUAC, la préférence dans ce cas est généralement donnée au modèle NRTL à cause de sa grande flexibilité [55,56]. Cependant, les deux modèles ont besoin des données expérimentales qui sont souvent

indisponibles pour un grand nombre de systèmes et d'où la nécessité d'utilisation d'un modèle de contribution de groupes (UNIFAC, UNIFAC modifié).

Les limites d'application du modèle UNIFAC, la base théorique compliquée d'UNIQUAC et la flexibilité et la précision du modèle NRTL ont donné naissance à l'idée d'introduire le concept de contribution de groupes dans le modèle NRTL, ce qui est l'objet de ce travail.

CHAPITRE II

LA NOUVELLE APPROCHE DU MODELE NRTL «GC- NRTL»

II.1 Introduction

La mesure expérimentale des équilibres de phases n'est pas facile. Par conséquent la modélisation des équilibres est inévitable et même indispensable pour le calcul de systèmes dont les procédés font intervenir particulièrement des techniques séparatives qui mettent généralement en jeu différentes phases. Elle permet aussi une bonne compréhension et analyse des systèmes à base de représentation des données d'équilibre, réduisant ainsi le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour aboutir à un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique assez rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions données, ainsi que de leur complexité.

Le comportement non-idéal de mélanges liquides peut être représenté au niveau thermodynamique par les coefficients d'activité dont la connaissance permet la prévision des diagrammes de phases, de la solubilité, des enthalpies de mélange, etc.

Les modèles disponibles étant imparfaits, il est illusoire d'espérer qu'ils puissent reproduire le comportement de tous les systèmes. Il sera donc nécessaire d'accepter que certains paramètres soient moins bien reproduits que d'autres, ce qui explique le grand nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature, ayant pour objectif le développement de nouvelles méthodes plus précises et faciles à manipuler qui permettent la prédiction des équilibres entre phases.

Ce travail entre dans le cadre de recherche relatif à la modélisation des équilibres liquide-liquide et liquide- vapeur dans la perspective d'introduire le concept de contribution de groupes dans l'équation NRTL qui est de nature moléculaire, aboutissant à l'élaboration d'une nouvelle approche du modèle GC-NRTL (Group Contribution Non Random Two Liquid).

Avant d'entamer la modélisation, il a été jugé nécessaire que la première section de ce chapitre soit consacrée aux équilibres thermodynamiques (liquide- liquide et liquide- vapeur).

II.2 Equilibres thermodynamiques

II.2.1. Equilibre liquide- liquide

La connaissance et la maîtrise du calcul des équilibres de phases sont primordiales pour les procédés industriels qui mettent en jeu un contact entre deux ou plusieurs phases. Avant d'atteindre l'état d'équilibre, un transfert de matière a lieu entre les phases en contact, jusqu'à ce qu'il y'ait égalité des

potentiels chimiques des espèces présentes dans la solution. Donc l'état d'équilibre est caractérisé par une pression, température et composition uniformes dans toutes les phases du système.

II.2.1.1 Condition d'équilibre liquide-liquide

Une interprétation de l'équilibre de phases liquide-liquide, peut être donnée à l'aide de la variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition dont le calcul se fait selon le critère d'iso-activité [15]. Ce dernier est directement lié à la forme de la courbe représentant l'énergie libre du mélange en fonction de la composition, et particulièrement sa convexité, comme sera montré par les figures (II.1 et II.2).

Les conditions thermodynamiques de l'équilibre liquide-liquide à plusieurs constituants ne peuvent pas être interprétées graphiquement aussi simplement que pour les systèmes binaires, mais les critères de l'équilibre sont identiques où le critère nécessaire est suffisant de l'équilibre est que l'énergie libre de mélange g^m pour le système soit minimum.

Un critère nécessaire mais non suffisant est que l'activité pour chaque constituant doit être la même dans les phases en présence.

Considérant un système de nc constituant constitué de deux phases en équilibre, l'énergie libre d'excès du système en fonction de la pression, la température et les compositions est donnée par l'expression suivante :

$$d(nG)^I = (nV)^I . dp - (nS)^I dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^I dn_i^I \quad (II.1)$$

$$d(nG)^{II} = (nV)^{II} . dp - (nS)^{II} dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (II.2)$$

La variation totale de l'énergie libre du système est donnée par la somme de ces deux dernières équations :

$$d(nG) = d(nG)^I + d(nG)^{II} \quad (II.3)$$

Donc :

$$d(nG) = (nV) . dp - (nS) dT + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (II.4)$$

Le critère nécessaire et suffisant de l'équilibre est que l'énergie libre de Gibbs soit minimum, donc :

$$d(nG)_{P,T=0}$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^{nc} \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0 \quad (II.5)$$

Et d'après le bilan matière : $dn_i^I = -dn_i^{II}$

Donc :

$$\sum_{i=1}^{nc} (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I = 0 \quad (\text{II. 6})$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad \text{pour } i=1,2,\dots,nc \quad (\text{II. 7})$$

Pour le deuxième critère nécessaire mais non suffisant on peut écrire : $a_i^{(I)} = a_i^{(II)}$

II.2.1.2 Conditions de séparation de phases et calcul de l'équilibre liquide-liquide

L'énergie libre de Gibbs due à la formation d'une mole de mélange à partir de nc constituants purs à une température et pression donnée est la suivante [4]:

$$g^m = \sum_{i=1}^{nc} RT x_i \ln x_i \gamma_i \quad (\text{II. 8})$$

La relation précédente peut être exprimée comme la somme d'une contribution idéale et d'une contribution d'excès :

$$g^m = RT \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln x_i + RT \sum_i^{nc} x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II. 9})$$

Avec :

$$g^{id} = RT \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln x_i \quad (\text{II. 10})$$

$$g^E = RT \sum_{i=1}^{nc} x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II. 11})$$

La représentation de l'énergie libre de mélange g^m en fonction de la composition pour un système qui a un comportement idéal revient à représenter la partie idéale de g^m qui est g^{id} , du fait que la partie d'excès représentant l'écart par rapport à l'idéalité g^E est nulle pour ce genre de mélange, comme il est montré sur la figure(II.1) :

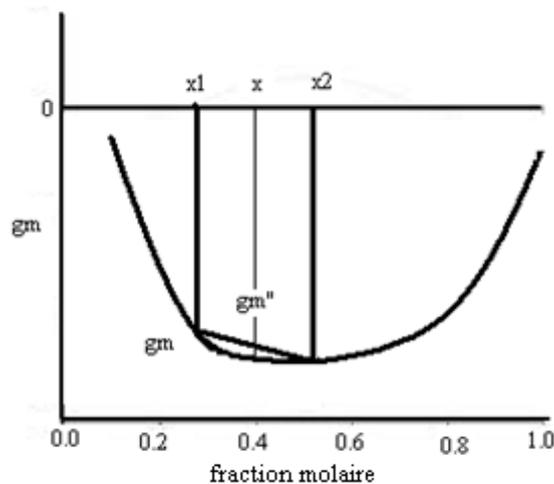


Figure II.1 : Représentation de g^m pour un mélange idéal.

Pour un domaine de variation de x entre x_1 et x_2 , on remarque que la courbe située dans ce domaine représente une concavité le long de ce dernier et mathématiquement la dérivée seconde de

l'énergie libre de mélange $g^{m''} > 0$ est toujours positive, c'est-à-dire que $g^{m''} > g^m$ et que l'énergie minimale correspond à l'état de mélange à une seule phase, et la séparation de phase n'est pas possible.

-Il est de même pour les systèmes possédants un comportement modérément non-idéal où l'influence de la non-idéalité modérée, résidente dans le terme g^E va seulement modifier la forme de la concavité de l'énergie libre de mélange g^m , mais ne donne pas le changement du signe de la dérivée seconde.

-Pour les systèmes fortement non-idéaux, l'allure de la courbe représentant g^m en fonction de la fraction molaire x , est représentée sur la figure(II.2) :

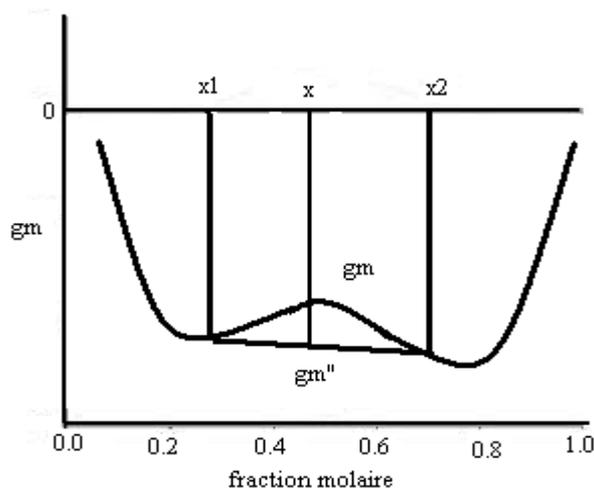


Figure II.2 : Représentation de g^m pour un mélange non-idéal.

La courbe montre une partie convexe dans le domaine x_1 et x_2 , où la valeur de la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange $g^{m''}$ à x , est inférieure à celle de g^m , donc la séparation de phase est possible dans ce domaine parce que l'état de mélange à deux phases est nettement plus stable que celui à une seule phase.

Hors domaine x_1 et x_2 , la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange est toujours positive, donc le système dans ce domaine est composé d'une seule phase.

II.2.2 Equilibre liquide- vapeur

Il existe principalement deux types d'approches pour modéliser les équilibres entre phases liquide-vapeur, *l'approche symétrique* dite ϕ - ϕ et *l'approche dissymétrique* dite γ - ϕ . L'une ou l'autre de ces deux approches peuvent être choisies selon, la nature des constituants présents, ainsi que les conditions de pression et de température. Pour les hautes pressions et au voisinage des points critiques, l'approche ϕ - ϕ donne de meilleurs résultats. Aux basses pressions et pour des solutions fortement non idéales, l'approche γ - ϕ est généralement, mieux adaptée [6].

II.2.2.1 L'approche symétrique

L'approche symétrique utilise une équation d'état pour chacune des phases du système. L'équilibre entre les phases liquide et vapeur se traduit par:

$$y_i \cdot \varphi_i^V(T, P, y_i) \cdot P = x_i \varphi_i^L(T, P, x_i) \cdot P \quad (\text{II. 12})$$

Il revient donc à calculer les coefficients de fugacité en phase vapeur et liquide à partir d'une équation d'état.

II.2.2.2 L'approche dissymétrique

Cette approche utilise une équation d'état pour la phase vapeur et un modèle de coefficient d'activité pour la phase liquide. L'équation de l'équilibre s'écrit donc:

$$f_i^V = f_i^L \quad (\text{II. 13})$$

II.2.2.3 Fugacité en phase vapeur

La fugacité en phase vapeur f_i^V est liée au coefficient de fugacité φ_i par la relation suivante[22] :

$$\varphi_i^V(T, P, y_i) = \frac{f_i^V(T, P, y_i)}{Py_i} \quad (\text{II. 14})$$

La thermodynamique classique fournit l'expression suivante pour le calcul du coefficient de fugacité.

$$\ln \varphi_i^V = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{II. 15})$$

Le volume molaire partiel \bar{v}_i du constituant i est obtenu par différentiation de l'équation d'état du mélange gazeux qui est de la forme :

$$V = V(T, P, N_i)$$

où V désigne le volume occupé à la température T et la pression P par N_1 molécules 1 ... N_i molécules i ... N_n molécules n :

$$\bar{v}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j \neq i} \quad (\text{II. 16})$$

Le calcul du coefficient de fugacité nécessite le choix d'une équation d'état. L'équation d'état choisie dans ce travail est l'équation du Viriel écrite sous forme de série en fonction de la pression et limitée aux deux premiers termes [22] :

$$PV = RT + B^M P \quad (\text{II. 17})$$

Avec :

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (\text{II. 18})$$

Où :

$$B_{ij} = B_{ji} \quad (\text{II. 19})$$

L'expression du coefficient de fugacité est obtenue par substitution des équations (II.17) et (II.18) dans les équations (II.15) puis (II.16).

$$\ln \varphi_i^V = \left(2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B^M \right) \frac{P}{RT} \quad (\text{II. 20})$$

La corrélation utilisée pour le calcul des B_{ij} est due à J. P. O'Connell et J. M. Prausnitz (1967)[57]. Pour les gaz purs non polaires [22], le coefficient B_{ii} d'un corps non polaire i est donné par :

$$B_{ii} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} f^{(NP)}(T_{ri}, \omega_i) \quad (\text{II. 21})$$

Avec:

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (\text{II. 21a})$$

$$f^{(NP)}(T_{ri}, \omega_i) = 0.1445 - \frac{0.330}{T_{ri}} - \frac{0.1385}{T_{ri}^2} - \frac{0.0121}{T_{ri}^3} + \omega_i \left(0.073 + \frac{0.46}{T_{ri}} - \frac{0.50}{T_{ri}^2} - \frac{0.097}{T_{ri}^3} - \frac{0.0073}{T_{RI}^8} \right) \quad (\text{II. 21b})$$

Pour les gaz purs polaires, le coefficient B_{ii} est donnée par :

$$B_{ii} = \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} [f^{(NP)}(T_{ri}, \omega_i^H) + f^{(\mu)}(T_{ri}, \mu_{ri}) + f^{(AS)}(T_{ri}, \eta_i)] \quad (\text{II. 22})$$

Avec si: $\mu_{ri} \geq 4$

$$f^{(\mu)}(T_{ri}, \mu_{ri}) = -5,237220 + 5,665807 \ln \mu_{ri} - 2,133816 (\ln \mu_{ri})^2 + 0,2525373 (\ln \mu_{ri})^3 + \frac{1}{T_{ri}} [5,769770 - 6,181427 \ln \mu_{ri} + 2,283270 (\ln \mu_{ri})^2 - 0,2649074 (\ln \mu_{ri})^3] \quad (\text{II. 22a})$$

$$f^{(AS)}(T_{ri}, \eta_i) = -\eta_i \exp[6,6(0,7 - T_{ri})] \quad (\text{II. 22b})$$

Et si : $\mu_{ri} < 4$

$$f^{(\mu)}(\mu_{ri}, T_{ri}) = f^{(AS)}(T_{ri}, \eta_i) = 0$$

ω_i^H est le facteur acentrique de l'homomorphe du corps i , c'est-à-dire d'un hydrocarbure ayant approximativement la même taille et la même forme que la molécule polaire.

Le moment dipolaire réduit est donné comme suit :

$$\mu_{ri} = \frac{10^5 \mu_i^2 P_{ci}}{T_{ci}^2} \quad (\text{II. 23})$$

Les contributions dues au moment dipolaire et à la constante d'association sont négligées pour $Tr > 0.95$, car elles sont alors très faibles.

Pour les coefficients B_{ij} on utilise les mêmes équations de corrélation en remplaçant la pression critique P_{ci} par P_{cij} , la température critique T_{ci} par T_{cij} , le facteur acentrique ω_{ci} par ω_{cij} , μ_{ci} par μ_{cij} et η_{ci} par η_{cij} . Les nouvelles constantes sont données par les règles de mélange suivantes :

$$T_{cij} = (T_{ci} \cdot T_{cj})^{1/2} \quad (\text{II. 24})$$

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (\text{II. 25})$$

$$P_{cij} = 4T_{cij} \left(\frac{P_{ci} v_{ci}}{T_{ci}} + \frac{P_{cj} v_{cj}}{T_{cj}} \right) / \left(v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3} \right)^3 \quad (\text{II. 26})$$

$$\mu_{rij} = \frac{10^5 \mu_i \mu_j P_{cij}}{T_{cij}^2} \quad (\text{II. 27})$$

$$\eta_{ij} = \frac{\eta_i + \eta_j}{2} \quad (\text{II. 28})$$

Si l'une des substances, i , est polaire et l'autre, j , ne l'est pas, la formule (II.21) est appliquée avec :

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i^H + \omega_j}{2} \quad (\text{II. 29})$$

Si les deux sont polaires, il faut utiliser l'équation (II.22) avec :

$$\omega_{ij}^H = \frac{\omega_i^H + \omega_j^H}{2} \quad (\text{II. 30})$$

L'effet de prendre en compte la non-idéalité de la phase vapeur conduit à des coefficients de fugacité généralement inférieurs à l'unité de 5 à 10 % même pour de faibles pressions de l'ordre d'une atmosphère [22].

II.2.2.4 Fugacité en phase liquide

Le calcul des fugacités en phase liquide nécessite la connaissance des coefficients d'activité qui sont définis comme étant le rapport de la fugacité du constituant i dans le mélange sur le produit de la fraction molaire x_i du constituant i dans le mélange par sa fugacité de référence dans un état standard bien défini.

$$\gamma_i(T, x_i) = \frac{f_i^{L*}(T, x_i)}{x_i f_i^{0L*}(T)} \quad (\text{II. 31})$$

Pour obtenir des coefficients d'activité indépendants de la pression, la pression de l'état standard est choisie comme fixe, par exemple égale à zéro [22] pour ensuite ramener la fugacité du constituant i dans le mélange liquide à la pression nulle au moyen de la relation de thermodynamique classique :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*} \exp \left(\int_0^P \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dP \right) \quad (\text{II. 32})$$

Pour calculer le terme correctif de pression, l'équation d'état du mélange liquide utilise l'expression suivante :

$$V = \sum_i N_i v_i^{0L}(T) \quad (\text{II. 33})$$

En appliquant l'équation d'état (II.33), l'équation (II.32) devient :

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^{L*}(T, x_i) \exp\left(\frac{v_i^{0L} P}{RT}\right) \quad (\text{II. 34})$$

f_i^{0L*} est obtenu en appliquant les relations (II.13), (II.14) et (II.34) à l'équilibre liquide-vapeur du corps i à la température T :

$$f_i^{0L*} = P_i^S \varphi_i^S(T, P_i^S) \cdot \exp\left(\frac{v_i^{0L} P_i^S}{RT}\right) \quad (\text{II. 35})$$

Le coefficient de fugacité de la vapeur saturée du corps i est donné par l'expression suivante :

$$\ln \varphi_i^S = \frac{P_i^S B_{ii}}{RT} \quad (\text{II. 36})$$

Finalement le coefficient d'activité est exprimé comme suit:

$$\gamma_i = \frac{f_i^L}{x_i P_i^S \exp\left(\frac{B_{ii} P_i^S + v_i^{0L} (P - P_i^S)}{RT}\right)} \quad (\text{II. 37})$$

II.3 Modélisation : Introduction du concept de contribution de groupes dans le modèle NRTL

II.3.1 Principe de base

L'ensemble des méthodes prédictives permettant d'évaluer une propriété quelconque en sommant des contributions relatives à des fragments de molécules, est rassemblé sous le terme de « *méthodes de contribution de groupes* ».

En 1932, Parks et Huffmann [58] ont démontré que certaines fonctions thermodynamiques de composés organiques pouvaient être raisonnablement calculées à partir de paramètres liés aux structures moléculaires.

Dans ces méthodes l'idée de base est que les milliers des composés existants, sont formés d'un nombre de groupes fonctionnels beaucoup plus réduit. Par conséquent en assumant qu'une propriété physique du fluide est la somme des contributions apportées par les différents groupes fonctionnels de la molécule, permet d'établir des corrélations afin de calculer les propriétés d'un grand nombre de fluides en fonction d'un certain nombre de paramètres qui caractérisent les contributions de chaque groupe.

Cette supposition est valide seulement quand l'influence d'un groupe dans une molécule n'est pas affectée par la nature des autres groupes dans cette même molécule. A titre d'exemple la contribution d'un groupe carbonyle « C=O » dans la molécule acétone n'est pas la même que celle dans un acide organique (l'acide acétique par exemple).

D'autre part, la précision de la corrélation ne s'améliore qu'avec la distinction entre la position des groupes. Par exemple pour les alcools aliphatiques, initialement il n'y a aucune distinction entre la position primaire ou secondaire d'un groupe hydroxyle, mais une nette amélioration des résultats pourrait être obtenue en tenant compte de la position réelle du groupement « OH ».

Généralement, la construction d'une méthode de contributions de groupes démarre souvent des groupes présents dans les hydrocarbures saturés puis s'étend par l'ajout de liaisons, de cycles et d'atomes. Si les premières méthodes postulaient que les groupes peuvent être traités indépendamment de leur arrangement et de leurs voisins, il fut rapidement évident que des corrections étaient nécessaires pour améliorer les capacités prédictives des méthodes. C'est ainsi que les contributions de groupes couramment utilisées actuellement comprennent des corrections dues à la présence de groupes spécifiques (existence de plusieurs cycles dans la molécule par exemple) et tiennent compte des effets de conformation et des effets de proximité [59].

Ces corrections entraînent une complication de l'utilisation des méthodes au point qu'il peut devenir difficile d'effectuer le découpage en groupes d'une molécule, en particulier si elle est « hétérogène » (présence de groupes appartenant à différentes classes de composés).

Il semble aussi évident que plus le nombre de groupes définis par une méthode est élevé, plus elle est fiable. Mais l'augmentation du nombre des groupes (notamment pour tenir compte des effets de proximité) peut entraîner un retour du modèle vers le « groupe ultime » : la molécule elle-même, faisant ainsi perdre l'avantage de l'utilisation d'une méthode de contributions de groupes. Il faut donc que le nombre de groupes distincts reste relativement faible mais pas au point de négliger des effets significatifs de la structure moléculaire sur les propriétés physiques.

II.3.2 Le modèle GC-NRTL (Group Contribution Non Random Two Liquids)

Le découpage des molécules en groupements fonctionnels est la base de la nouvelle approche du modèle NRTL (GC-NRTL). Par exemple, pour une solution binaire d'Ethanol et n-hexane, les groupes contribuant dans la molécule d'éthanol sont : 1 CH₃ et 1 CH₂ et 1 OH et dans la deuxième molécule n-hexane sont : 2 CH₃ plus 4 CH₂.

La nouvelle approche NRTL est un prolongement de l'équation originale de NRTL, elle utilise le même concept de "compositions locales". Néanmoins, pour cette nouvelle approche la solution des molécules devient une solution des groupes après découpage en groupements fonctionnels et ce sont ces groupes qui vont s'organiser en "cellules" à l'échelle microscopique figure(II.3).

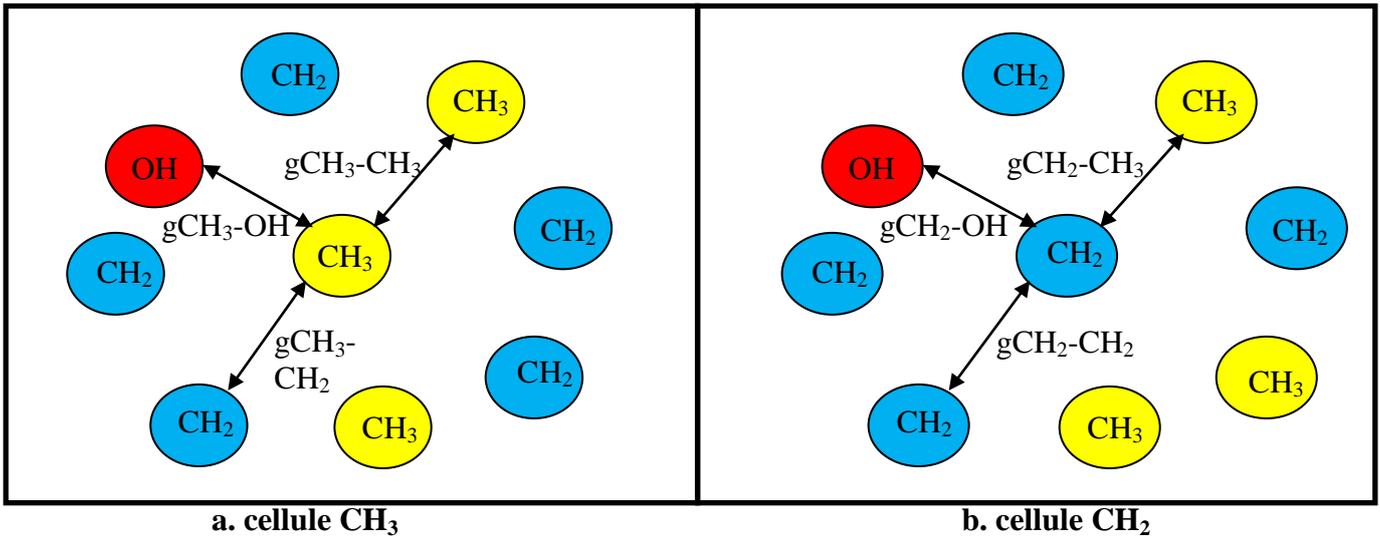


Figure II.3 : Cellules élémentaires d'une solution des groupes du système binaire Ethanol-n-Hexane.

On suppose que les fractions molaires locales X_{ml} et X_{lm} (probabilité de trouver un groupe l ou m, première voisin d'un groupe m) sont liées par la relation :

$$\frac{X_{lm}}{X_{mm}} = \frac{x_l \exp\left(-\alpha_{lm} \frac{g_{lm}}{RT}\right)}{x_m \cdot \exp\left(-\alpha_{lm} \cdot \frac{g_{mm}}{RT}\right)} \quad (II. 38)$$

D'où:

$$\frac{X_{lm}}{X_{mm}} = \frac{x_l}{x_m} \exp\left(-\alpha_{lm} \frac{g_{lm} - g_{mm}}{RT}\right) \quad (II. 39)$$

Pour une cellule m, $\sum_k x_{km} = 1$ donc les valeurs des concentrations molaires locales peuvent en être déduites:

$$X_{lm} = \frac{x_l \exp\left(-\alpha_{lm} \frac{C_{lm}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \exp\left(-\alpha_{km} \frac{C_{km}}{RT}\right)} \quad (II. 40)$$

En gardant les mêmes notions théoriques, à ce stade, les trois paramètres GC- NRTL valables à la température T pour un couple de groupes m-l de la cellule sont donnés comme suit :

$$\alpha_{lm}, C_{ml} = g_{ml} - g_{ll} \quad \text{et} \quad C_{lm} = g_{lm} - g_{mm}$$

L'énergie libre molaire d'une cellule ayant **m** en son centre est la somme des énergies libres de chacun des couples m-l de cette cellule, dans le mélange des groupes, d'où:

$$g^{(m)} = \sum_l x_{lm} g_{lm} \quad (II. 41)$$

Et dans la solution pure de groupes m : $g_{pur}^{(m)} = g_{mm}$

L'énergie libre molaire d'excès d'un mélange de n_g groupes est la somme des n_g variations d'énergie libre liées au transfert de x_m groupes du groupe m d'une cellule de liquide m pur à une cellule prise dans le mélange et ayant un groupe m en centre :

$$g^E = \sum_m x_m (g^{(m)} - g_{pur}^{(m)}) \quad (II. 42)$$

Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaître les paramètres GC-NRTL :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_m x_m \frac{\sum_{l=1}^{ng} x_l G_{lm} \tau_{lm}}{\sum_{k=1}^{ng} G_{km} x_k} \quad (II. 43)$$

Le coefficient d'activité d'un groupe m est donné par l'équation suivante :

$$\ln \gamma_m = \frac{\sum_{l=1}^{ng} (\tau_{lm} G_{lm} x_l)}{\sum_{k=1}^{ng} (G_{km} x_k)} + \sum_{l=1}^{ng} \frac{(x_l G_{ml})}{\sum_{k=1}^{ng} (G_{kl} x_k)} \left(\tau_{ml} - \frac{\sum_{k=1}^{ng} (x_k \tau_{kl} G_{kl})}{\sum_{k=1}^{ng} (G_{kl} x_k)} \right) \quad (II. 44)$$

Ou:

$$G_{lm} = \exp(-\alpha_{lm} \tau_{lm}) \quad (II. 44a)$$

Avec: τ_{ml} and τ_{lm} sont les paramètres d'interaction entre groupe m et l et sont exprimés comme suit:

$$\tau_{ml} = \frac{(g_{ml} - g_{ll})}{RT} = \frac{a_{ml}}{T} \quad (II. 44b)$$

$$\tau_{lm} = \frac{(g_{lm} - g_{mm})}{RT} = \frac{a_{lm}}{T} \quad (II. 44c)$$

Généralement il est noté que: $a_{ml} \neq a_{lm}$

II.3.3 Calcul du coefficient d'activité d'une molécule

Pour les équilibres liquide- liquide, les coefficients d'activité moléculaires sont calculés en additionnant la contribution de chaque groupe (m) en tenant compte des fractions molaires des différents groupes de chaque type de molécule (i) considérée et des fractions molaires du constituant dans la solution, de la façon suivante:

$$\gamma_i^I = \sum_m x_m^I (x_m \gamma_m^I) \quad (II.45)$$

$$\gamma_i^{II} = \sum_m x_m^{II} (x_m \gamma_m^{II}) \quad (II.46)$$

Avec :

γ_m^I et γ_m^{II} sont les coefficients d'activité du groupe m dans la molécule du constituant i dans la phase I et II respectivement.

x_m et x_i sont les fractions molaires du groupe m dans une molécule i et celle du constituant i dans la solution respectivement.

Pour les équilibres liquide- vapeur, les paramètres d'interaction moléculaires sont calculés en additionnant la contribution de chaque groupe et en tenant compte du nombre de groupe de même type existant dans la solution des groupes :

$$A_{ij} = \sum_{m=1}^{ng-1} \sum_{l=1}^{ng} v_{ml} a_{ml} \quad (\text{II. 47})$$

$$A_{ji} = \sum_{m=1}^{ng-1} \sum_{l=1}^{ng} v_{lm} a_{lm} \quad (\text{II. 48})$$

v_{ml}, v_{lm} : nombre d'interaction entre deux groupes m, l et l, m dans la solution des groupes.

Les paramètres d'interactions moléculaires A_{ij} calculés sont utilisés ensuite pour le calcul des coefficients d'activité moléculaire.

II.3.4 Procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes

La procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes est basée sur trois étapes principales :

- La définition du problème ou problématique.
- Formulation du problème (fonction objective).
- Le choix de la méthode d'optimisation convenable.

II.3.4.1 Définition du problème

Comme UNIFAC, le calcul du coefficient d'activité en utilisant le modèle GC-NRTL dépend de la disponibilité des paramètres d'interaction entre groupes d'où la nécessité de leur estimation (paramètre à optimiser) dans le but de créer la base de données de GC-NRTL. A cet effet, dix systèmes liquide-liquide et 9 systèmes liquide- vapeur ont été considérés.

II.3.4.2 Fonction objective

La plupart des fonctions objectives sont la somme des moindres carrés des déviations entre les valeurs expérimentales et calculées.

Pour les équilibres liquide- liquide, c'est la somme des moindres carrés des déviations entre les fractions molaires expérimentales et calculées pour tous les systèmes binaires j qui contient des composants i dans la phase p . Elle peut être exprimée comme suit :

$$\text{Min}(F) = \sum_{j=1}^n \sum_{l=1}^p \sum_{i=1}^{nc} \left(x_{exp}^l(j, i) - x_{calc}^l(j, i) \right)^2 \quad (\text{II. 49})$$

Pour les équilibres liquide- vapeur, les paramètres d'interaction ont été estimés en minimisant la fonction objective suivante :

$$Min(F) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{nt} \sum_{i=1}^{nc} (y_{jki} \cdot P_{jk} \varphi_{jki} - x_{jki} \gamma_{jki} \cdot f_{l_{jki}})^2 \quad (II. 50)$$

Le calcul des compositions et des pressions s'effectue en minimisant la fonction objective suivante :

$$Min(F) = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^{nt} \sum_{i=1}^{nc} (y_{jki}^{exp} - y_{jki}^{calc})^2 + (P_{jk}^{exp} - P_{jk}^{calc})^2 \quad (II. 51)$$

Avec :

II.3.4.3 Choix de la méthode d'optimisation

Les fonctions objectives obtenues après modélisation sont assez non-linéaires et non convexes de point de vue optimisation et peuvent avoir plusieurs minima, maxima locaux ou des points d'inflexions dans les intervalles des variables considérées. Par conséquent, il est nécessaire de choisir une méthode d'optimisation robuste qui mène à un optimum global. Plusieurs méthodes ont été développées et rapportées dans la littérature, comme Simplex Nelder-Mead, Simplex-Mackinon, Simplex- Kelly[60], SA (simulated annealing), SSA (Simplex simulated annealing) et DSSA(Direct Simplex simulated annealing [61] et l'Algorithme génétique[62-64].

Simplex Nelder Mead , Mackinon et Kelly sont très efficaces lorsque le nombre des variables à optimiser est limité. Par exemple pour les calculs des équilibre liquide- liquide binaire où il y a seulement trois paramètre à ajuster (si le modèle choisi est NRTL), ces méthode donnent de bons résultats. Cependant, pour un équilibre liquide- liquide ternaire ces méthodes peuvent converger aux minima locaux.

Les nouvelles méthodes SSA et DSSA ont convergé vers un optimum global pour un nombre important des fonctions non-linéaires. Cependant, ces méthodes restent incapables de converger à une solution globale pour des fonctions trop non-linéaires avec un nombre élevé des variables à optimiser [62]. A cet effet, un Algorithme évolutionnaire basé sur la théorie de la génétique a été développé « AG »[62-64]. L'algorithme génétique a prouvé pour différents problèmes d'optimisation sa robustesse et sa fiabilité [62] où il ne s'agit pas de trouver une solution analytique exacte, ou une bonne approximation numérique, mais de trouver des solutions satisfaisant au mieux différents critères, souvent contradictoires, par exemple l'optimisation du problème d'ajustement des paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les équilibres liquide-liquide [65] et pour les équilibres liquide-vapeur [66].

Puisque les fonctions objectives obtenues après modélisation sont trop non- linéaires et le nombre des paramètres à optimiser est élevée il a été jugé que l'AG est la méthode d'optimisation convenable et est décrite dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

METHODE D'OPTIMISATION « ALGORITHME GENETIQUE »

III.1 Introduction

Les algorithmes génétiques reposent sur l'analogie entre la théorie d'évolution naturelle de Darwin et l'optimisation. Selon la théorie de Darwin, les individus d'une population les mieux adaptés à leur environnement ont une plus grande probabilité de survivre et de se reproduire, en donnant des descendants encore mieux adaptés.

Les AG ont été proposés par Holland en 1975 [63], puis développés par d'autres chercheurs tel que De Jong [67], Goldberg [68-70] et Michalwicz [71]. C'est actuellement une des méthodes les plus diffusées et les plus utilisées pour la résolution de problèmes d'optimisation dans de nombreux domaines d'application.

III.2 Définition

L'algorithme génétique (AG) est un algorithme évolutionnaire basé sur les mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique. Il combine une stratégie de survie des plus forts avec un échange d'information aléatoire. Pour un problème pour lequel une solution est inconnue, un ensemble de solutions possibles est créé aléatoirement. Cet ensemble est appelé la **population**. Les caractéristiques (ou variables à déterminer) sont alors utilisées dans des séquences de **gènes** qui seront combinées avec d'autres gènes pour former des **chromosomes** et après des **individus**. Il peut être démontré qu'en utilisant un processus de **sélection** naturelle inspirée de Darwin, cette méthode convergera graduellement à une solution. Comme dans les systèmes biologiques soumis à des contraintes, les meilleurs individus de la population sont ceux qui ont une meilleure chance de se reproduire et de transmettre une partie de leur héritage génétique à la prochaine **génération**. Une nouvelle population où génération, est alors créée en combinant les gènes des **parents**. On s'attend à ce que certains individus de la nouvelle génération possèdent les meilleures caractéristiques de leurs deux parents, et donc qu'ils seront une meilleure solution au problème [68].

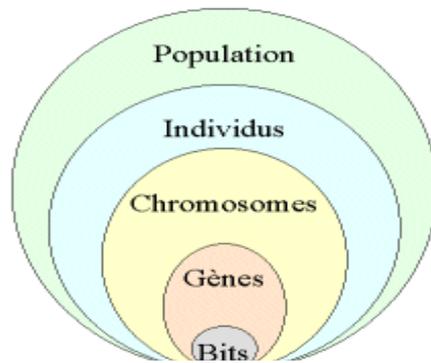


Figure III. 1 : les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique.

III.3 Sur quoi se base un algorithme génétique ?

Un algorithme génétique est basé sur les sept opérateurs suivants :

III.3.1 Opérateur1 : codage de l'élément de population

Cette étape associe à chacun des points de l'espace d'état une structure de données. Elle se place généralement après une phase de modélisation mathématique du problème traité. La qualité du codage des données conditionne le succès des algorithmes génétiques. Les codages binaires ont été très utilisés à l'origine [68]. Les codages réels sont désormais largement utilisés, notamment dans les domaines d'applications nécessitant une optimisation de problèmes à variables réelles.

III.3.2 Opérateur2 : génération de la population initiale

Ce mécanisme doit être capable de produire une population d'individus non homogène qui servira de base pour les générations futures.

Le choix de la population initiale est important car il peut rendre plus ou moins rapide la convergence vers l'optimum global. Dans le cas où l'on ne connaît rien du problème à résoudre, il est essentiel que la population initiale soit répartie sur tout le domaine de recherche.

L'initialisation consiste à effectuer un tirage aléatoire (loi de probabilité) de chacun des gènes. Dans le cas d'une représentation binaire par exemple, le tirage s'effectue dans l'ensemble $\{0, 1\}$.

III.3.3 Opérateur 3 : évaluation de la fonction objective

Celle-ci retourne une valeur appelée fitness ou fonction d'évaluation de l'individu. A chaque solution, on associe une fonction performance '*fitness*' reliée à la valeur de la fonction objective. Cette fonction de performance décrit le mérite de l'individu qui est représenté par un chromosome.

La fonction performance est très importante pour un algorithme génétique au même titre que le codage. En effet, c'est pour que les algorithmes génétiques se comportent pas trop de maxima locaux.

La construction de la fonction performance est évidente pour certains problèmes. Pour les problèmes de maximisation par exemple, la fonction mérite peut être égale à la fonction objective. Par contre, pour les problèmes de minimisation, l'objectif est de trouver des solutions pour les quelles la fonction objective atteint des valeurs minimales. Dans ce cas, la fonction performance choisie est la réciproque de la fonction objective. Dans tous les cas, l'algorithme génétique cherche à maximiser la fonction performance qui, dans le cadre d'un problème de minimisation, prend la forme suivante :

$$Fitness(x_i) = \frac{1}{f(x_i)}$$

Où $f(x_i)$ représente la fonction objective évaluée pour l'individu x_i [72].

III.3.4 Opérateur 4 : La sélection

Cet opérateur est chargé de définir quels seront les individus de P qui vont être dupliqués dans la nouvelle population P' et vont servir de parents (application de l'opérateur de croisement).

Soit n le nombre d'individus de P, $n/2$ doivent être sélectionnés (l'opérateur de croisement nous permet de repasser à n individus).

Cet opérateur est peut-être le plus important puisqu'il permet aux individus d'une population de survivre, de se reproduire ou de mourir. En règle générale, la probabilité de survie d'un individu sera directement reliée à son efficacité relative au sein de la population [71-73].

On trouve essentiellement quatre types de méthodes de sélection différentes :

- ✓ La méthode de la "loterie biaisée" (roulette wheel) de Goldberg [68],
- ✓ La méthode "élitiste",
- ✓ La sélection par tournois,
- ✓ La sélection universelle stochastique.

III.3.5 Opérateur 5 : le croisement

Le croisement utilisé par les algorithmes génétiques est la transposition informatique du mécanisme qui permet, dans la nature, la production de chromosomes qui héritent partiellement des caractéristiques des parents.

Son rôle fondamental est de permettre la *recombinaison* des informations présentes dans le patrimoine génétique de la population.

Cet opérateur est appliqué après avoir appliqué l'opérateur de sélection sur la population P; il en résulte une population P' de $n/2$ individus, nombre qui doit double pour que notre nouvelle génération soit complète.

Donc $n/4$ couples vont donc être créés de manière aléatoire et peuvent se "reproduire".

Les chromosomes (ensembles de paramètres) des parents sont alors copiés et recombines de façon à former deux descendants possédant des caractéristiques issues des deux parents.

Détaillons ce qui se passe pour chaque couple au niveau de chacun de leurs chromosomes : Un, deux, voire jusqu'à $lg - 1$ (où lg est la longueur du chromosome) . les points de croisements sont tirés au hasard, chaque chromosome se retrouve donc séparé en "segments". Puis chaque segment du parent 1 est échangé avec son "homologue" du parent 2 selon une probabilité de croisement pc . De ce processus résulte 2 fils pour chaque couple et notre population P' contient donc bien maintenant n individus.

On peut noter que le nombre de points de croisements ainsi que la probabilité de croisement pc permettent d'introduire plus ou moins de diversité.

En effet, plus le nombre de points de croisements sera grand et plus la probabilité de croisement sera élevée plus il y aura d'échange de segments, donc d'échange de paramètres, d'information, et plus le nombre de points de croisements sera petit et plus la probabilité de croisement sera faible, moins le croisement apportera de diversité [74,75].

Ci-dessous, un schéma illustrant un croisement en un point et un autre pour un croisement en deux points (il faut noter que l'échange d'un segment avec son homologue ne se fait pas toujours).

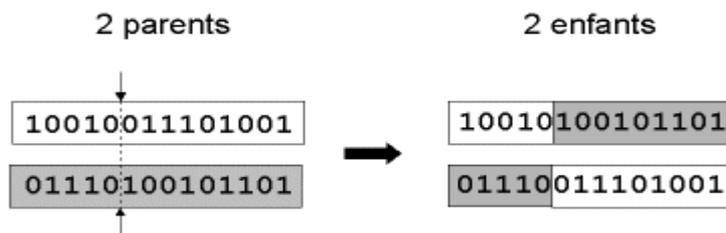


Figure III.2: *croisement avec un point de crossover.*

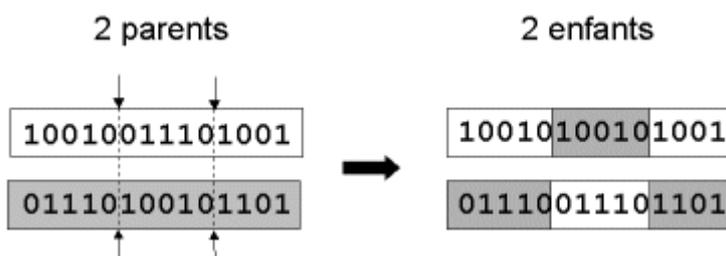


Figure III.3: *croisement avec 2 points de crossover.*

III.3.6 Opérateur 6 : la mutation

Cet opérateur consiste à changer la valeur allélique d'un gène avec une probabilité pm généralement comprise entre 0.01 et 0.5.

On peut aussi prendre $pm = 1 / lg$ où lg est la longueur de la chaîne de bits codant notre chromosome.

Une mutation consiste simplement en l'inversion d'un bit (ou de plusieurs bits, mais vu la probabilité de mutation c'est extrêmement rare) se trouvant en un locus bien particulier et lui aussi déterminé de manière aléatoire; on peut donc résumer la mutation de la façon suivante :

On utilise une fonction censée nous retourner *true* avec une probabilité *pm*.

Pour chaque locus **faire**

Faire appel à la fonction

Si cette fonction nous renvoie *true* **alors**

on inverse le bit se trouvant à ce locus

FinSi

FinPour

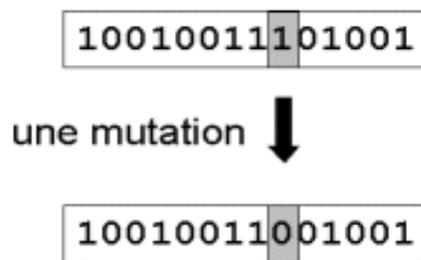


Figure III.4 : *une mutation.*

L'opérateur de mutation modifie donc de manière complètement aléatoire les caractéristiques d'une solution, ce qui permet d'introduire et de maintenir la diversité au sein de notre population de solutions. Cet opérateur joue le rôle d'un "élément perturbateur", il introduit du "bruit" au sein de la population [76].

Cet opérateur dispose de quatre grands avantages :

- Il garantit la diversité de la population, ce qui est primordial pour les algorithmes génétiques.
- Il permet d'éviter un phénomène connu sous le nom de *dérive génétique*. On parle de dérive génétique quand certains gènes favorisés par le hasard se répandent au détriment des autres et sont ainsi présents au même endroit sur tous les chromosomes. Le fait que l'opérateur de mutation puisse entraîner de manière aléatoire des changements au niveau de n'importe quel locus permet d'éviter l'installation de cette situation défavorable.
- Il permet de limiter les risques d'une convergence prématurée causée par exemple par une méthode de sélection élitiste imposant à la population une pression sélective trop forte. En effet, dans le cas d'une convergence prématurée on se retrouve avec une population dont tous les individus sont identiques mais ne sont que des optimums locaux. Tous les individus étant identiques, le croisement ne changera rien à la situation. L'évolution se retrouvant bloquée on n'attendra jamais l'optimum global. La mutation entraînant des inversions de bits de manière aléatoire permet de réintroduire des différences entre les individus et donc de nous extirper de cette situation.

- La mutation permet d'atteindre la propriété de l'ergodicité. L'ergodicité est une propriété garantissant que chaque point de l'espace de recherche puisse être atteint.

En effet, une mutation pouvant intervenir de manière aléatoire au niveau de n'importe quel locus, on a la certitude mathématique que n'importe quel permutation de notre chaîne de bits peut apparaître au sein de la population et donc que tout point de l'espace de recherche peut être atteint. Grâce à cette propriété on est donc sûr de pouvoir atteindre l'optimum global [77].

III.3.7 L'opérateur 7 : le remplacement

Cet opérateur est le plus simple, son travail consiste à réintroduire les descendants obtenus par application successive des opérateurs de sélection, de croisement et de mutation (la population P') dans la population de leurs parents (la population P).

On trouve essentiellement deux méthodes de remplacement différentes :

- **Le remplacement stationnaire** [71] : dans ce cas, les enfants remplacent automatiquement les parents sans tenir compte de leurs performances (même un enfant ayant une faible performance remplace forcément un parent), et le nombre d'individus de la population ne varie pas tout au long du cycle d'évolution simulé, ce qui implique donc d'initialiser la population initiale avec un nombre suffisant d'individus.
- **Le remplacement élitiste** [73] : dans ce cas, on garde au moins l'individu possédant les meilleures performances d'une génération à la suivante. En général, on peut partir du principe qu'un nouvel individu (enfant) prend place au sein de la population que s'il remplit le critère d'être plus performant que le moins performant des individus de la population précédente. Donc les enfants d'une génération ne remplaceront pas nécessairement leurs parents comme dans le remplacement stationnaire.

Ce type de stratégie améliore les performances des algorithmes évolutionnaire dans certains cas. Mais présente aussi un désavantage en augmentant le taux de convergence prématuré.

III.4 Les paramètres de dimensionnement

Les paramètres de dimensionnement sont :

- ✓ La taille de la population.
- ✓ Le nombre total de générations ou critère d'arrêt.
- ✓ La probabilités d'application des opérateurs de croisement et de mutation.(Pc,Pm).
- ✓ Dimension du chromosome.
- ✓

III.5 Fonctionnement d'un algorithme génétique

Un algorithme génétique a la forme suivante :

- 1) Initialiser la population initiale P.
 - 2) Evaluer P.
 - 3) TantQue (Pas Convergence) faire :
 - a) P' = Sélection des Parents dans P
 - b) P' = Appliquer Opérateur de Croisement sur P'
 - c) P' = Appliquer Opérateur de Mutation sur P'
 - d) P = Remplacer les Anciens de P par leurs Descendants de P'
 - e) Evaluer P
- FinTantQue

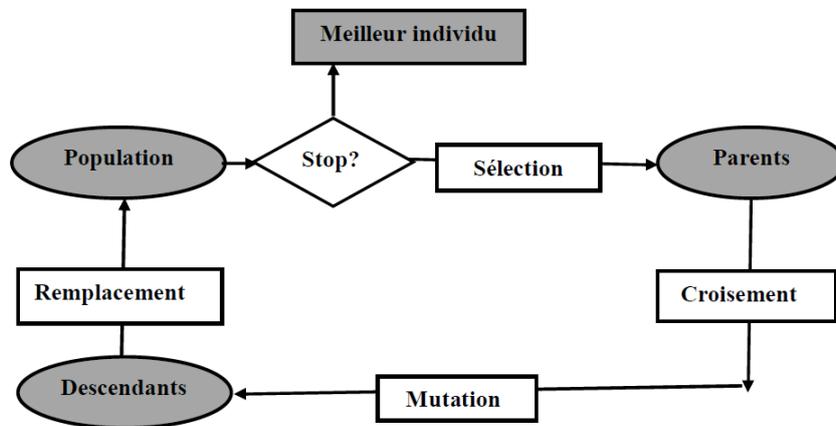


Figure III.5 : Cycle d'un algorithme génétique.

Le critère de convergence peut être de nature diverse, par exemple :

- Un taux minimum qu'on désire atteindre d'adaptation de la population au problème.
- Un certain temps de calcul à ne pas dépasser.
- Une combinaison de ces deux points.

Plusieurs améliorations ont été apportées à l'algorithme génétique AG. Parmi ces algorithmes, MyGA 2002[78], MyGA, 2005[79] et MyGA 2007[80]. Dans ce travail, la version d'algorithme génétique utilisé est celle de Yedder [78].

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Après modélisation et choix de la méthode d'optimisation la plus adéquate en l'occurrence celle basée sur l'algorithme génétique, ce chapitre présente les différentes étapes suivies pour l'estimation des paramètres d'interaction entre groupes et de prédiction des équilibres liquide- liquide et liquide- vapeur pour des systèmes binaires en utilisant le modèle prédictif GC-NRTL. Les résultats obtenus sont comparés avec les données expérimentales ainsi qu'avec les résultats obtenus utilisant le modèle UNIFAC.

IV.1. Introduction

Comme souligné dans l'introduction générale, la conception et l'optimisation des procédés des industries chimiques sont réalisées à l'aide de simulateurs de procédés. En raison de l'importance des opérations de séparation, il est essentiel d'avoir une connaissance précise des données d'équilibre entre phases.

En absence de données expérimentales, il est nécessaire de recourir à un modèle de prédiction faisant appel aux propriétés des corps purs, afin d'estimer les coefficients d'activité. La précision des résultats obtenus dépend en grande partie du modèle thermodynamique choisi.

La nouvelle approche élaborée dans ce travail dénommée GC-NRTL est prédictive. Elle est testée pour 10 et 9 différents systèmes liquide- liquide et liquide- vapeur, respectivement, renfermant plusieurs groupes fonctionnels tel que -CH, -CH₂, -CH₃, ACH, etc. Les Paramètres d'interaction entre chaque pair de groupes sont estimés et ensuite utilisés pour la reproduction ou autrement dit la prédiction des compositions de chaque système.

Ce chapitre comporte quatre parties :

- ✓ la 1^{ère} partie : la nouvelle approche GC-NRTL est testée pour les équilibres liquide-liquide.
- ✓ la 2^{ème} partie : les résultats de la nouvelle approche sont comparés avec ceux issus de mesures expérimentales rapportés dans la littérature pour les systèmes liquide- vapeur.
- ✓ la 3^{ème} partie : la nouvelle approche est comparée avec le modèle prédictif UNIFAC.
- ✓ La 4^{ème} partie : une nouvelle approche du modèle UNIFAC est proposée.

Partie I

Equilibre liquide-liquide

- *Systèmes considérés pour les équilibres liquide-liquide*
- *Algorithmes d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes des systèmes liquides*
- *Résultats et discussion de nouveau modèle GC-NRTL Pour L'ELL.*

IV.2. Les Systèmes considérés

La nouvelle approche GC-NRTL a été étudiée pour 10 systèmes liquide-liquide binaires dont les données ont été tirées de la littérature [81] et qui sont montrés dans le tableau suivant:

Tableau (IV.1) : Les systèmes considérés pour ELL.

N° systèmes	Système	Température (°C)
1	Pentane – Eau	0-10-20-25-30
2	Heptane – Eau	
3	Phénol- Eau	
4	Toluène- Eau	
5	Aniline-Eau	25
6	Ethanol-Hexa-décane	
7	Hexa-décane-Nitrile Acétique	
8	Hexa-décane- Nitro Méthane	
9	2-Propanone –Hexa decane	
10	Ethane, 1,1,2 Trichlo -Eau	

Le choix de ces systèmes est principalement motivé par le fait que les hydrocarbures sont très peu ou pas miscibles dans l'eau et généralement la majorité des modèles thermodynamiques sont incapables de prédire cette immiscibilité, procurant ainsi une opportunité de tester la fiabilité du modèle GC-NRTL et sa capacité à prédire des cas d'immiscibilités [82].

IV.3 Estimation de paramètres d'interaction entre groupes

A priori avant d'entamer l'estimation des paramètres d'interaction de groupes selon le modèle proposé de GC-NRTL, il est nécessaire de procéder à un découpage de chaque molécule en groupements fonctionnels (annexe). La figure IV.1 montre le découpage de la molécule d'Ethanol par exemple.

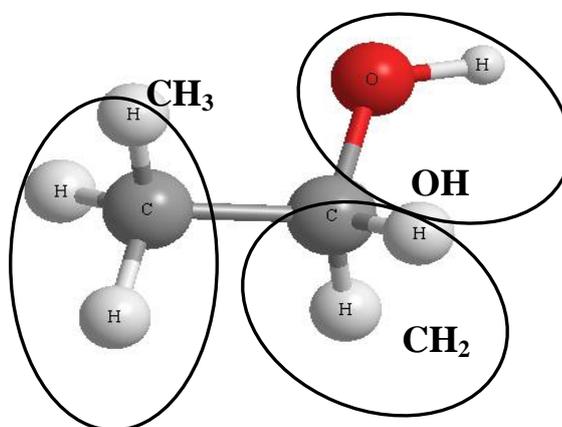


Figure IV.1 : Découpage de la molécule Ethanol.

Le comportement non-idéal de mélanges fluides peut être représenté au niveau thermodynamique par les coefficients d'activité. Le modèle GC-NRTL est un modèle simple et prédictif de ces coefficients d'activité nécessaires pour le calcul de la composition des phases en équilibre.

La précision de cette prédiction des coefficients d'activité dépend de la fiabilité du modèle thermodynamique ainsi que la méthode d'optimisation adoptée pour l'estimation des paramètres d'interaction entre groupes.

La méthode d'optimisation choisie dans ce travail est basée sur l'algorithme génétique. Comme mentionné auparavant, elle a montré de grandes capacités pour converger vers l'optimum global. Cependant sa robustesse et sa précision dépendent des facteurs suivants:

- ✓ choix d'intervalle initial du paramètre d'interaction.
- ✓ La taille de la population
- ✓ Dimension de chromosome.
- ✓ Probabilité de Sélection, croisement et mutation

Comme décrit au chapitre 3, certains paramètres sont requis pour initier cette méthode pour l'estimation des paramètres d'interaction entre groupes pour les dix systèmes considérés et ils sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.2) : Les valeurs des paramètres utilisés dans l'algorithme génétique pour ELL.

Nom	Valeur
La taille de la population	100
Dimension de chromosome	40
Probabilité de sélection q	0.5
Probabilité de croisement pc	0.1-0.3
Probabilité de mutation pm	0.1-0.7

IV.3.1 Algorithme d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes

Les différentes étapes de calcul des paramètres d'interaction de groupes sont montrées par l'organigramme suivant :

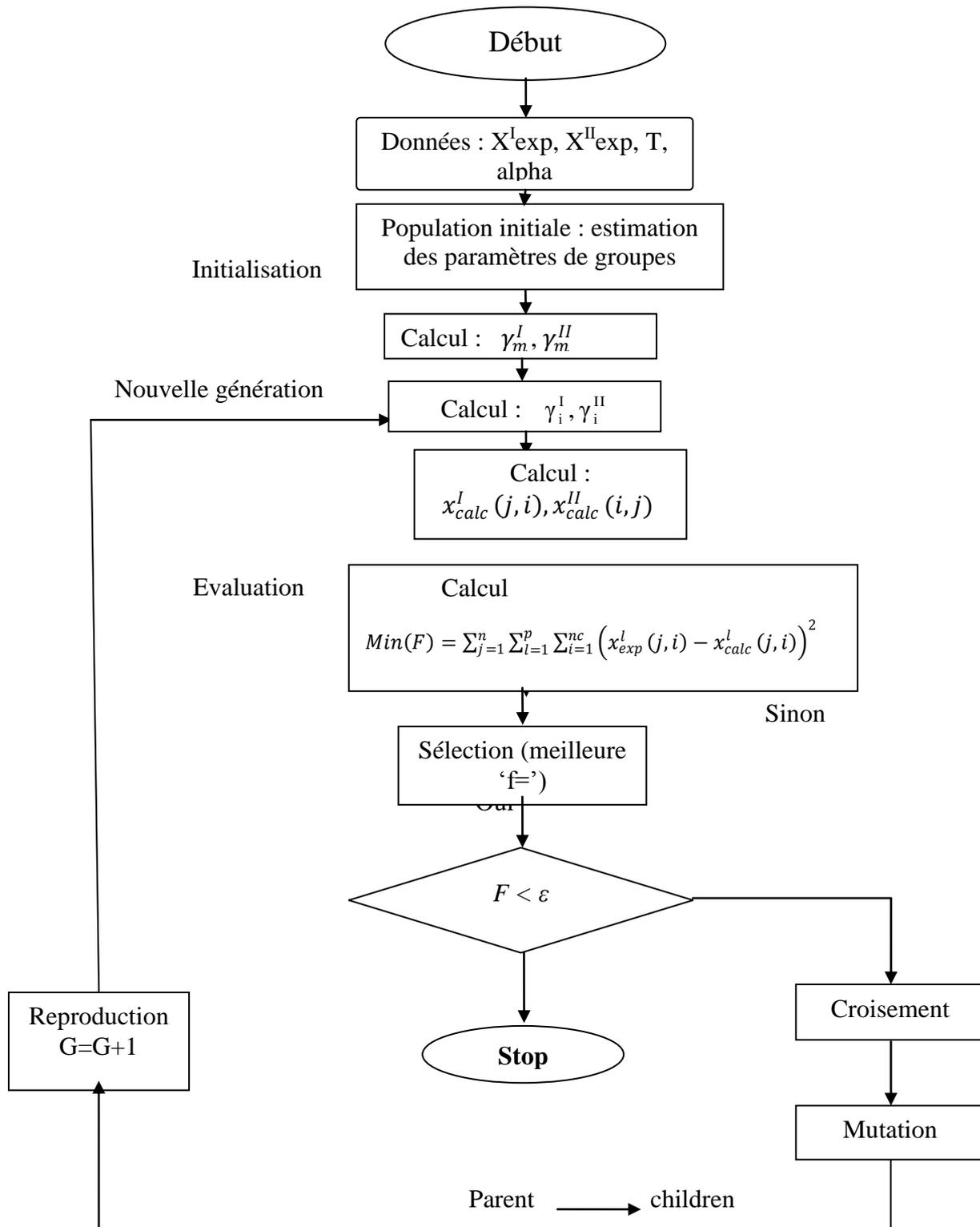


Figure IV.2 : Organigramme d'un AG pour l'estimation des paramètres d'interaction entre groupes pour ELL.

IV.4 Résultats et discussion d'ELL

IV.4.1 La matrice des paramètres d'interaction entre groupes obtenue

Les paramètres d'interaction entre les différents groupes constituant les systèmes binaires obtenus à partir de la minimisation de la fonction objective définie dans le chapitre 2 (équation II.49) en terme des carrés des déviations entre les valeurs calculées et expérimentales et ce aux différentes températures de 0, 10, 20, 25 et 30 °C, sont montrés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.3) : Paramètres d'interaction entre groupes de la nouvelle approche GC-NRTL pour ELL.

Groups		a_{lm}					a_{ml}				
l	m	273 K	283 K	293 K	298 K	303 K	273 K	283 K	293 K	298 K	303 K
-CH ₃	-CH ₂	4313.59	1681.32	2681.34	3451.65	2774.48	2251.21	4059.72	2319.65	833.37	3848.58
-CH ₃	H ₂ O	1249.83	2085.02	2186.12	2218.99	2896.06	4995.17	2877.85	3378.03	1026.29	4752.53
-CH ₂	H ₂ O	3365.68	1758.53	1903.24	3299.73	3830.45	4145.11	2887.7	2193.64	4923.20	2552.68
-CH ₂	-CH	3649.93	3685.93	5330.55	2056.58	4327.78	2210.4	3002.84	1670.14	1178.61	3884.33
-CH	-COH	1020.92	1719.12	2103.14	3684.87	2559.93	4696.64	1696.87	3194.09	-1188.2	1888.98
-CH	H ₂ O	1356.39	2088.42	5924.79	4081.98	4958.25	1537.36	1210.95	1494.08	4539.74	1000.36
-COH	H ₂ O	3897.83	1030.27	1030.27	-1512.22	4924.97	4875.43	4889.5	5801.68	2537.72	2605.62
-CNH ₂	-CH	/	/	/	3551.18	/	/	/	/	-297.7	/
-CNH ₂	H ₂ O	/	/	/	1798.18	/	/	/	/	4259.45	/
-CH ₃	C≡N	/	/	/	-332.51	/	/	/	/	1798.18	/
-CH ₂	C≡N	/	/	/	3227.03	/	/	/	/	3225.98	/
-CH ₃	NO ₂	/	/	/	-152.71	/	/	/	/	1377.92	/
-CH ₂	NO ₂	/	/	/	4495.93	/	/	/	/	2218.37	/
-CH ₃	-C=O	/	/	/	2004.21	/	/	/	/	3034.07	/
-CH ₂	-C=O	/	/	/	555.31	/	/	/	/	410.37	/
-CHCl ₂	CH ₂ Cl	/	/	/	4071.91	/	/	/	/	-905.35	/
-CHCl ₂	H ₂ O	/	/	/	433.03	/	/	/	/	433.03	/
-CH ₂ Cl	H ₂ O	/	/	/	1943.26	/	/	/	/	1687.51	/
-CH ₃	-OH				2436.96					1646.16	
-CH ₂	-OH				4232.83					4783.6	

IV.4.2. Prédiction des compositions en utilisant le modèle GC-NRTL

Les paramètres d'interaction entre groupes calculés ci dessus sont utilisés pour le calcul des coefficients d'activité des groupes par le biais du modèle GC-NRTL. Ces derniers sont ensuite utilisés pour le calcul des coefficients d'activité des molécules (équation (II.45) et (II.46)) aux différentes valeurs de température considérées de 10, 20, 25 et 30°C, à l'aide de l'algorithme génétique (Tableaux (IV.4),(IV.5),(IV.6) (IV.7)et (IV.8)).

Tableau (IV.4): Coefficients d'activités des molécules à 0°C.

	Pentane (1) H₂O (2)	Heptane (1) H₂O (2)	Toluene (1) H₂O (2)	Phenol (1) H₂O (2)
γ_1^I	15367.97	312 222 945.28	22 077 969.54	14303.46
γ_2^I	2.81	1.00	1.00	1.04
γ_1^{II}	6.36	5.35	43.49	582.49
γ_2^{II}	8545.78	7053.62	5013.95	1.66

Tableau (IV.5) : Les coefficients d'activités des molécules à 10°C.

	Pentane (1) H₂O (2)	Heptane (1) H₂O (2)	Toluene (1) H₂O (2)	Phenol (1) H₂O (2)
γ_1^I	236658.76	236484.97	21656.36	12716.63
γ_2^I	1.00	1.00	1.00	1.04
γ_1^{II}	9.01	7.06	13.61	363.32
γ_2^{II}	3648.81	4657.79	2161.47	1.60

Tableau (IV.6) : Les coefficients d'activités des molécules à 20°C

	Pentane (1) H₂O (2)	Hèptane (1) H₂O (2)	Toluene (1) H₂O (2)	Phenol (1) H₂O (2)	Aniline (1) H₂O (2)
γ_1^I	2834894170.67	2809274172	28836.74	6635.74	17255592.87
γ_2^I	1.00	1.00	1.00	1.064	1.003
γ_1^{II}	5.72	5.25	8.31	229.32	45.40
γ_2^{II}	1767.29	2163.18	205.15	1.57	4.72

Tableau (IV.7) : Coefficients d'activités des molécules à 25°C.

	Pentane (1) H₂O (2)	Heptane (1) H₂O (2)	Phenol (1) H₂O (2)	Toluene (1) H₂O (2)	Aniline (1) H₂O (2)	Ethanol (1)- Hexadecane (2)	Hexadecane(1) Acid acetic Nitril (2)	Hexadecane(1) Methane
γ_1^I	3421443.23	3467866.17	79.49	3419011.36	3359402.8	160.83	80.27	33.85
γ_2^I	1.00	1.00	1.001	1.00	1.002	0.064	0.0485	0.3614
γ_1^{II}	0.226	0.0325	8.32	32.21	15.72	7.43	6.19	4.89
γ_2^{II}	3182.1	47470.14	1.433	10500002	4.7	3.75	3.24	1.846

Tableau (IV.8) : Les coefficients d'activités des molécules à 30°C.

	Pentane (1)-H₂O (2)	Heptane (1)-H₂O (2)	Toluene (1)-H₂O	Phenol (1)-H₂O (2)
γ_1^I	6562897.02	247080.76	12269.17	1070351.94
γ_2^I	1.00	1.00	1.0005	1.01
γ_1^{II}	6.80	14.04	583.96	63.14
γ_2^{II}	22414.66	201.05	1.43	4.878

Il faut noter que les paramètres d'interaction entre les différentes molécules ne sont pas disponibles et donc le modèle NRTL ne peut pas être utilisé. Par conséquent l'approche basée sur le modèle proposé GC-NRTL a pu fournir une solution pour estimer les coefficients d'activité nécessaires pour les calculs d'équilibre de phases.

L'évaluation de la qualité et la fiabilité des paramètres d'interaction de groupes calculés est réalisée à travers l'utilisation des coefficients d'activité pour calculer les compositions de chaque phase à l'équilibre. Les résultats obtenus en utilisant la nouvelle approche GC-NRTL sont regroupés dans les tableaux (IV.9),(IV.10),(IV.11), (IV.12) et (IV.13) pour différentes valeurs de température 0,10 ,20, 25 et 30 respectivement.

Les compositions calculées à l'aide d'un Algorithme génétique sont comparées avec les valeurs expérimentales rapportées dans la littérature [81].

Tableau (IV.9): Les compositions expérimentales et calculées à 0°C.

Système	Constituant t	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
Pentane (1) – H ₂ O (2)	1	1.42E-05	0.99989	4.14E-004	0.99967
	2	0.99954	1.04E-04	0.99999	1.99E-004
Heptane (1) – H ₂ O (2)	1	6.11E-07	0.99985	1.71E-008	0.99985
	2	0.99999	1.5E-04	0.99999	1.41E-004
Toluene (1)- H ₂ O (2)	1	1.42E-04	0.99891	1.96E-006	0.99980
	2	0.99986	1.09E-03	0.99999	1.99E-004
Phenol (1) - H ₂ O (2)	1	1.41E-02	0.383	1.55E-02	0.38107
	2	0.9858	0.617	0.98448	0.61893

Tableau(IV.10): Les compositions expérimentales et calculés à 10°C.

Système	Constituant t	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
Pentane (1) – H ₂ O (2)	1	1.07E-5	0.99981	3.80E-005	0.99972
	2	0.99999	1.84E-04	0.99996	2.74E-004
Heptane (1) – H ₂ O (2)	1	5.58E-07	0.997	2.98E-005	0.99978
	2	0.99999	3E-03	0.99997	4.62E-004
Toluene (1)- H ₂ O (2)	1	1.28E-04	0.99844	6.28E-004	0.99953
	2	0.99987	1.56E-03	0.99937	4.62E-004
Phenol (1)- H ₂ O (2)	1	1.45E-02	0.359	1.017E-002	0.356
	2	0.9855	0.641	0.98983	0.643975

Tableau(IV.11): Les compositions expérimentales et calculés à 20°C.

Système	Constituant	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
Pentane (1) – H ₂ O (2)	1	1.01E-05	0.99967	2.01E-09	0.99943
	2	0.99989	3.29E-4	0.99999	5.66E-004
Heptane (1) – H ₂ O (2)	1	5.2E-07	0.99946	1.87E-009	0.99953
	2	0.99999	5.34E-04	0.99999	4.62E-004
Toluene (1)- H ₂ O (2)	1	1.13E-04	0.99784	2.86E-004	0.99512
	2	0.99988	2.16E-03	0.99971	4.87E-003
Phenol (1)- H ₂ O (2)	1	1.55E-02	0.333	1.14E-002	0.33192
	2	0.9845	0.667	0.98852	0.66807
Aniline (1)- H ₂ O (2)	1	6.74E-03	0.787	2.07E-006	0.78779
	2	0.99326	0.213	0.999997	0.21220

Tableau(IV.12): Les compositions expérimentales et calculés à 25°C.

Système	Constituant	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
Pentane (1) – H ₂ O (2)	1	0.0000	0.9995	0.0000	0.9999
	2	0.9999	0.0004	0.9999	0.0000
Heptane (1) – H ₂ O (2)	1	0.0000	0.9992	0.0000	0.9999
	2	0.9999	0.0007	0.9999	0.0000
Phenol (1)- H ₂ O (2)	1	0.0164	0.3200	0.0340	0.3251
	2	0.9836	0.6800	0.9659	0.6748
Toluene (1)- H ₂ O (2)	1	0.0001	0.9973	0.0000	0.9999
	2	0.9998	0.0023	0.9999	0.0000
Aniline (1)- H ₂ O (2)	1	0.0067	0.7820	0.0000	0.7867
	2	0.9932	0.2180	0.9999	0.2132
Ethanol(1)-Hexadecane(2)	1	0.0466	0.9997	0.0454	0.9836
	2	0.9534	0.0003	0.9545	0.0163
Nitrile Acétique (1)-Hexadecane (2)	1	0.0775	0.9995	0.0761	0.9861
	2	0.9225	0.0005	0.9238	0.0138
Methane Nitro (1) – Hexadecane(2)	1	0.1244	0.8285	0.1195	0.8276
	2	0.8756	0.1715	0.8804	0.1723
Propanone-Hexadecane	1	0.651	0.9065	0.6487	0.9131
	2	0.349	0.0935	0.3512	0.0868
Ethane 1,1,2 Trichloro – Hexadecane	1	6.78e-04	0.9937	6.77e-04	0.9937
	2	0.9992	0.00626	0.9993	0.00626

Tableau (IV.13): Les compositions expérimentales et calculés à 30°C.

Système	Constituant t	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
Heptane (1) – H ₂ O (2)	1	4.73E-07	0.99904	1.04E-006	0.99995
	2	0.99999	9.56E-04	0.99999	4.46E-005
Toluene (1) – H ₂ O(2)	1	1.11E-04	0.99694	5.65E-05	0.99502
	2	0.99988	3.06E-03	0.99994	4.9735E-03
Phenol (1)- H ₂ O (2)	1	1.77E-02	0.3059	1.48E-002	0.31207
	2	0.9823	0.694	0.98514	0.68792
Aniline(1)- H ₂ O (2)	1	6.66E-03	0.794	4.67E-005	0.79286
	2	0.99334	0.205	0.99995	0.20713

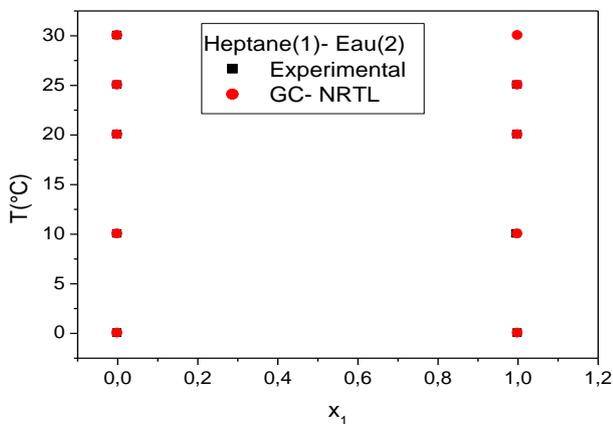


Figure IV.3 : Courbe d'équilibre du système *Heptane-eau*.

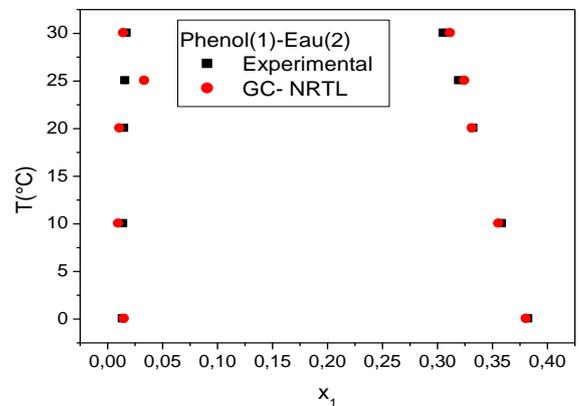


Figure IV.4 : Courbe d'équilibre du système *Phénol-eau*.

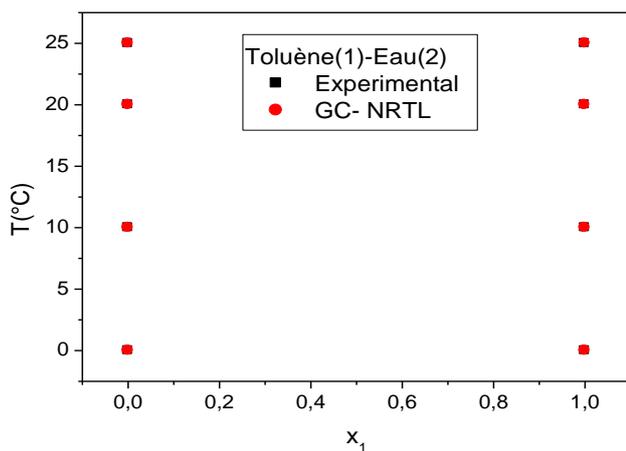


Figure IV.5: Courbe d'équilibre du système *Toluène- eau*.

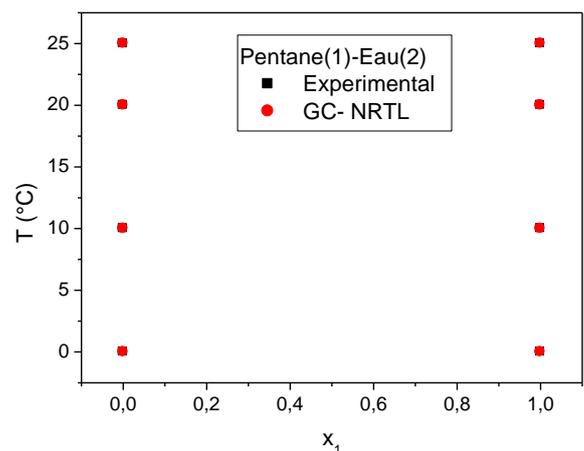


Figure IV.6 : Courbe d'équilibre du système *Pentane- eau*.

A partir des figures (IV.3), (IV.4),(IV.5) et (IV.6), il est constaté que les résultats obtenus par le biais du modèle basée sur la nouvelle approche GC- NRTL sont assez proches des valeurs expérimentales, reproduisant les cas d'immiscibilité et ce pour l'ensemble des systèmes considérés.

IV.4.2.1 Evaluation des résultats de ELL

Afin d'estimer la fiabilité du modèle GC-NRTL les moyennes des déviations absolues et relatives ont été calculées selon les équations suivantes:

$$DMA = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [|x_{\text{exp}}^I - x_{\text{calc}}^I| + |x_{\text{exp}}^{II} - x_{\text{calc}}^{II}|]_j$$

La déviation moyenne relative est donnée par l'équation suivante:

$$DMR = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\frac{|x_{\text{exp}}^I - x_{\text{calc}}^I|}{x_{\text{exp}}^I} + \frac{|x_{\text{exp}}^{II} - x_{\text{calc}}^{II}|}{x_{\text{exp}}^{II}}]_j$$

Les valeurs obtenues sont de **0.0057** et **0.38** pour la DMA et DMR, respectivement, ce qui est encourageant.

IV.5 Effet de la variation de la température sur les paramètres d'interaction entre groupes pour ELL

D'après le tableau (IV.3), il est clair que la température a une grande influence sur les valeurs de paramètres d'interaction. Donc, il est nécessaire d'avoir des corrélations pour le calcul de ces paramètres à différentes températures.

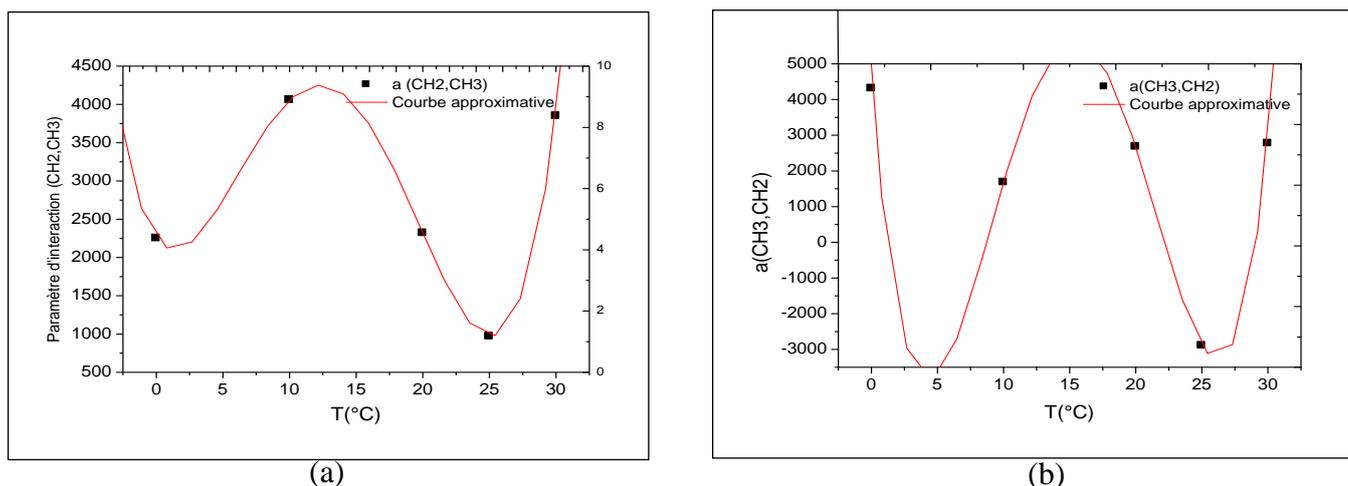
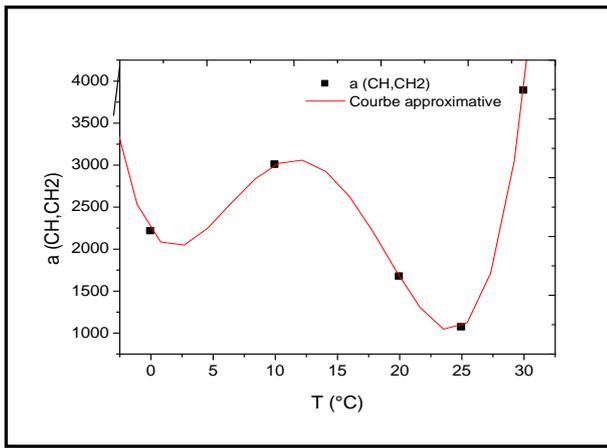
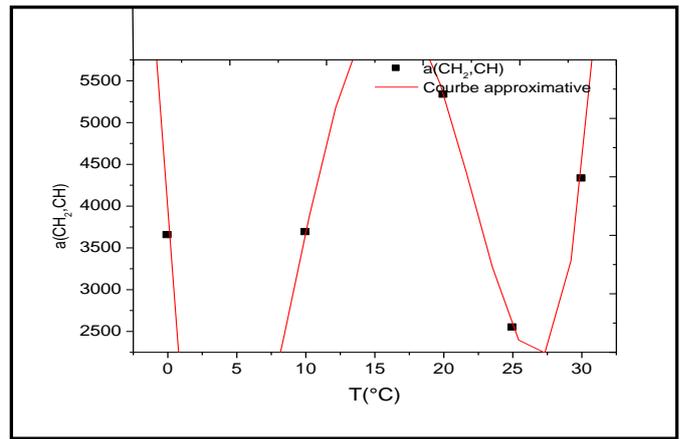


Figure IV.7 : Les paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm} en fonction de température.

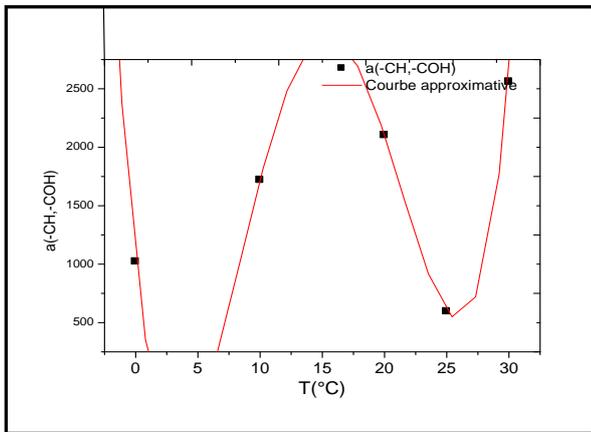
(a) $a(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$,(b) $a(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$



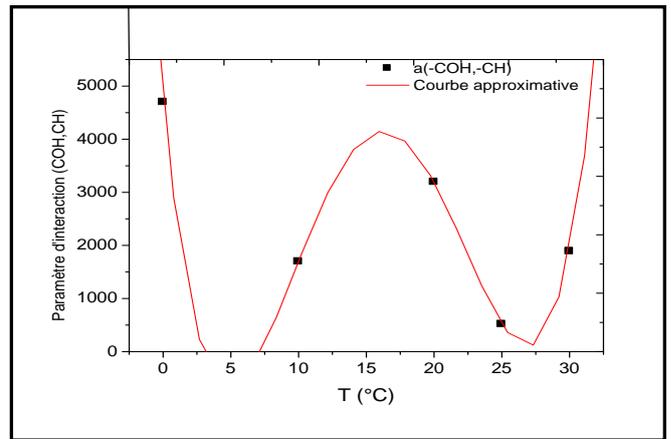
(c)



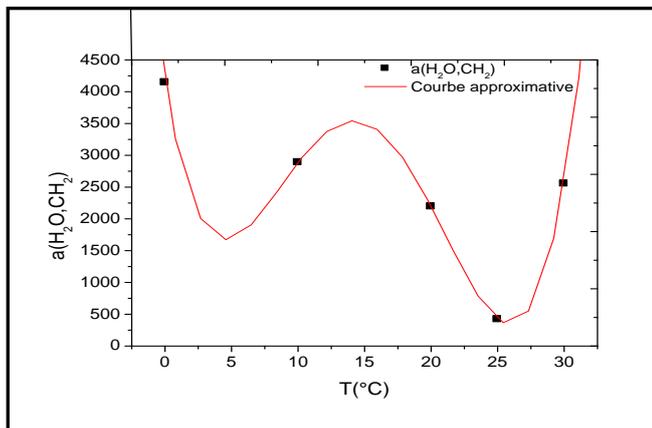
(d)



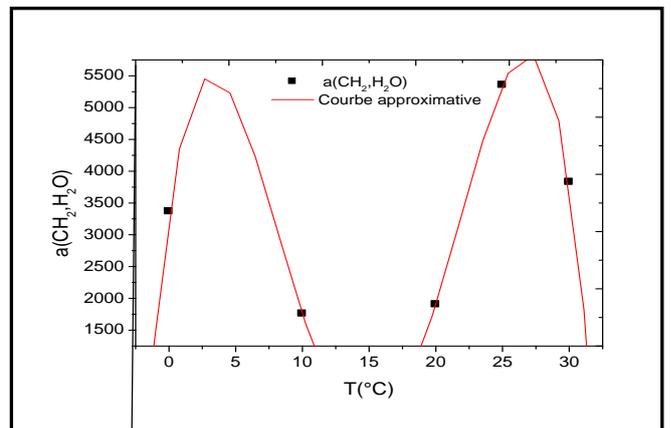
(e)



(f)



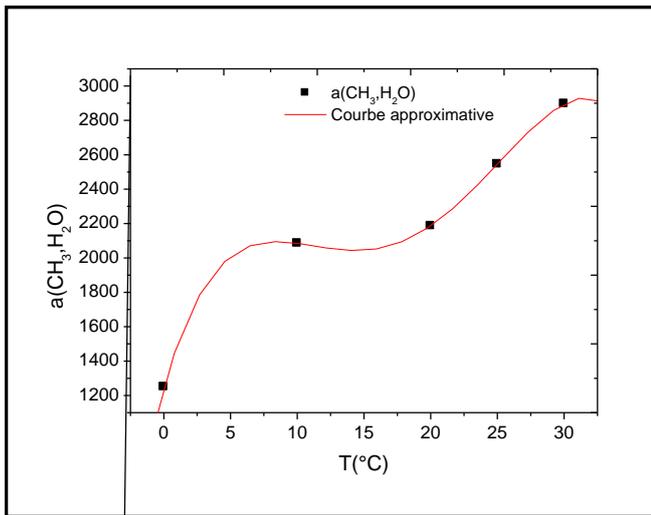
(g)



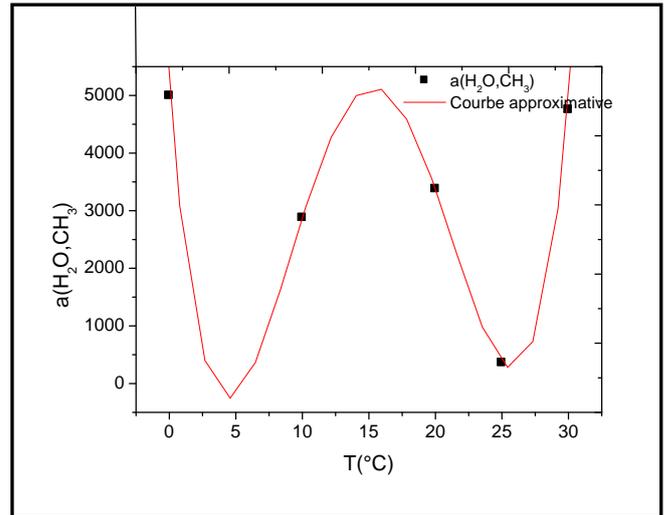
(h)

Figure IV.8 : Les paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm} en fonction de température.

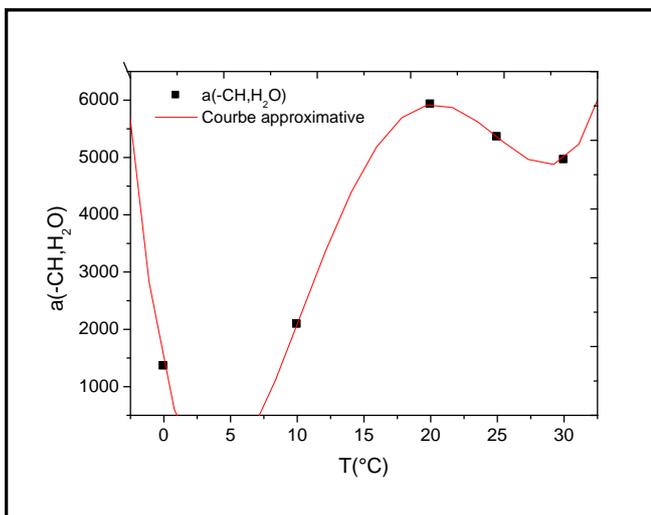
(c) $a(CH,CH_2)$, (d) $a(CH_2,CH)$ (e) $a(CH,COH)$, (f) $a(COH,CH)$, (g) $a(CH_2,H_2O)$, (h) $a(H_2O,CH_2)$,



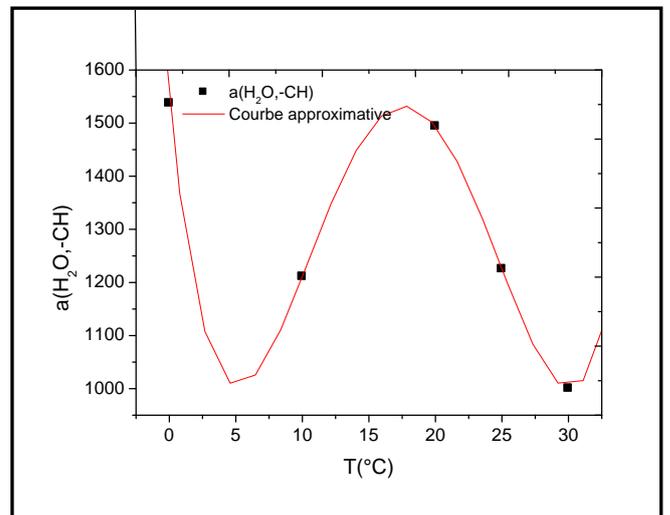
(i)



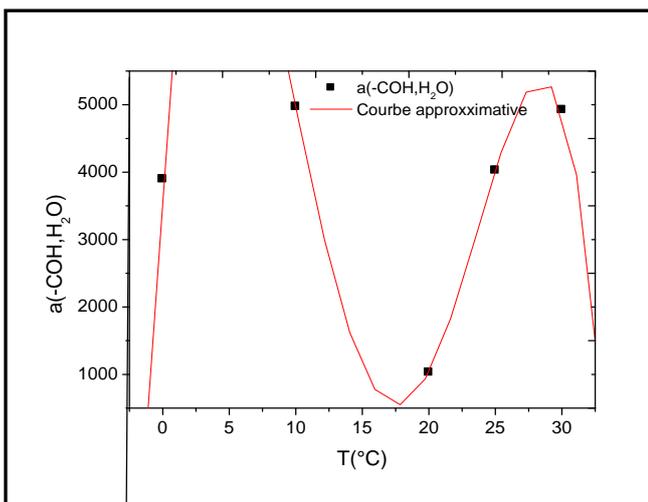
(j)



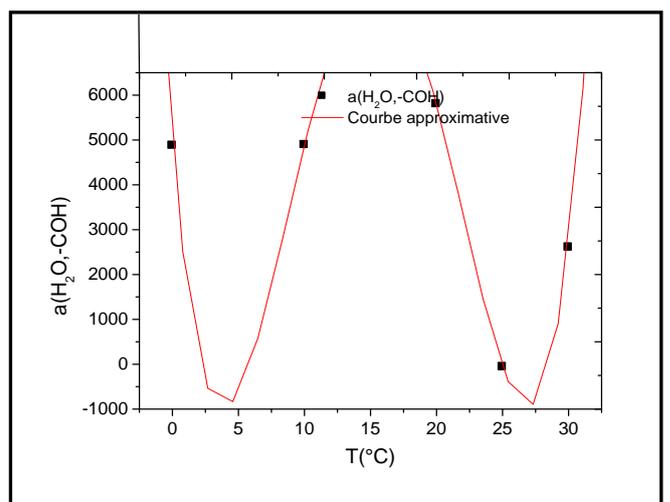
(k)



(l)



(m)



(n)

Figure IV.9 : Les paramètres d'interaction A_{ml} et A_{lm} en fonction de température.

(i) $a(\text{CH}_3, \text{H}_2\text{O})$, (j) $a(\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3)$, (k) $A(\text{CH}, \text{H}_2\text{O})$, (l) $A(\text{H}_2\text{O}, \text{CH})$,

(m) $A(\text{COH}, \text{H}_2\text{O})$, (n) $A(\text{H}_2\text{O}, \text{COH})$.

Les fonctions polynômiales donnant a_{ml} et a_{lm} (paramètre d'interaction entre chaque pair de groupe (m,l) et (l,m)) ont été obtenues à partir des résultats calculés avec des facteurs de corrélation très proche de l'unité pour la plupart des cas. Les constantes des polynômes d'approximation des paramètres d'interaction entre groupe sont regroupées dans le tableau suivant:

Tableau (IV.14) : Constantes des polynômes d'approximation des paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm}

Groupe		$a_{ml} = C1 + C2T + C3T^2 + C4T^3 + C5T^4$					$a_{lm} = B1 + B2T + B3T^2 + B4T^3 + B5T^4$				
m	L	C1	C2	C3	C4	C5	B1	B2	B3	B4	B5
-CH ₃	-CH ₂	4313.59	-387.07	2.52	1.33	-0.035	2251.4	-320.72	114.31	-7.92	0.1510
-CH ₃	H ₂ O	1249.83	61.26	8.26	-0.81	0.0173	4995.17	-2345.4	378.3	-19.73	0.324
-CH ₂	H ₂ O	3365.68	173.58	-68.55	4.21	-0.0701	4145.11	1598.28	-317.8	17.44	-0.289
-CH ₂	-CH	3649.93	-2375.1	424.67	-22.27	0.359	2210.4	-137.91	54.97	-4.179	0.0854
-CH	-COH	1020.92	985.86	-166.2	8.93	-0.148	4696.64	-3671.3	591.23	-30.24	0.4838
-CH	H ₂ O	3365.68	674.22	-160.3	9.22	-0.154	1537.36	1880.27	-354.7	19.66	-0.331
-COH	H ₂ O	3897.83	-945.48	228.23	-15.18	0.288	4875.43	-4397.4	797.14	-42.70	0.698

Pour tester la fiabilité des fonctions polynomiales données dans le tableau précédent, quatre systèmes binaires ont été choisis. Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs expérimentales reportées dans la littérature [81], comme le montre le Tableau (IV.15).

Tableau (IV.15) : Prédiction de ELL en utilisant les paramètres d'interaction entre groupes calculés.

Methanol(1)-Cyclohexane(2) à 25°C				Methanol(1)-Hexadecane(2) à 25°C				Benzène(1)- eau(2) à 25°C			
Expérimentale		Calculé		Expérimentale		Calculé		Expérimentale		calculé	
X ₁ ^I	X ₁ ^{II}	X ₁ ^I	X ₁ ^{II}	X ₁ ^I	X ₁ ^{II}	X ₁ ^I	X ₁ ^{II}	X ₁ ^I	X ₁ ^{II}	X ₁ ^I	X ₁ ^{II}
0.1244	0.8285	0.1224	0.8271	0.0475	0.9971	0.0287	0.9999	4.2e-3	/	4.01e-	3.81-03
3											
Hexane (1)- eau(1) à 20°C											
Expérimentale		Calculé									
X ₁ ^I	X ₁ ^{II}	X ₁ ^I	X ₁ ^{II}								
2.15E-	0.9995	0.00	0.9999								
06											

Il est clair à partir de ce tableau que les résultats calculés sont très proches des valeurs expérimentales et donc le modèle GC- NRTL obtenu par l'introduction du concept de groupes dans le modèle NRTL a prouvé sa fiabilité pour la prédiction des compositions concernant les quatre systèmes binaires liquide- liquide.

Le modèle GC-NRTL a été testé pour les équilibres liquide- liquide et il a donné des bons résultats mais es- qu'on peut utiliser ce dernier pour les équilibres liquide- vapeur ? La réponse de cette question dépend des résultats obtenus et présentés dans la partie suivante.

Partie II

Equilibre liquide-vapeur

- *Systèmes considérés pour ELV.*
- *Algorithmes d'estimation des paramètres d'interaction de groupes pour ELV.*
- *Résultats et discussion de nouveau modèle GC-NRTL Pour L'ELV.*

IV.6 Les systèmes considérés pour Les équilibres liquide-vapeur

Les systèmes considérés sont des systèmes binaires liquide-vapeur tirés de la littérature [83] et dont la majorité présente des cas d'azéotropie (Tableau (IV.16)), qui est aussi assez difficile à prédire par le biais de modèles thermodynamiques [84-85].

Tableau(IV.16) : les systèmes considérés pour ELV.

N°	Système	Formule chimique
1	Chloroforme(1), Méthanol(2))	CHCl ₃
		CH ₄ O
2	Méthanol(1), Ethanol (2)	CH ₄ O
		C ₂ H ₆ O
3	Acétone (1), Méthanol(2)	C ₃ H ₆ O
		CH ₄ O
4	Ethanol(1), Eau(2)	C ₂ H ₆ O
		H ₂ O
5	Méthanol(1), Benzène(2)	CH ₄ O
		C ₆ H ₆
6	Méthanol (1),Cyclohexane(2))	CH ₄ O
		C ₆ H ₁₂
7	Ethanol(1), Benzène(2))	C ₂ H ₆ O
		C ₆ H ₆
8	Ethanol(1), Cyclohexane(2)	C ₂ H ₆ O
		C ₆ H ₁₂
9	Hexane(1), Ethanol(2)	C ₆ H ₁₄
		C ₂ H ₆ O

Les propriétés des corps pur utilisées pour l'estimation des paramètres d'interaction entre groupes sont données dans annexe.

Les paramètres de l'algorithme génétique utilisés pour les 9 systèmes considérés sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.17) : Les valeurs des paramètres utilisés dans l'algorithme génétique pour ELV.

Nom	Valeur
La taille de la population	100
Dimension de chromosome	32
Probabilité de sélection q	0.5
Probabilité de croisement pc	0.04
Probabilité de mutation pm	0.5

Après modélisation et choix de la méthode d'optimisation, trois sous programmes ont été développés et intégrés dans le programme principal « Algorithme génétique ». Le premier permet l'estimation des paramètres d'interaction entre chaque pair des groupes à une température égale à 25°C, le deuxième donne les valeurs des compositions de la phase vapeur et les résultats du dernier sont les paramètres d'interaction entre groupes pour différentes valeurs de température (25, 35, 40, 45, 55°C).

Les programmes développés sont fondés sur les algorithmes présentés dans la section suivante. Les algorithmes de calcul de la fugacité de la phase liquide et la fugacité de la phase vapeur sont insérés dans l'annexe.

IV.7. Algorithmes de calcul d'équilibre liquide- vapeur

IV.7.1. Algorithme d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes

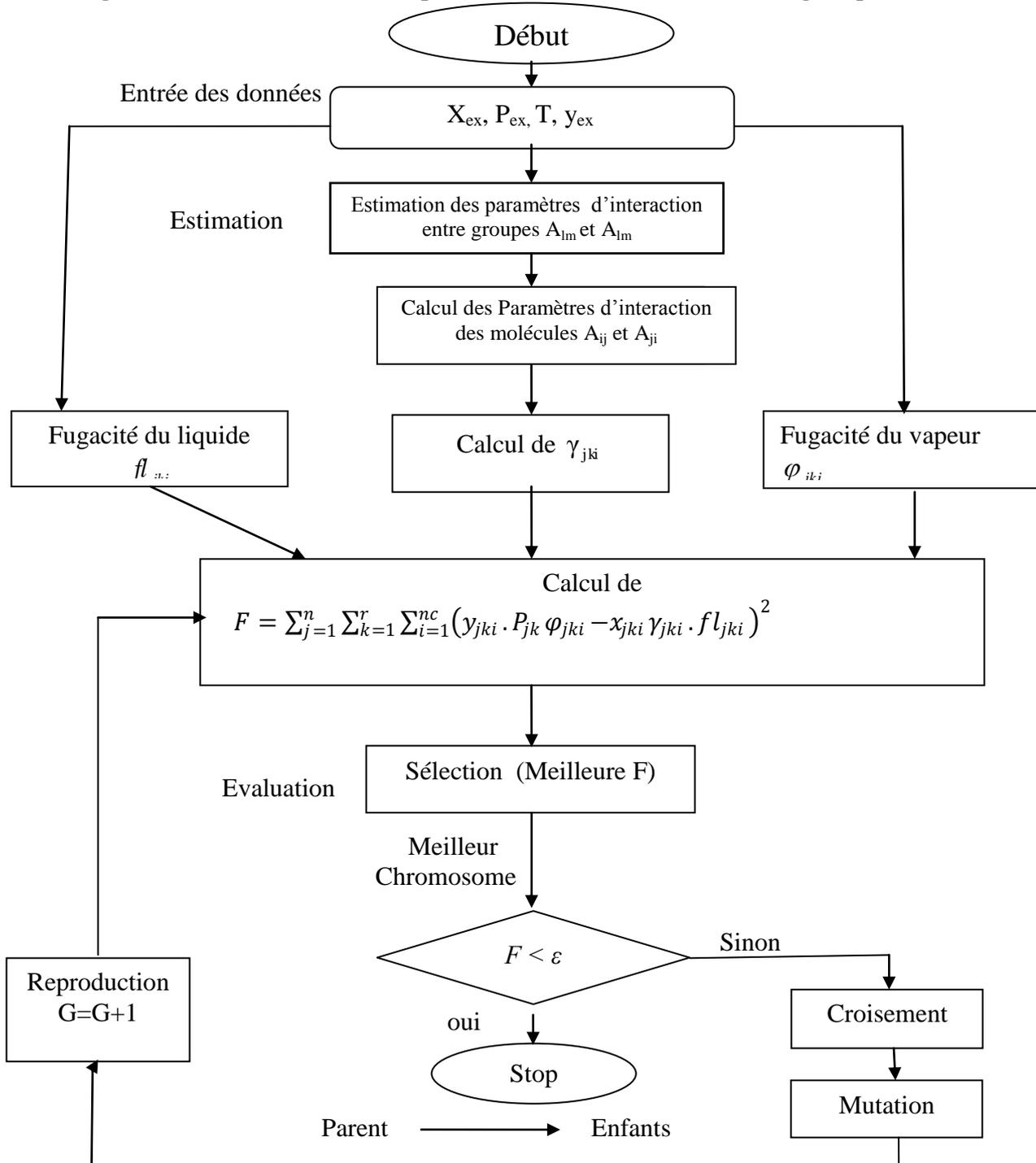


Figure IV.10 : Organigramme de l'algorithme d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes pour ELV

IV.7.2. Calcul des compositions molaires de la phase vapeur

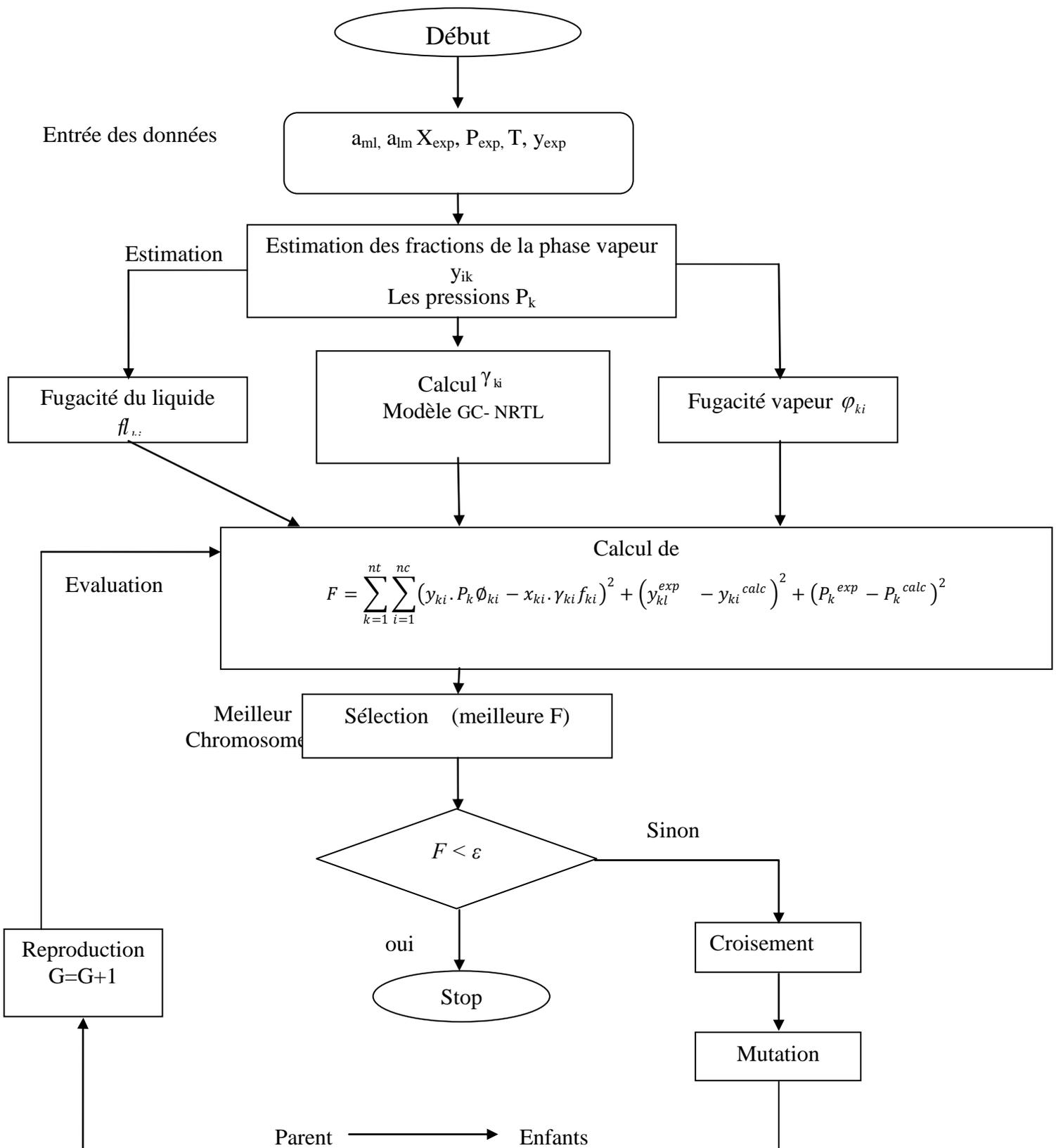


Figure IV.11 : Organigramme d'AG pour le calcul des compositions molaires

IV.8. Résultats et discussions d'ELV

Le tableau suivant regroupe les paramètres d'interaction entre groupes estimés constituant les systèmes liquide- vapeur binaires considérés à 25°C.

Tableau (IV.18) : La matrice des paramètres d'interaction entre groupes estimés à 25°C.

	H ₂ O	CH ₃ OH	-CH ₃	-CH ₂ OH	ACH	C=O	CHCl ₃	ACH ₂	-CH ₂
H ₂ O	0	--	491.05	747.822	--	--	--	--	--
CH ₃ OH	--	0	-97.592	-563.181	164.261	-166.004	101.510	858.243	--
-CH ₃	-14.16	-96.964	0	422.274	15.146	217.661	--	326.174	423.68
-CH ₂ OH	-457.696	-481.694	-85.462	0	-574.391	--	--	-4.790	334.103
ACH	--	144.418	73.081	483.562	0	--	--	--	--
C=O	--	265.304	820.414	--	--	0	--	--	--
CHCl ₃	--	162.817	--	--	--	--	0	--	--
ACH ₂	--	-82.106	-73.241	162.707	--	--	--	0	--
-CH ₂	--	--	-567.397	14.956	--	--	--	--	0

Ces paramètres estimés ont été utilisés pour la reproduction des compositions des deux phases en équilibre pour les 9 systèmes considérés. Les résultats obtenus sont regroupés dans des tableaux et illustrés sous forme des graphes.

IV.8.1. Système 01 : (Chloroforme(1), Méthanol (2)) ; (CHCl₃ , CH₃OH)

Les résultats obtenus de système *Chloroforme- Méthanol* sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau (IV.19): Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC- NRTL (*système N°1*).

Données expérimentales			Résultats du GC- NRTL		erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{call}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.170	0	0	0	0.171	0.001	0
0.182	0.023	0.1	0.085	0.180	0.002	0.015
0.276	0.3	0.555	0.540	0.278	0.002	0.015
0.316	0.738	0.738	0.733	0.318	0.002	0.005
0.309	0.960	0.795	0.788	0.312	0.003	0.007
0.265	1	1	1	0.267	0.002	0
Ecart moyen	-	-	-	-	0.002	0.007
α_{ij}	0.655	-	-	-	-	-

D'après la figure (IV.12) on constate qu'il y a un léger écart entre la courbe expérimentale et la courbe obtenue en utilisant le modèle GC-NRTL. Le diagramme présente un azéotrope dont la composition de la phase liquide est égale à la composition de la phase vapeur au point x=0.738 qui représente l'intersection des deux courbes d'ébullition et de rosé.

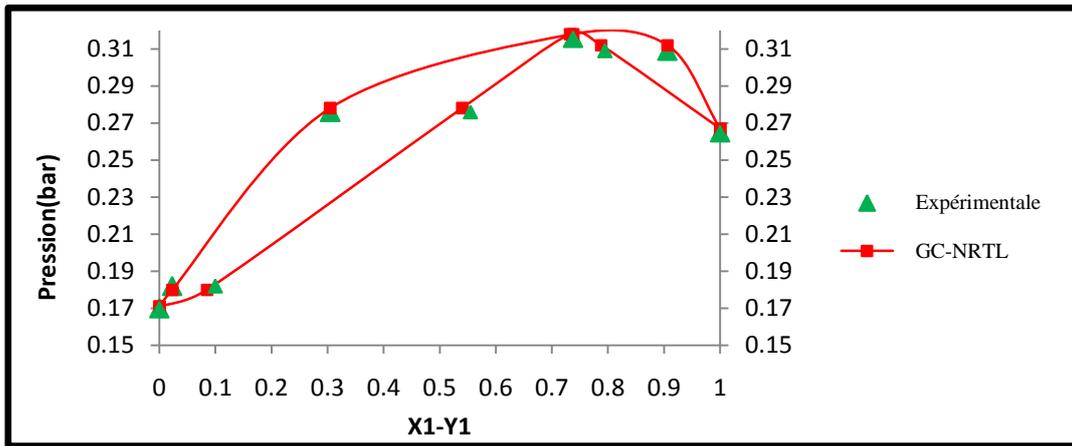


Figure IV.12 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°1).

IV.8.2. Système 02 : (Méthanol(1), Ethanol (2)) ; (CH₃OH, CH₃-CH₂OH)

Tableau (IV.20) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°2).

Données expérimentales			Résultats du GC-NRTL		Erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{call}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.0780	0	0	0	0.0793	0.0013	0
0.0822	0.0431	0.0860	0.0860	0.0832	0.001	0
0.1013	0.2564	0.4230	0.4198	0.1000	0.0013	0.0032
0.1290	0.5654	0.7360	0.7345	0.1250	0.004	0.0015
0.1536	0.8303	0.9131	0.9113	0.1510	0.0026	0.0018
0.1691	1	1	1	0.1689	0.0002	0
Ecart moyen	--	--	--	--	0.0017	0.0010
α_{ij}	0.3103	--	--	--	--	--

Les résultats obtenus sont comparés avec les valeurs des données expérimentales et on peut dire qu'on a arrivé à une meilleure estimation des paramètres d'interaction du modèle GC-NRTL, ce qui mène à une bonne prédiction des compositions des deux phases.

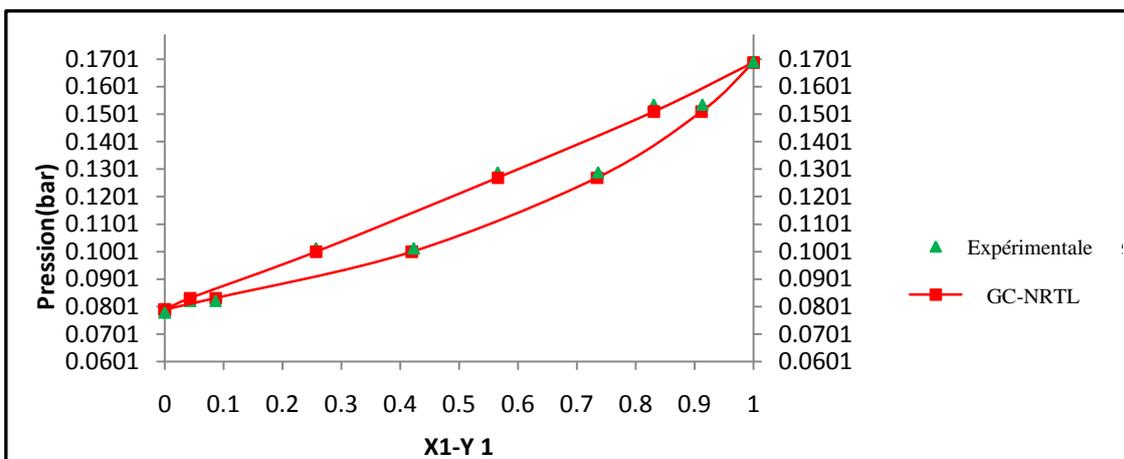


Figure IV.13 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°2).

D'après la figure ci-dessus, les diagrammes binaires expérimentaux et du modèle GC-NRTL représentent deux fuseaux étroits et très proches.

IV.8.3. Système 3 : (Acétone (1), Méthanol(2)) ; (C₃H₆O, CH₃OH)

Tableau (IV.21) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°3).

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{call}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.170	0	0	0	0.171	0.001	0
0.195	0.061	0.216	0.217	0.198	0.003	0.001
0.238	0.204	0.435	0.437	0.240	0.002	0.002
0.274	0.402	0.598	0.596	0.278	0.004	0.002
0.308	0.878	0.855	0.851	0.311	0.003	0.004
0.307	1	1	1	0.307	0	0
Ecart moyen	--	--	--	--	0.00021	0.0015
α_{ij}	0.3004	--	--	--	--	--

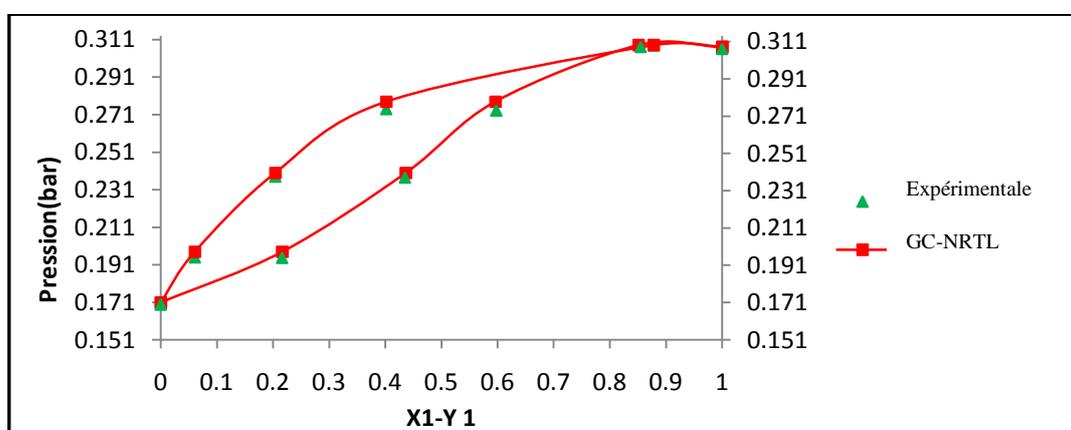


Figure IV.14 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°3).

Comme le système N°2, les diagrammes représentent deux fuseaux très proches. Pour des pressions supérieures à 0.291 bar les deux courbes d'ébullition et de rosé sont superposées.

IV.8.4. Système 04 : (Ethanol(1), Eau(2)) ; (CH₃ - CH₂OH , H₂O)

Tableau (IV.22) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°4)

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{call}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.0316	0.	0	0	0.0312	0.0004	0
0.044	0.0523	0.3164	0.3160	0.044	0	0.0004
0.061	0.167	0.5449	0.5452	0.059	0.002	0.0003
0.072	0.4902	0.679	0.6789	0.074	0.002	0.0001
0.077	0.781	0.8161	0.8157	0.077	0	0.0004
0.078	1	1	1	0.077	0.001	0
Ecart moyen	--	--	--	--	0.0009	0.000018
α_{ij}	0.2957	--	--	--	--	--

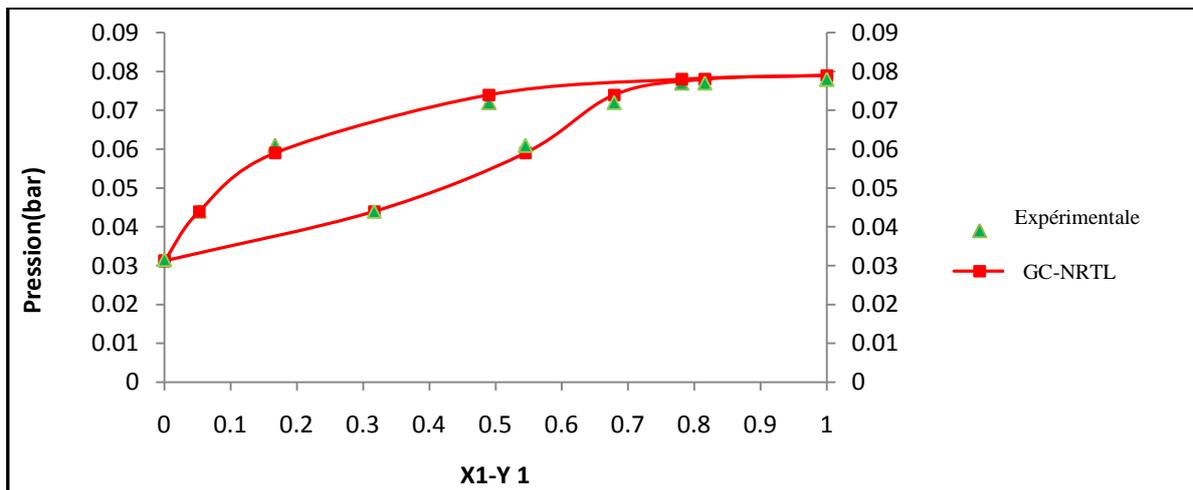


Figure IV.15 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C système N°4.

D'après la figure IV.15 un léger écart est constaté entre les deux fuseaux expérimentale et calculé pour le système N°4.

IV.8.5. Système 05: (Méthanol(1), Benzène(2)) ; (CH₃OH , C₆H₆)

Tableau (IV.23) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°5).

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{call}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.233	0.1	0.476	0.476	0.234	0.001	0
0.239	0.2	0.494	0.491	0.239	0	0.003
0.2426	0.4	0.514	0.514	0.242	0.0006	0
0.2435	0.6	0.564	0.564	0.2420	0.0015	0
0.2366	0.8	0.627	0.630	0.2370	0.0004	0.003
0.2205	0.9	0.709	0.707	0.2210	0.0005	0.002
Ecart moyen	--	--	--	--	0.00066	0.00133
α_{ij}	0.5139	--	--	--	--	--

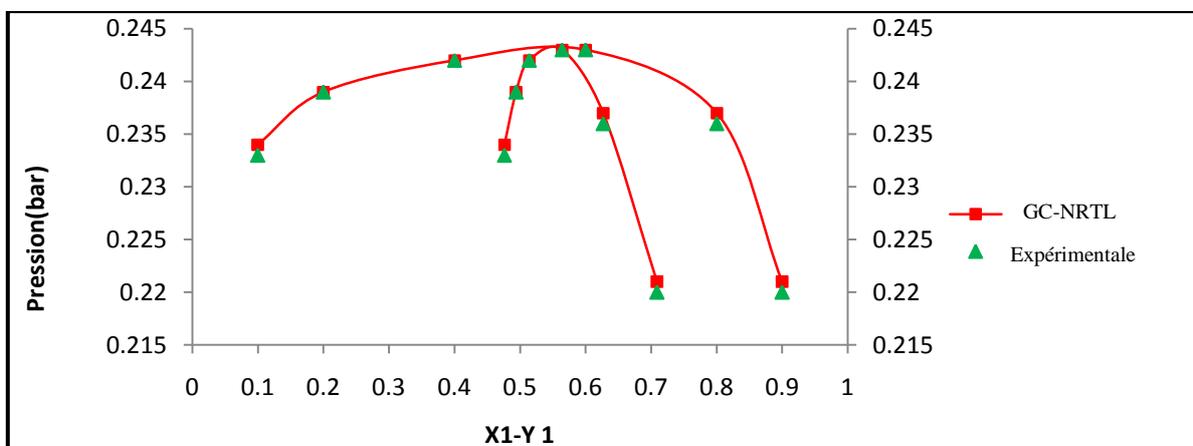


Figure IV.16: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°5).

IV.8.6. Système 06 : (Méthanol (1), Cyclohexane (2)) ; (CH₃OH , C₆H₁₂)

Tableau (IV.24) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°6).

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{call}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.130	0	0	0	0.130	0	0
0.277	0.06	0.538	0.537	0.274	0.003	0.001
0.286	0.112	0.567	0.564	0.283	0.003	0.003
0.287	0.83	0.571	0.571	0.286	0.001	0
0.235	0.962	0.713	0.715	0.235	0	0.002
0.168	1	1	1	0.167	0.001	0
Ecart moyen	--	--	--	--	0.0013	0.001
α_{ij}	0.4231	--	--	--	--	--

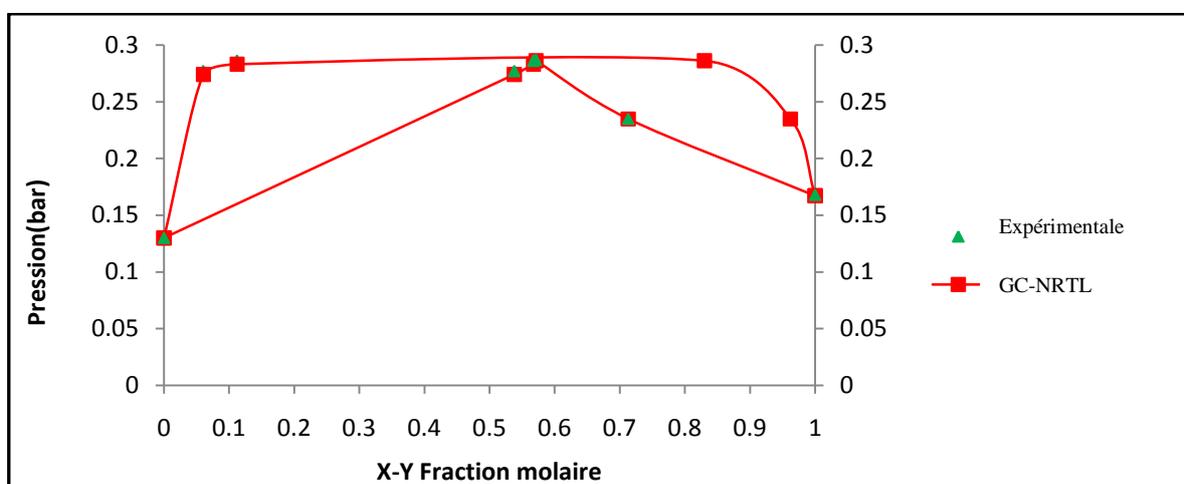


Figure IV.17: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°6).

Pour le système méthanol-cyclohexane, les deux diagrammes binaires expérimental et obtenu à l'aide du modèle GC-NRTL sont confondus (figure IV.17). Ce système est un bon exemple de la meilleure prédiction des équilibres liquide-vapeur en utilisant le modèle GC-NRTL.

IV.8.7. Système 07 : (Ethanol(1), Benzène(2)) ; (CH₃ - CH₂OH , C₆H₆)

Tableau (IV.25) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°7).

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P _{exp}	X _{exp1}	Y _{exp1}	P _{cal}	Y _{call}	ΔP	ΔY
0.1605	0.1	0.249	0.250	0.1584	0.0021	0.001
0.1639	0.2	0.283	0.280	0.1623	0.0016	0.003
0.1646	0.3	0.31	0.314	0.1630	0.0016	0.004
0.1597	0.6	0.38	0.380	0.1579	0.0018	0
0.1431	0.8	0.474	0.482	0.1411	0.002	0.008
0.1237	0.9	0.583	0.584	0.1215	0.0022	0.001
Ecart moyen	--	--	--	--	0.00188	0.0028
α_{ij}	0.5746	--	--	--	--	--

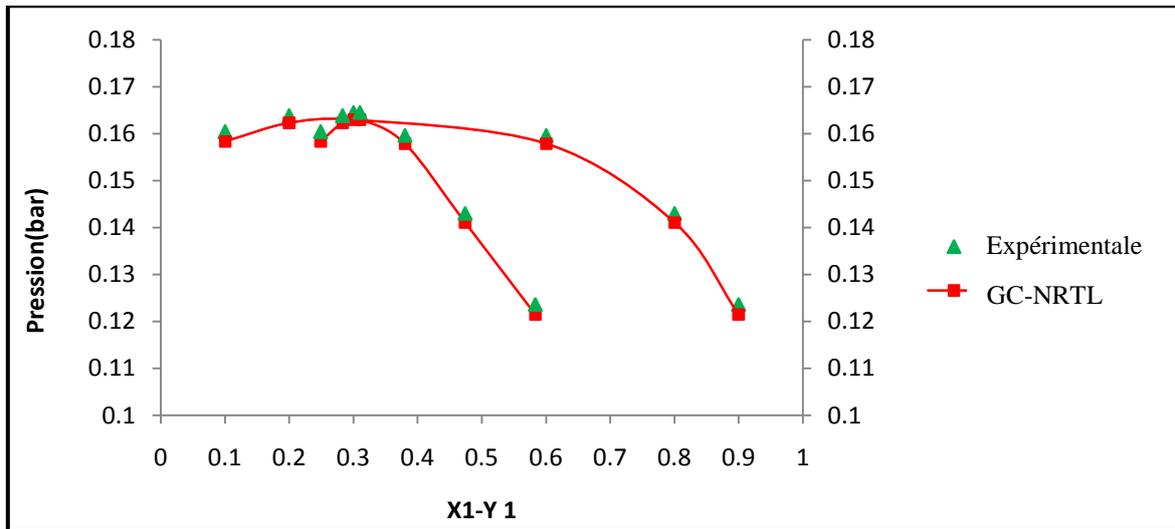


Figure IV.18: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°7).

De même, la figure IV.18 montre que les données expérimentales est très proche des valeurs obtenues en utilisant le modèle GC-NRTL.

IV.8.8. Système 08 : (Ethanol(1), Cyclohexane(2) à 25°C) ; ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$, C_6H_{12})

Tableau (IV.26) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°8).

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P_{exp} (bar)	X_{exp1}	Y_{exp1}	Y_{call}	P_{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.1837	0.1	0.318	0.326	0.1834	0.0003	0.008
0.1858	0.2	0.333	0.330	0.1867	0.0009	0.003
0.1858	0.4	0.352	0.358	0.1855	0.0003	0.006
0.1846	0.6	0.362	0.371	0.1851	0.0005	0.009
0.1753	0.8	0.398	0.400	0.1757	0.0004	0.002
0.1514	0.9	0.483	0.487	0.1522	0.0008	0.004
Ecart moyen	--	--	--	--	0.0005	0.005
α_{ij}	0.4602	--	--	--	--	--

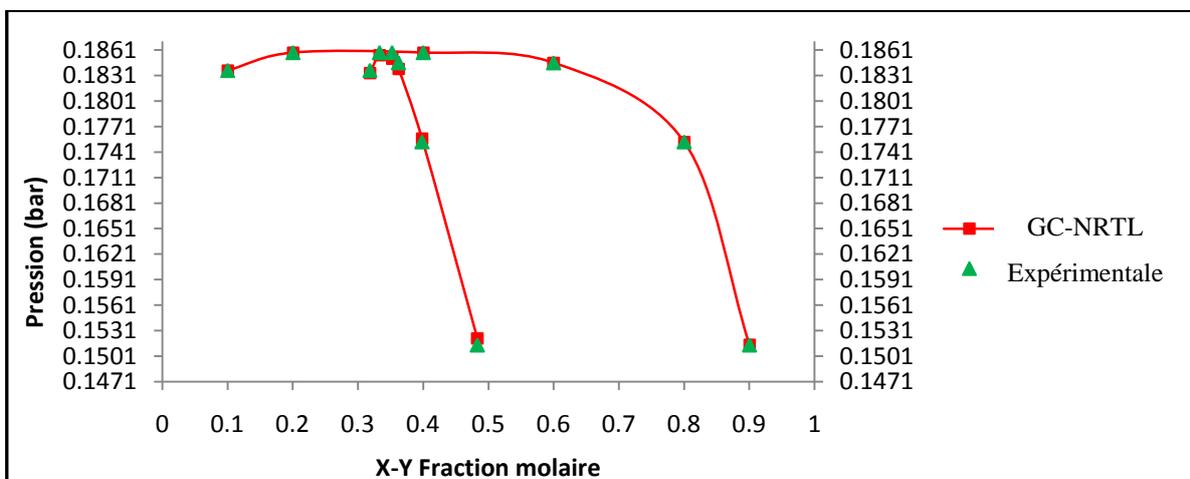


Figure IV.19: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°8).

D'après la figure IV.19, le modèle GC-NRTL a donné une meilleure prédiction pour le système Ethanol- Cyclohexane.

IV.8.9. Système 9 : (Hexane(1), Ethanol(2)) ; (C₆H₁₄, CH₃-CH₂OH)

Tableau (IV.27) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (système N°9).

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P _{exp} (bar)	X _{exp1}	Y _{exp1}	Y _{cal1}	P _{cal} (bar)	ΔP	ΔY
0.1935	0.1	0.62	0.615	0.1923	0.0012	0.005
0.2294	0.2	0.694	0.690	0.2291	0.0003	0.004
0.2437	0.3	0.721	0.716	0.2430	0.0007	0.005
0.2521	0.5	0.739	0.737	0.2515	0.0006	0.002
0.2538	0.7	0.749	0.749	0.2537	0.0001	0
0.2525	0.9	0.776	0.771	0.2526	0.0001	0.005
Ecart moyen	--	--	--	--	0.0005	0.0035
α_{ij}	0.4589	--	--	--	--	--

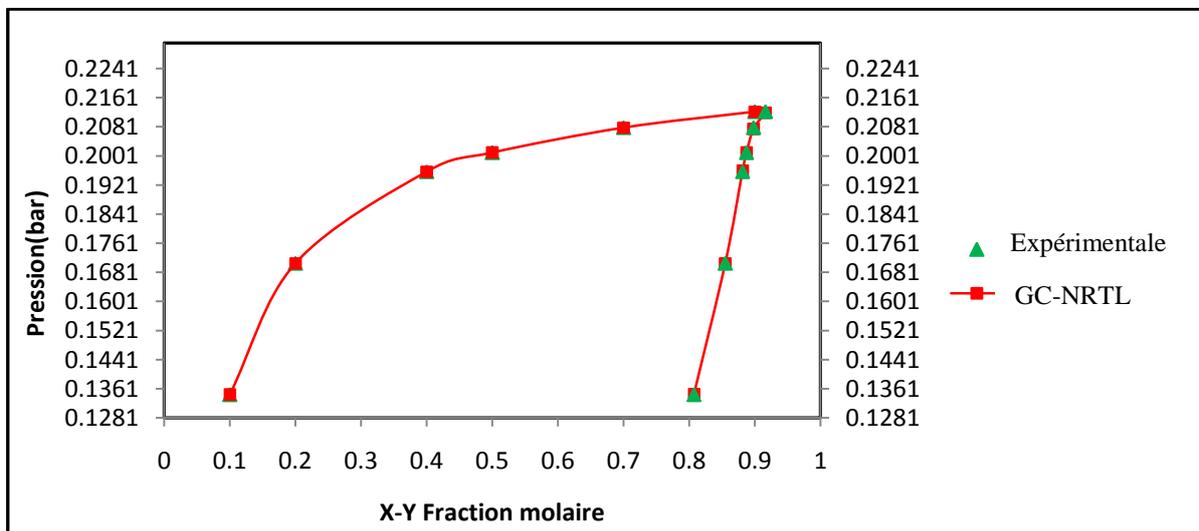


Figure IV.20: Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (système N°9).

Le phénomène d'azéotropie est fréquent pour des mélanges dont les constituants ont des volatilités voisines ainsi que pour des mélanges présentant de forte déviation à l'idéalité. En isotherme, l'extremum des pressions de bulle et de rosée est le plus souvent un maximum, on parle d'azéotrope à maximum ou azéotrope positif. Ce cas correspond à des déviations positives à l'idéalité ($g^E > 0$). La courbe de rosée et de bulle présentent donc obligatoirement un extremum (figure IV.12, IV.16, IV.17, IV.18 et IV.19). A ce point, les deux corps purs ont la même pression de vapeur saturante (**Point de Bancroft**). En effet, si elles ne présentaient pas d'extremum, elles seraient horizontales et confondues sur la gamme des compositions. Les pressions de bulle et de rosée seraient constantes quelque soit la composition du mélange et le mélange se comporterait comme un corps pur, ce qui est rigoureusement impossible.

IV.8.10 Evaluation des résultats de ELV

Afin d'estimer la fiabilité du modèle GC-NRTL les moyennes des déviations absolues et relatives ont été calculées selon les équations suivantes:

$$DMAY = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [| y_{\text{exp}} - y_{\text{calc}} |]$$

$$DMAP = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [| P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}} |]$$

La déviation moyenne relative est donnée par l'équation suivante:

$$DMRY = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\frac{| Y_{\text{exp}} - Y_{\text{calc}} |}{Y_{\text{exp}}}]$$

$$DMRP = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N [\frac{| P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}} |}{P_{\text{exp}}}]$$

Les valeurs obtenues sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.28) : Evaluation des résultats de ELV

DMAY	DMAP	DMRY	DMRP
0.00264	0.001301	0.00764	0.00803

IV.9. Effet de la variation de la température sur les paramètres d'interaction entre groupes pour ELV

Dans cette section, on va étudier l'influence de la variation de la température sur les paramètres d'interaction entre chaque pair de groupes constituant les systèmes considérés. Les cinq systèmes considérés ont été sélectionnés à partir la base des données (DECHEMA) « *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* » [83],[86-88] (tableau IV.29) .

Tableau (IV.29) : Les systèmes considérés pour l'étude de l'effet de la température sur les paramètres d'interaction entre groupe d'ELV.

N° système	Nomenclature	Température et référence
1	Acétone (1)	25, 35,40[83], 45,55[86]
	Méthanol(2)	
2	Méthanol(1)	25, 35,40,45,55[83]
	Benzène (2)	
3	Méthanol(1)	25,35,40[83], 45[86],55[87]
	Cyclohexane(2)	
4	Ethanol(1)	25 ,35[86], 40,45,55[83]
	Benzène(2)	
5	Hexane(1)	25,35[87],40[88], 45[86],55[87]
	Ethanol(2)	

Pour chaque température, les paramètres d'interaction entre groupe sont initialisés et les propriétés physiques des corps purs constituant les deux phases liquide et vapeur (Annexe) sont injectées dans le programme. Les paramètres d'interaction entre groupes optimaux obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau(IV.30) : les paramètres d'interactions entre groupes à 25,35,40,45 et 55°C.

Groups		a_{ml}					a_{lm}				
m	l	298 K	308K	313 K	318k	328 K	298 K	308K	313 K	318k	328 K
CH ₃ OH	-CH ₃	135.694	428.387	-37.239	-98.802	-53.489	-95.388	465.478	-57.448	-77.581	366.588
CH ₃ OH	ACH	83.985	93.092	449.150	489.617	-5.375	175.537	-16.352	63.371	901.747	913.712
CH ₃ OH	-C=O	253.873	-228.438	91.372	-527.021	-103.838	-599.569	-449.296	-345.953	-203.554	-94.1
CH ₃ OH	ACH ₂	499.357	166.300	-36.860	35.587	-30.686	976.749	764.019	131.004	64.910	878.624
-CH ₃	-CH ₂ OH	448.226	212.180	4.114	233.168	498.432	765.76	-485.273	797.810	938.854	727.513
-CH ₃	ACH	-87.628	356.099	227.784	277.017	469.359	454.238	371.498	25.370	374.465	114.987
-CH ₃	-C=O	483.104	356.096	-0.735	-47.644	454.075	169.761	655.548	450.132	441.729	305.757
-CH ₃	-CH ₂	-355.45	71.761	-460.466	-230.457	50.299	44.36	203.841	52.185	120.661	140.183
-CH ₂ OH	ACH	121.416	-192.108	634.169	389.065	-363.295	-593.438	-415.384	-23.139	501.400	-219.919
-CH ₂ OH	-CH ₂	325.914	650.695	274.591	850.317	-112.271	190.517	259.335	406.588	153.967	449.342

Les paramètres d'interactions entre groupes (tableau IV.30) sont ensuite utilisés pour le calcul des paramètres d'interaction entre molécules (équations (II.47), (II.48)). Le tableau suivant regroupe les paramètres d'interaction entre molécules constituant chaque système.

Tableau(IV.31) : les paramètres d'interactions entre molécules à 25, 35,40,45 et 55°C.

Molécule		A_{ij}					A_{ji}				
i	j	298 K	308K	313 K	318k	328 K	298 K	308K	313 K	318k	328 K
C ₃ H ₆ O	CH ₃ O	-42.092	1027.826	1027.826	112.949	1032.320	1042.433	1211.594	1211.594	-231.738	602.504
CH ₄ O	C ₆ H ₆	503.913	558.552	558.552	2937.706	-32.254	1053.222	-98.114	-98.114	5410.483	548.227
CH ₄ O	C ₆ H ₁₂	299.147	997.801	997.801	213.527	-184.119	5860.495	4584.115	4584.115	389.462	5271.746
C ₂ H ₆ O	C ₆ H ₆	1416.715	710.855	710.855	5168.519	1862.331	6664.843	-536.409	-536.409	6427.215	596.355
C ₆ H ₁₄	C ₂ H ₆ O	414.162	2564.113	2564.113	643.020	59.281	1591.782	2734.646	2734.646	4839.793	1590.82

Les paramètres d'interaction entre molécules et les paramètres d'interaction entre groupes varient en fonction de la température. Pour simplifier la procédure d'estimation des paramètres d'interaction entre groupes de la nouvelle approche GC-NRTL, on a proposé d'approximer a_{ml} et a_{lm} à une fonction polynomiale d'ordre 4 (figure IV.21,IV.22....et IV.40). Les polynômes sont obtenus avec des facteurs de corrélation très proche de l'unité pour la plupart des cas.

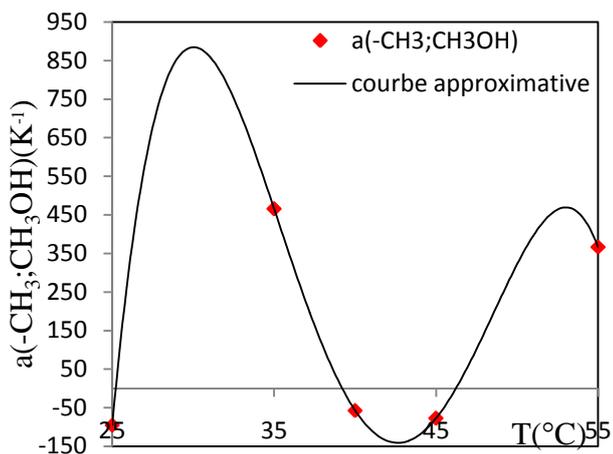


Figure IV.21: Paramètre d'interaction (-CH₃;CH₃OH) en fonction de la T

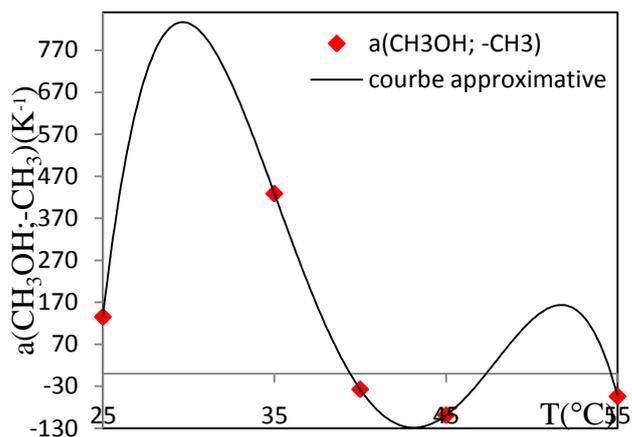


Figure IV.22: Paramètre d'interaction (CH₃OH; -CH₃) en fonction de la T

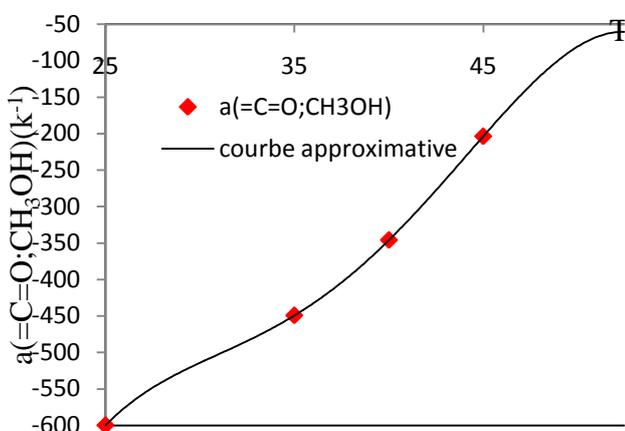


Figure IV.23: Paramètre d'interaction (=C=O;CH₃OH) en fonction de la T

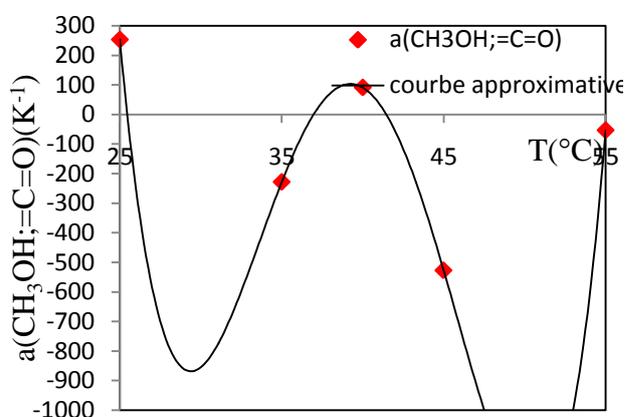


Figure IV.24: Paramètre d'interaction (CH₃OH;=C=O) en fonction de la T

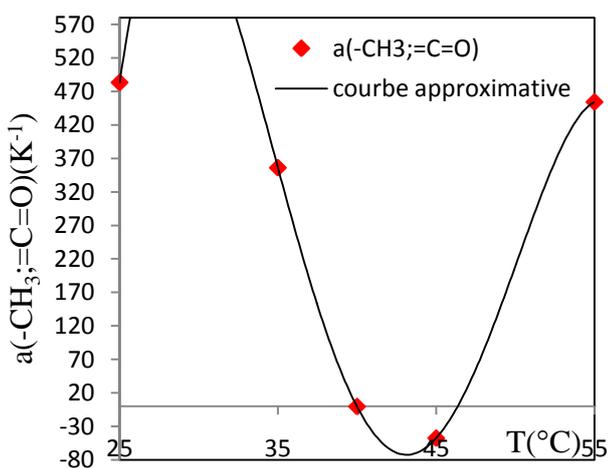


Figure IV.25: Paramètre d'interaction (-CH₃;=C=O) en fonction de la T

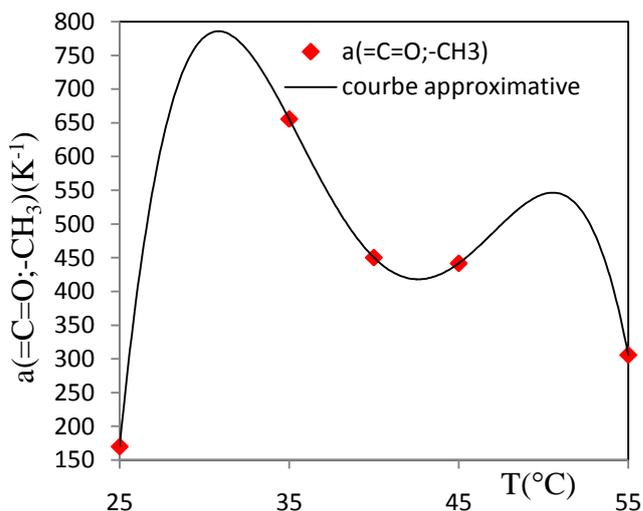


Figure IV.26: Paramètre d'interaction (=C=O;-CH₃) en fonction de la T

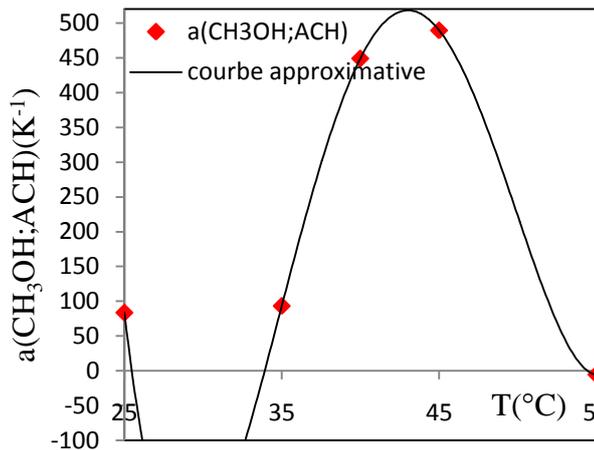


Figure IV.27: Paramètre d'interaction ($CH_3OH;ACH$) en fonction de la T

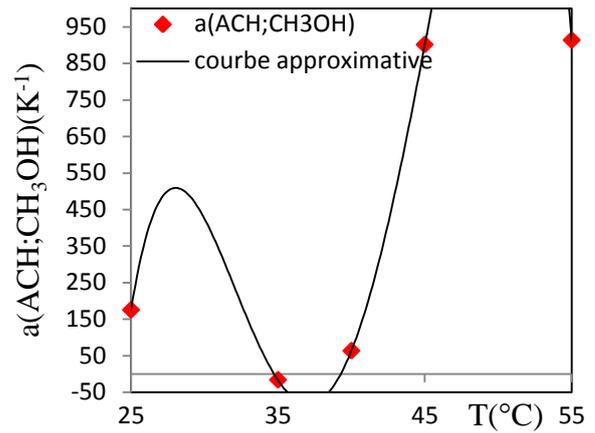


Figure IV.28: Paramètre d'interaction ($ACH;CH_3OH$) en fonction de la T

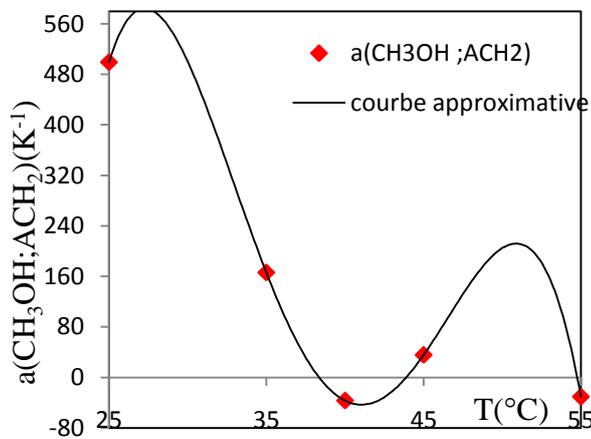


Figure IV.29: Paramètre d'interaction ($CH_3OH;ACH_2$) en fonction de la T

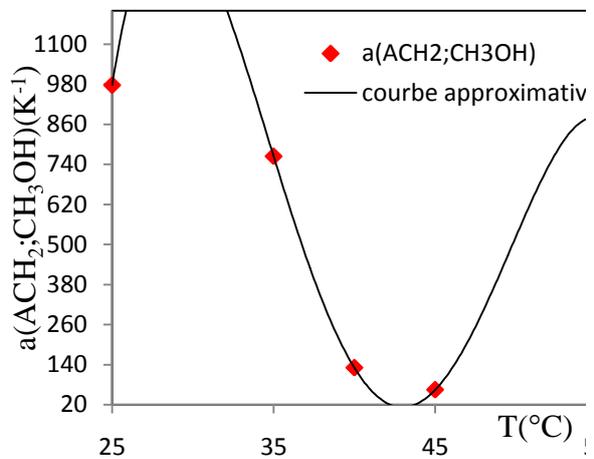


Figure IV.30: Paramètre d'interaction ($ACH_2;CH_3OH$) en fonction de la T

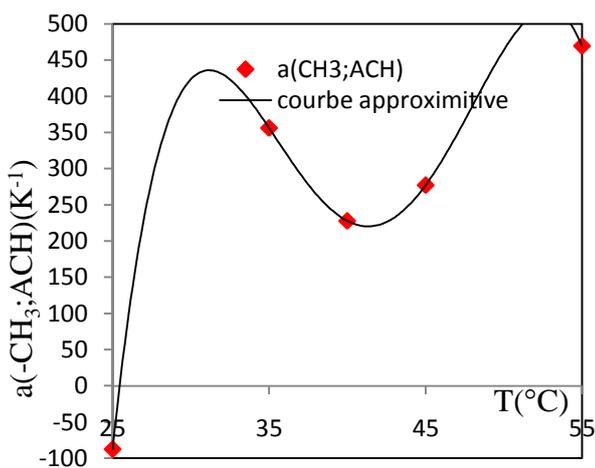


Figure IV.31: Paramètre d'interaction ($-CH_3;ACH$) en fonction de la T

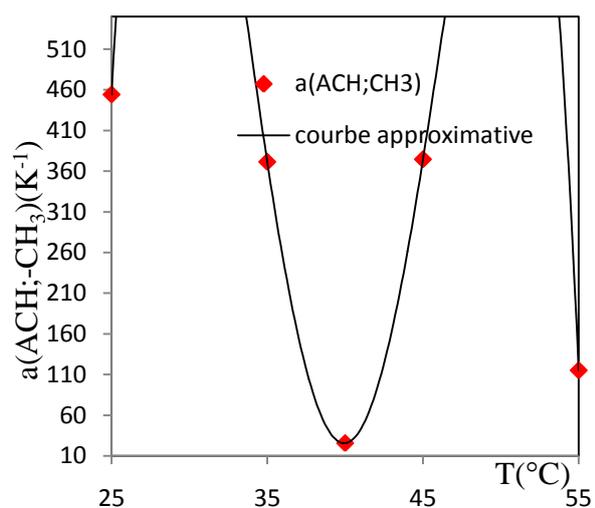


Figure IV.32: Paramètre d'interaction ($ACH;-CH_3$) en fonction de la T

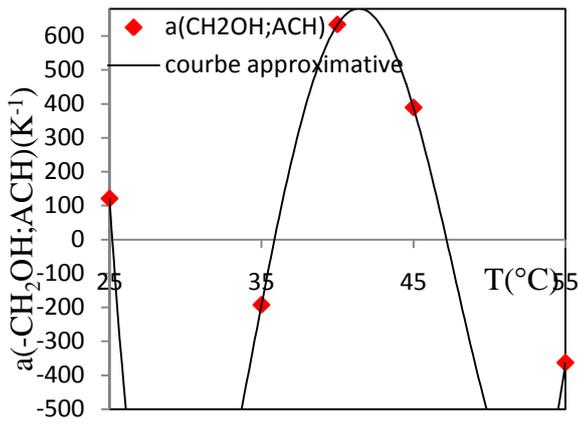


Figure IV.33: Paramètre d'interaction $(-CH_2OH;ACH)$ en fonction de la T

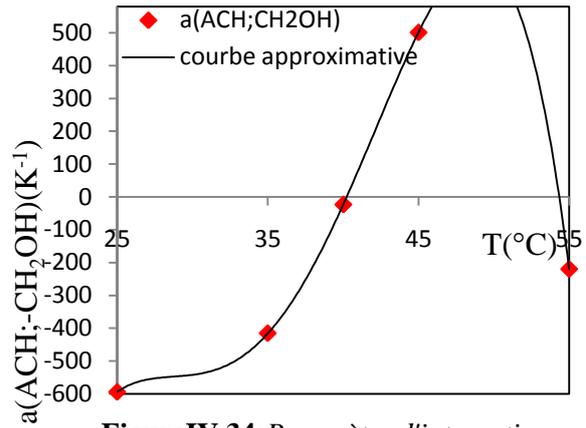


Figure IV.34: Paramètre d'interaction $(ACH;-CH_2OH)$ en fonction de la T

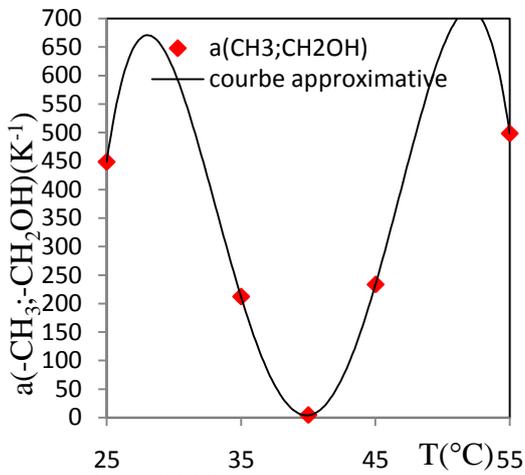


Figure IV.35: Paramètre d'interaction $(-CH_3;-CH_2OH)$ en fonction de la T

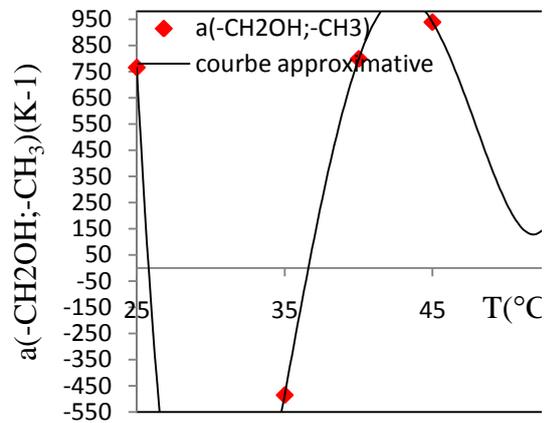


Figure IV.36: Paramètre d'interaction $(-CH_2OH;-CH_3)$ en fonction de la T

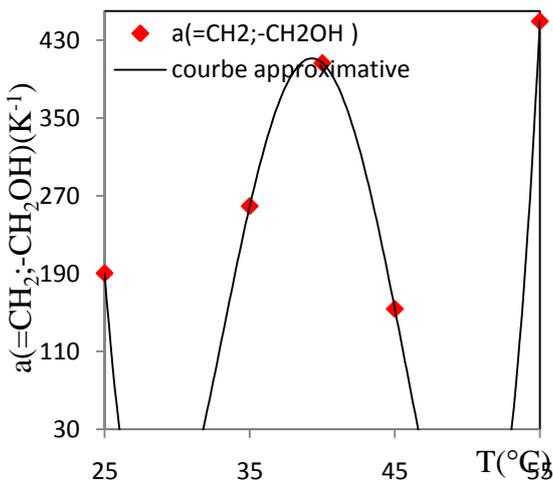


Figure IV.37: Paramètre d'interaction $(=CH_2;-CH_2OH)$ en fonction de la T

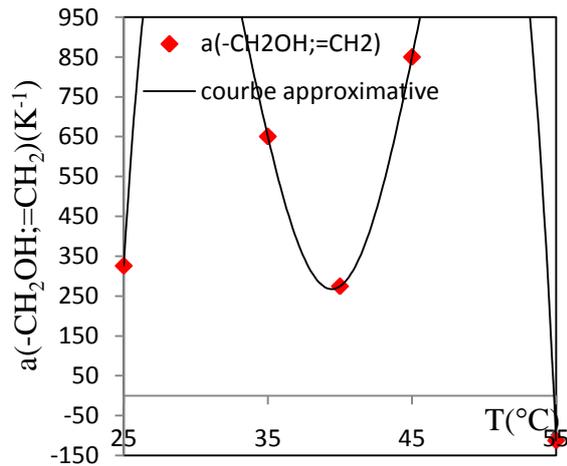


Figure IV.38: Paramètre d'interaction $(-CH_2OH;=CH_2)$ en fonction de la T

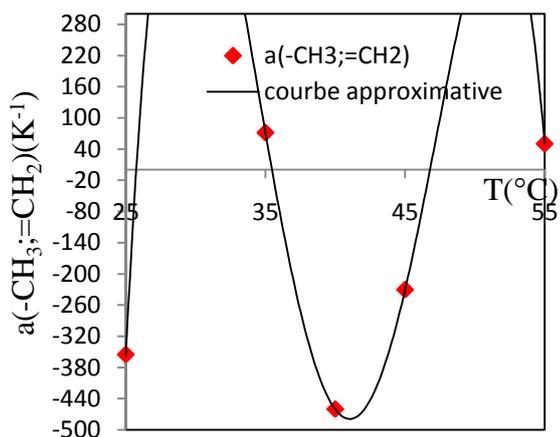


Figure IV.39: Paramètre d'interaction (-CH₃;=CH₂) en fonction de T

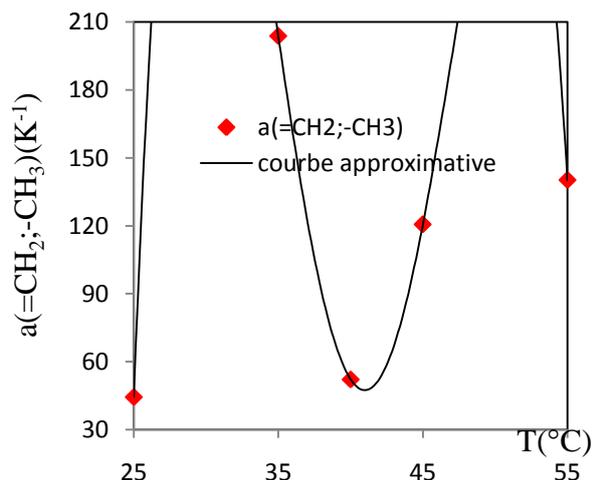


Figure IV.40: Paramètre d'interaction (=CH₂;-CH₃) en fonction de T

Les coefficients des polynômes sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau (IV.32) : Coefficients des polynômes d'approximation des paramètres d'interaction a_{ml} et a_{lm} pour ELV

Groupe		$a_{lm} = B_0 + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 + B_4T^4$					$a_{ml} = C_0 + C_1T + C_2T^2 + C_3T^3 + C_4T^4$				
		B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4
m	l										
-CH ₃	CH ₃ OH	0.046	7.706	-472.1	12487	11964	-0.038	6.418	-389.9	10230	97055
-C=O	CH ₃ OH	0.003	0.589	-32.16	774.6	7537	0.094	-14.94	869.6	-21941	20200
-CH ₃	-C=O	0.020	3.487	-214.3	5627	52699	-0.024	4.036	-245.4	6845	62094
CH ₃ OH	ACH	0.022	-3.805	234.2	-6175	85767	0.065	10.09	-568.5	13827	-12239
CH ₃ OH	ACH ₂	0.021	3.422	-197.9	4905	43513	-0.039	6.571	-401.9	10517	-98173
-CH ₃	ACH	-0.018	3.104	-190.1	5058	-48923	-0.063	10.14	-589.6	14806	13476
-CH ₂ OH	ACH	0.090	14.82	888.3	-22952	21512	-0.021	3.084	-158.1	3513	-29316
-CH ₃	-CH ₂ OH	-0.033	5.323	-309.7	7746	-69836	0.111	-18.8	1146	30180	28874
-CH ₂	-CH ₂ OH	0.038	-5.994	344.9	8580	77911	-0.021	3.437	-204.7	5279	-49426
-CH ₃	-CH ₂	-0.069	11.32	-675.3	17418	-16348	15.65	-907.3	22795	-20843	15.65

IV.10. Prédiction d'équilibre liquide- vapeur du système binaire Hexane (1), 1-Propanol (2)) ; (C₆H₁₄ , C₃H₈O) à 25°C en utilisant GC-NRTL

La solution des groupes du système (Hexane, Propanol) contient trois groupes fonctionnels : -CH₃, -CH₂ et -CH₂OH. Les valeurs de paramètres d'interaction entre groupes à 25°C sont données dans La matrice ou le tableau (IV.18).

Les paramètres d'interaction entre groupes sont utilisés pour prédire l'équilibre liquide vapeur du système binaire Hexane et Propanol. Les résultats obtenus sont comparés avec les résultats expérimentaux (Tableau (IV.33)).

Tableau (IV.33) : Les données expérimentales et les valeurs calculées en utilisant le modèle GC-NRTL (*système Hexane (1), 1-Propanol (2)*)

Données expérimentales			Résultats de GC-NRTL		Erreur	
P_{exp} (bar)	X_{exp1}	Y_{exp1}	Y_{cal1}	P_{cal} (bar)	$ \Delta P $	$ \Delta Y $
0.1345	0.1	0.807	0.808	0.1347	0.0002	0.001
0.1706	0.2	0.855	0.857	0.1706	0	0.002
0.1958	0.4	0.881	0.881	0.1960	0.0002	0
0.2010	0.5	0.887	0.886	0.2010	0	0.001
0.2079	0.7	0.898	0.896	0.2075	0.0004	0.002
0.2123	0.9	0.916	0.918	0.2120	0.0003	0.002
Ecart moyen	--	--	--	--	0.00018	0.0013
α_{ij}	0.4908	--	--	--	--	--

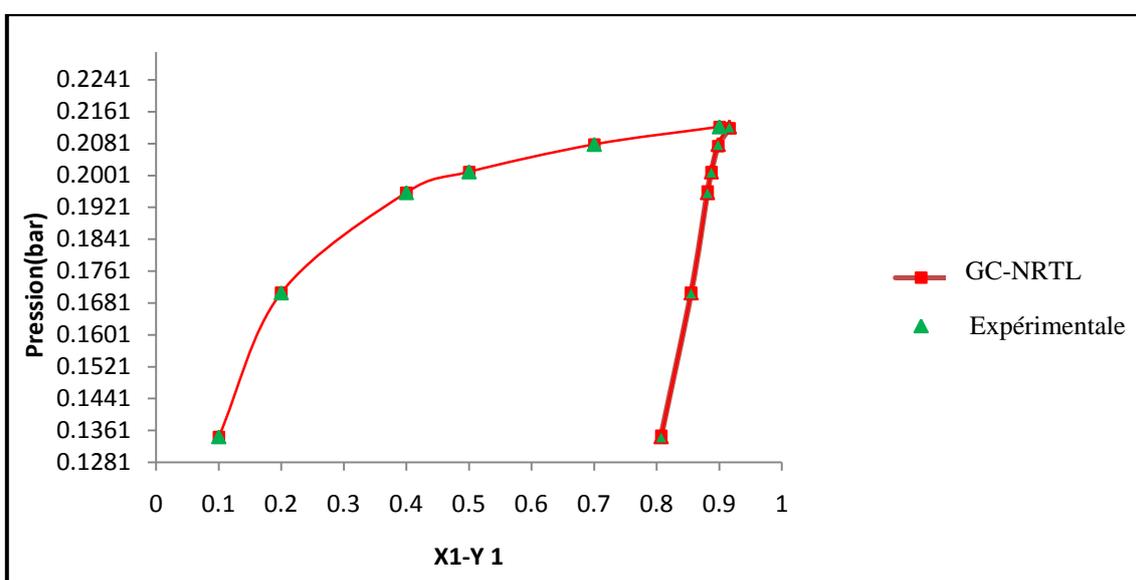


Figure IV.41 : Diagramme binaire isotherme liquide-vapeur à 25 °C (*système Hexane- Propanol*).

La figure IV.41 montre que les deux courbes expérimentales et calculées sont superposées. La prédiction du système binaire Hexane- Propanol confirme la robustesse de la méthode d'optimisation choisie et la fiabilité du modèle GC-NRTL.

Partie III

Comparaison entre le modèle UNIFAC et le nouveau modèle GC-NRTL

- *Systèmes considérés.*
- *Comparaison entre le modèle UNIFAC et le modèle GC-NRTL.*

Le modèle UNIFAC est un modèle prédictif des coefficients d'activité et permet ainsi le calcul de propriétés associées aux systèmes. Il donne une bonne représentation des diagrammes d'équilibres liquide-vapeur. Néanmoins il présente quelques points faibles pour la représentation des équilibres liquide-liquide [89-91], tels que:

- ✓ *Les hypothèses sur lesquelles il a été établi.*
- ✓ *Une théorie assez compliquée du modèle.*

De ce fait les modèles prédictifs UNIFAC et GC-NRTL sont comparés. Les paramètres d'interaction du modèle UNIFAC disponibles dans la littérature sont utilisés pour la prédiction de la composition des 6 systèmes choisis (Tableau(IV.34)) à l'aide d'un algorithme génétique. Les paramètres utilisés dans l'algorithme génétique sont regroupés dans le tableau (IV.35).

Tableau(IV.34) : les systèmes considérés.

N°	Système	Formule chimique
1	Pentane(1)-eau(2)	C ₅ H ₁₂
		H ₂ O
2	Hexane(1)-eau(2)	C ₆ H ₁₄
		H ₂ O
3	Heptane(1)-eau(2)	C ₇ H ₁₆
		H ₂ O
4	Phénol(1)-eau(2)	C ₆ H ₅ OH
		H ₂ O
5	Toluène(1)-eau(2)	C ₇ H ₈
		H ₂ O
6	Aniline(1)-eau(2)	C ₆ H ₇ N
		H ₂ O

Tableau (IV.35) : Les valeurs des paramètres utilisés dans l'algorithme génétique :

Nom	Valeur
La taille de la population	100
Dimension de chromosome	2
Probabilité de sélection q	0.5
Probabilité de croisement pc	0.01
Probabilité de mutation pm	0.1

Les résultats obtenus doivent être comparés aux mesures expérimentales et aux résultats obtenus en utilisant le modèle « GC-NRTL » ce qui permet de répondre aux questions suivantes :

Es- que les résultats obtenus confirment la mauvaise représentation des équilibres liquide-liquide du modèle UNIFAC ?

Es- que le modèle GC-NRTL peut être plus favorable que le modèle prédictif UNIFAC pour les ELL ?

IV.11. Comparaison entre le modèle UNIFAC et le modèle GC-NRTL :

A l'aide de l'algorithme génétique et en utilisant le modèle UNIFAC les compositions des phases pour chaque système binaire considérés ont été calculées pour différentes valeurs de température 0, 10, 20, 25 et 30°C.

Les propriétés des groupes fonctionnels constituant les molécules des systèmes considérés sont données dans le tableau suivant :

Tableau (IV.36) : Les spécifications des groupes fonctionnels constituant les systèmes considérés [92].

<i>Constituents</i>	<i>Nom</i>	<i>N°groupe principal</i>	<i>N°groupe secondaire</i>	R_i	Q_i	v_i
<i>Pentane (1)</i>	CH ₃	1	1	0.9011	0.848	2
	CH ₂	1	2	0.6744	0.54	3
<i>Hexane (1)</i>	CH ₃	1	1	0.9011	0.848	2
	CH ₂	1	2	0.6744	0.54	4
<i>Heptane (1)</i>	CH ₃	1	1	0.9011	0.848	2
	CH ₂	1	2	0.6744	0.54	5
<i>Octane (1)</i>	CH ₃	1	1	0.9011	0.848	2
	CH ₂	1	2	0.6744	0.54	6
<i>Nonane (1)</i>	CH ₃	1	1	0.9011	0.848	2
	CH ₂	1	2	0.6744	0.54	7
<i>Phénol (1)</i>	ACH	3	10	0.5313	0.4	5
	ACOH	8	18	0.8952	0.68	1
<i>Toluène (1)</i>	ACH	3	10	0.5313	0.4	5
	ACCH ₃	4	12	1.2663	0.968	1
<i>Aniline (1)</i>	ACH	3	10	0.5313	0.4	5
	ACNH ₂	17	37	1.06	0.816	1
Eau (2)	H ₂ O	7	17	0.92	1.4	1

Les valeurs des paramètres d'interaction utilisées pour la prédiction des équilibres Hydrocarbure-eau sont données dans le tableau ci-dessous.

Tableau (IV.37) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour les systèmes (*Hydrocarbure-Eau*) [92]

$a_{i,j}$	-CH ₃	-CH ₂	H ₂ O
-CH ₃	$a_{1-1}=0$	$a_{1-2}=0$	$a_{1-3}=1318$
-CH ₂	$a_{2-1}=0$	$a_{2-2}=0$	$a_{2-3}=1318$
H ₂ O	$a_{3-1}=300$	$a_{3-2}=300$	$a_{3-3}=0$

IV.11.1 Système 01: Pentane-Eau

Tableau (IV.38) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL

Pour le système (*Pentane-Eau*).

Température (°C)	Constituant t Pentane(1) Eau(2)	Expérimental		UNIFAC		GC-NRTL	
		phase I	phase II	phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	1.42E-05	0.99989	5.061E-05	5.163E-05	4.14E-004	0.99967
	2	0.99954	1.04E-04	0.99994	0.99994	0.99999	1.99E-004
T=10	1	1.07E-05	0.99981	1.092E-04	1.071E-04	3.80E-005	0.99972
	2	0.99999	1.84E-04	0.99989	0.99989	0.99996	2.74E-004
T=20	1	1.01E-05	0.99967	1.1009E-04	1.071E-04	2.01E-09	0.99943
	2	0.99989	3.29E-04	0.99988	0.99989	0.99999	5.66E-004
T=25	1	0.0000	0.9995	5.061E-05	5.1634E-05	0.0000	0.9999
	2	0.9999	0.0004	0.99994	0.99994	0.9999	0.0000
T=30	1	1.01E-05 [93]	0.9997	2.389E-05	2.0750E-05	1.04E-006	0.99995
	2	0.9999	3E-05	0.99997	0.99997	0.99999	4.46E-005

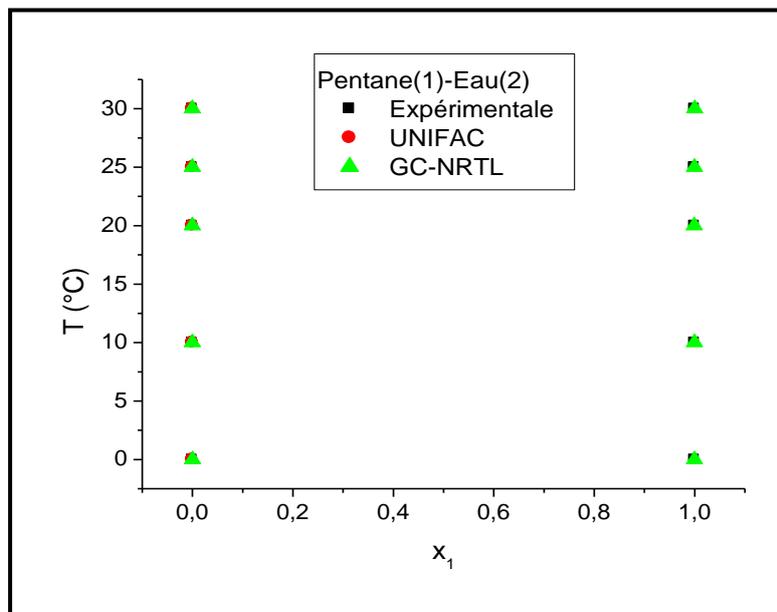


Figure IV.42 : Courbe d'équilibre du système (1) *Pentane-eau*.

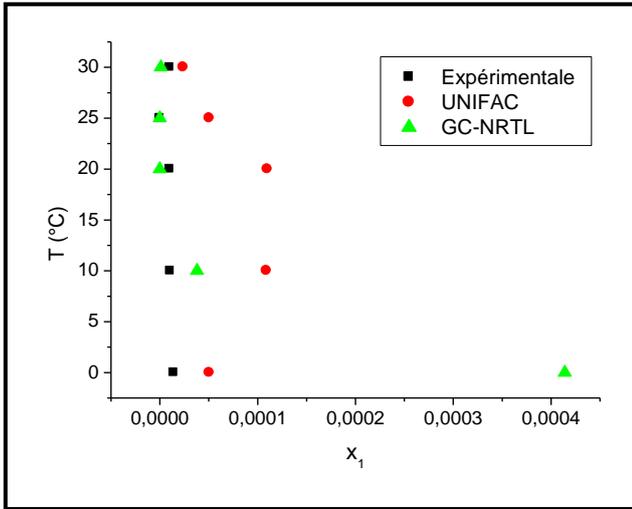


Figure IV.42a : Les compositions de la phase I
Pentane-Eau

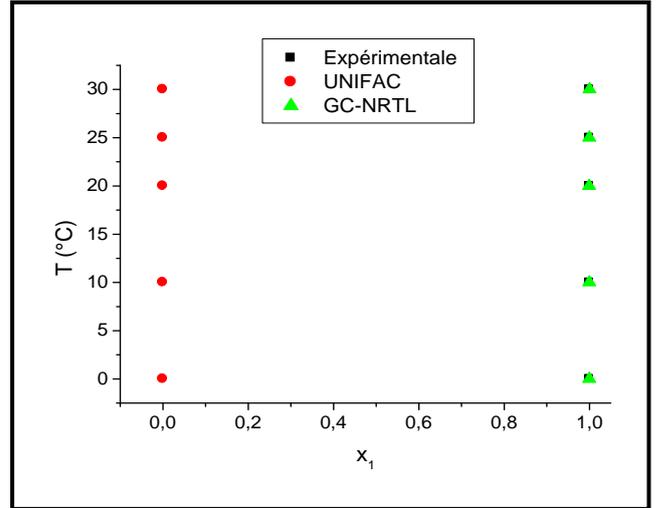


Figure IV.42b : Les compositions de la phase II
Pentane -Eau

IV.11.2 Système 02: Hexane-Eau

Tableau (V.39) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL
Pour le système (*Hexane-Eau*).

Température (°C)	Constituant Hexane (1) Eau (2)	Expérimental		UNIFAC		GC-NRTL	
		phase I	phase II	phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}
0	1	3.44E-06 [94]	0.9998 [94]	9.406E-07	1.270E-06	4.5 E-05	0.9987
	2	0.99999	2E-04	0.99999	0.99999	0.9999	1.03E-05
10	1	3.275E-06[95]	0.9914	9.406E-07	1.181E-06	5.04 E-07	0.995
	2	0.99999	8.6E-03	0.99999	0.99999	0.99991	1.5E-02
20	1	2.15E-06[96]	0.9995[97]	6.039E-05	6.005E-05	5.03 E-07	0.99990
	2	0.99999	5E-04	0.99999	0.99999	0.99978	2.03E-03
25	1	2.5E-06 [98]	0.99949 [99]	8.5384E-05	8.6783E-05	7.4 E-08	0.99895
	2	0.99999	5.1E-04	0.99991	0.99991	0.99997	3.6E-04
30	1	2.09E-06 [96]	0.99914 [97]	3.526 E-05	3.451E-05	0.00	0.99962
	2	0.99999	8.6E-04	0.99999	0.99999	0.99999	2.4E-03

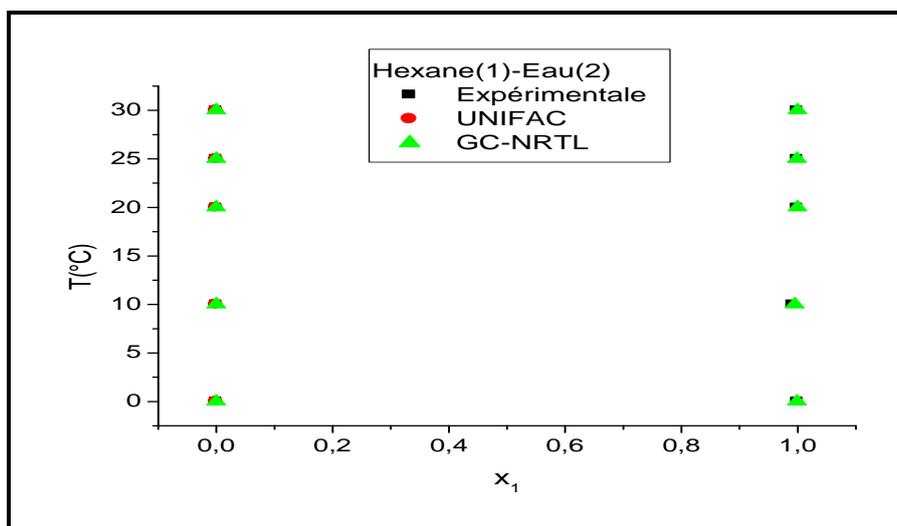


Figure IV.43: Courbe d'équilibre du système (2) Hexane-eau

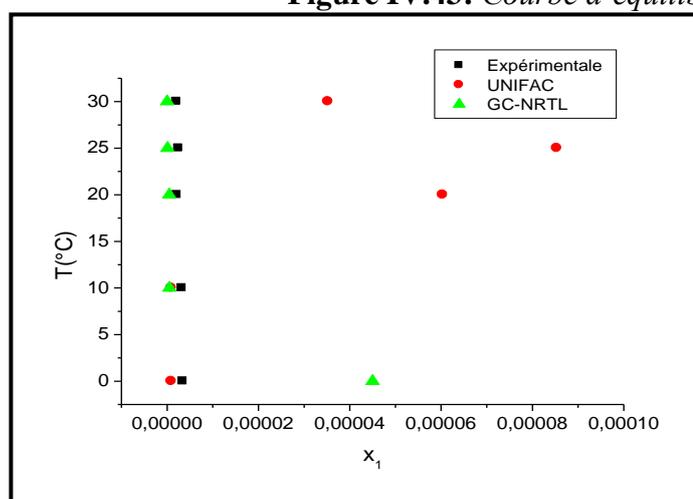


Figure IV.43a : Les compositions de la phase I Hexane-Eau

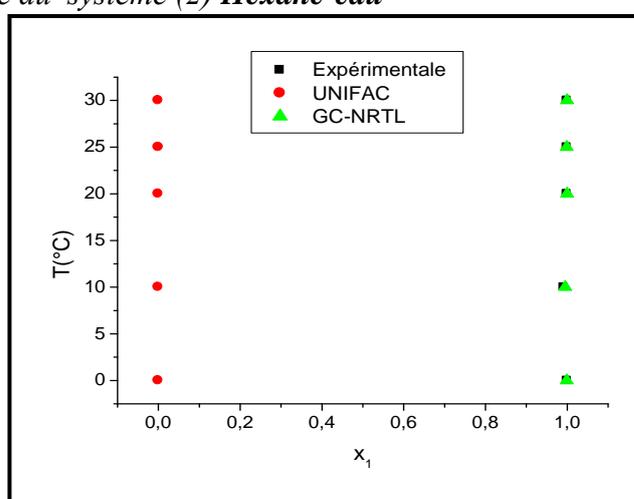


Figure IV.43b : Les compositions de la phase II Hexane-Eau

IV.11.3 Système 03: Heptane-Eau :

Tableau (IV.40) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (*Heptane-Eau*).

Température (°C)	Constituant Heptane(1) Eau(2)	Expérimental		UNIFAC		GC-NRTL	
		phase I	phase II	phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	6.11E-07	0.99985	5.1464E-05	5.1634E-05	1.71E-008	0.99985
	2	0.99999	1.5E-04	0.99994	0.99994	0.99999	1.41E-004
T=10	1	5.58E-07	0.997	6.4765E-06	6.576E-06	2.98E-005	0.99978
	2	0.99999	3E-03	0.99999	0.99999	0.99997	4.62E-004
T=20	1	5.2E-07	0.99946	3.4003E-06	3.593E-06	1.87E-009	0.99953
	2	0.99999	5.34E-04	0.99999	0.99999	0.99999	4.62E-004
T=25	1	5.3E-07	0.9993	6.7968E-06	6.5760E-06	0.000	0.9999
	2	0.99999	7E-04	0.99999	0.99999	0.9999	0.00
T=30	1	4.73E-07	0.99904	9.406E-07	1.181E-06	1.04E-006	0.99995
	2	0.99999	9.56E-04	0.99999	0.99999	0.99999	4.46E-005

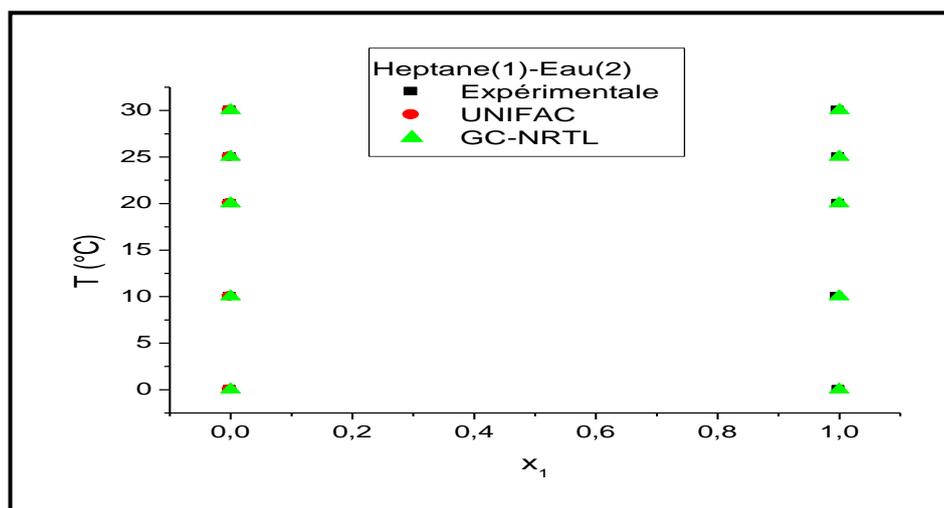


Figure IV.44 : Courbe d'équilibre du système (2) (Heptane-Eau)

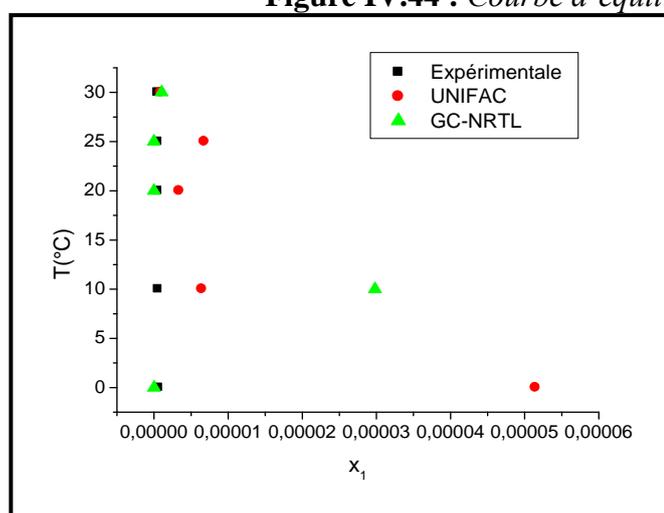


Figure IV.44a : Les compositions de la phase I Heptane-Eau

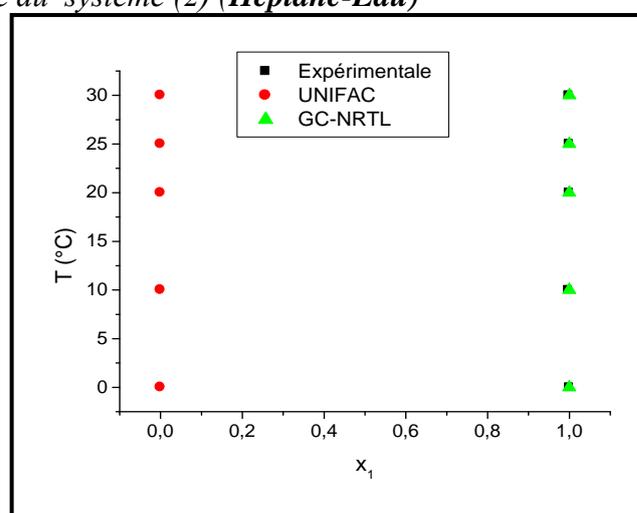


Figure IV.44b : Les compositions de la phase II Heptane-Eau

IV.11.4 Système 04:Phénol-eau

Après découpage de la molécule phénol en deux groupes (ACH et ACOH), Les paramètres d'interaction de chaque pair sont montrés dans le tableau suivant:

Tableau (IV.41) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour le système (Phénol-Eau) [92]

$a_{i,j}$	ACH	ACOH	H ₂ O
ACH	$a_{1-1}=0$	$a_{1-2}=1329$	$a_{1-3}=903.8$
ACOH	$a_{2-1}=25.34$	$a_{2-2}=0$	$a_{2-3}=-601.8$
H ₂ O	$a_{3-1}=362.3$	$a_{3-2}=324.5$	$a_{3-3}=0$

Tableau (IV.42) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (*Phénol-Eau*)

Température (°C)	Constituant Phénol(1) Eau(2)	Expérimental		UNIFAC		GC-NRTL	
		phase I	phase II	phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	1.41E-02	0.383	3.427E-01	3.467E-01	1.55E-02	0.38107
	2	0.9859	0.617	0.6573	0.6533	0.98448	0.61893
T=10	1	1.45E-02	0.359	2.567E-01	2.526E-01	1.017E-02	0.356
	2	0.9855	0.641	0.7433	0.7474	0.98983	0.643975
T=20	1	1.55E-02	0.333	1.123E-01	1.011E-01	1.14E-02	0.33192
	2	0.9845	0.667	0.8877	0.8989	0.98852	0.66807
T=25	1	0.0164	0.3200	2.84E-01	2.863E-01	0.0340	0.3251
	2	0.983	0.680	0.716	0.7137	0.9659	0.6748
T=30	1	1.77E-02	0.3059	5.216E-02	5.298E-02	1.48E-02	0.31207
	2	0.982	0.694	0.9478	0.947	0.98514	0.68792

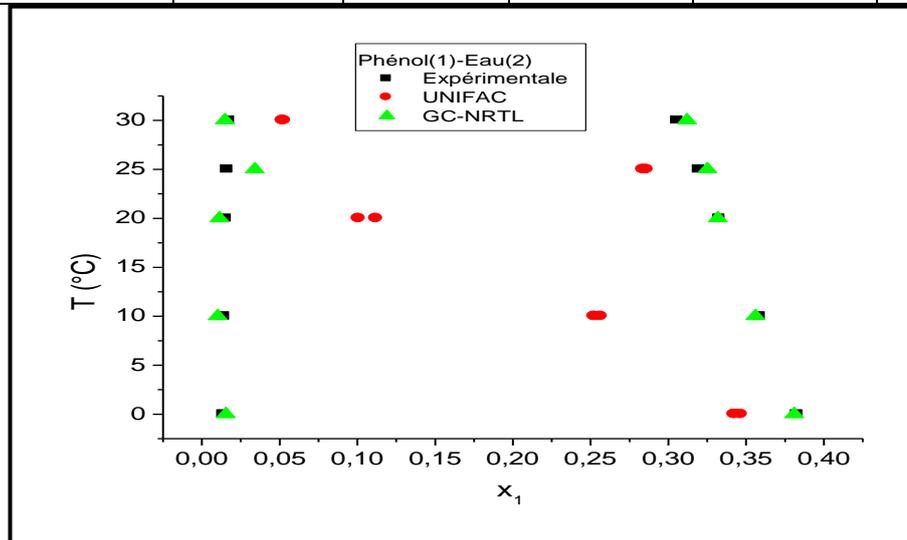


Figure IV.45 : Courbe d'équilibre du système (*Phénol-Eau*)

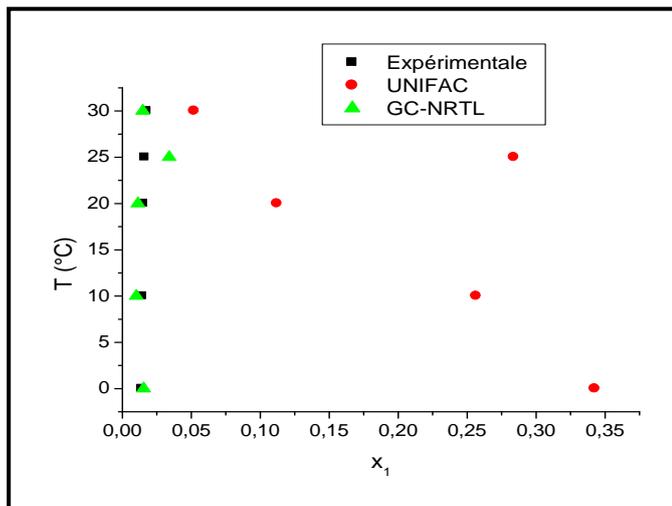


Figure IV.45a : Les compositions de la phase I *Phénol-Eau*

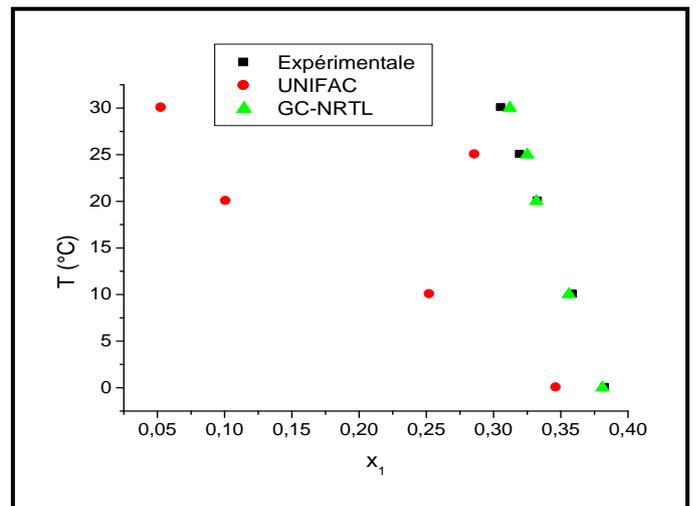


Figure IV.45b : Les compositions de la phase II *Phénol-Eau*

IV.11.5 Système 05 : Toluène- Eau

Les valeurs des paramètres d'interaction entre groupes (Tableau (IV.43)) sont utilisées pour la prédiction de la courbe d'équilibre du système Toluène-Eau.

Tableau (IV.43) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour le système (*Toluène- Eau*) [92]

$a_{i,j}$	ACH	ACCH ₃	H ₂ O
ACH	$a_{1-1}=0$	$a_{1-2}=167$	$a_{1-3}=903.8$
ACCH ₃	$a_{2-1}=-146.8$	$a_{2-2}=0$	$a_{2-3}=5695$
H ₂ O	$a_{3-1}=362.3$	$a_{3-2}=377.6$	$a_{3-3}=0$

Tableau (IV.44) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (*Toluène-Eau*).

Température e (°C)	Constituant t Toluène(1) Eau(2)	Expérimental		UNIFAC		GC-NRTL	
		phase I	phase II	phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	1.42E-04	0.99891	6.348E-05	6.378E-05	1.96E-06	0.99980
	2	0.99986	1.09E-03	0.9999	0.9999	0.99999	1.99E-04
T=10	1	1.28E-04	0.99844	1.206E-04	1.203E-04	6.28E-04	0.99953
	2	0.99987	1.56E-03	0.9998	0.9998	0.99937	4.62E-04
T=20	1	1.13E-04	0.99784	6.843E-04	6.833E-04	2.86E-04	0.99512
	2	0.99988	2.16E-03	0.9993	0.9993	0.99971	4.87E-03
T=25	1	0.0001	0.9973	6.346E-05	6.378E-05	0.0000	0.9999
	2	0.9998	0.0023	0.9999	0.9999	0.9999	0.0000
T=30	1	1.11E-04	0.99694	6.579E-05	6.532E-05	5.65E-05	0.99502
	2	0.99988	3.06E-03	0.9999	0.9999	0.99994	4.9735

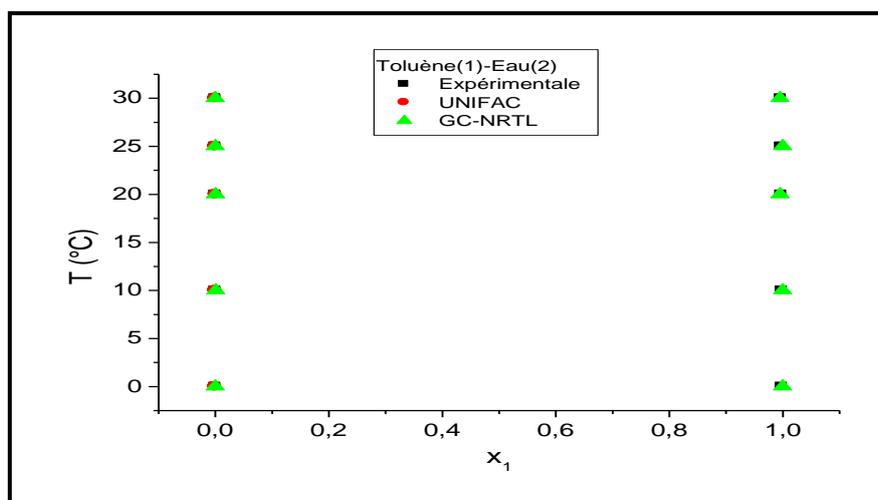


Figure IV.46 : Courbe d'équilibre du système (*Toluène-Eau*)

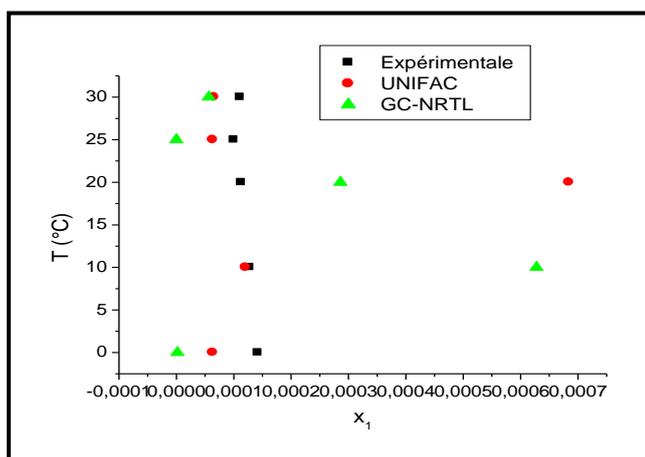


Figure IV.46a: Les compositions de la phase I
Toluène-Eau

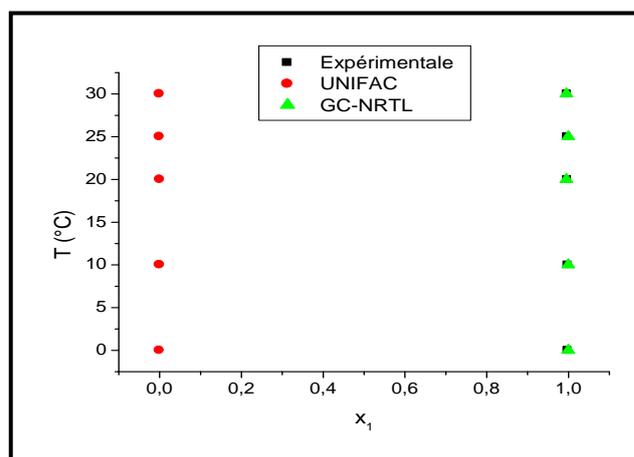


Figure IV.46b : Les compositions de la phase II
Toluène-Eau

IV.11.6 Système 06:Aniline-Eau

La molécule d'Aniline peut être divisée en deux groupes ACH et ANH₂. Les paramètres d'interaction entre groupes sont montrés dans le tableau suivant:

Tableau (IV.45) : Les valeurs des paramètres d'interactions pour le système (*Aniline-Eau*) [92]

a_{ij}	ACH	ACNH ₂	H ₂ O
ACH	$a_{1-1}=0$	$a_{1-2}=648.2$	$a_{1-3}=903.8$
ACNH ₂	$a_{2-1}=247.5$	$a_{2-2}=0$	$a_{2-3}=-367.8$
H ₂ O	$a_{3-1}=362.3$	$a_{3-2}=-52.29$	$a_{3-3}=0$

Tableau (IV.46) : Les compositions expérimentales et calculées par les modèles UNIFAC et GC-NRTL Pour le système (*Aniline-Eau*)

Température (°C)	Constituant t Toluène(1) Eau(2)	Expérimental		UNIFAC		GC-NRTL	
		phase I	phase II	phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}	X_{calc}
T=20	1	6.74E-03	0.787	2.245E-02	2.219E-02	2.07E-06	0.78779
	2	0.99326	0.213	0.9775	0.9778	0.999997	0.21220
T=25	1	0.0067	0.7820	5.581E-02	5.446E-02	0.0000	0.7867
	2	0.9932	0.2180	0.9441	0.9455	0.9999	0.2132
T=30	1	6.66E-03	0.794	4.223E-02	4.321E-02	4.67E-05	0.79286
	2	0.99334	0.205	0.9577	0.9567	0.99995	0.20713

Les figures IV.42a, IV.43a, IV.44a, IV.45a et IV.46a montrent les comparaisons des résultats obtenus pour des systèmes binaires liquides, par les modèles UNIFAC et GC-NRTL avec les valeurs expérimentales où il peut être constaté qu'une concordance des trois ensembles de valeurs existe pour la phase de gauche seulement. Pour la phase de droite les résultats donnés par le modèle GC-NRTL sont très proches des valeurs expérimentales contrairement à ceux donnés par UNIFAC où des déviations assez

importantes sont constatées, comme le montrent les mauvaises représentations des figures **IV.42b**, **IV.43b**, **IV.44b**, **IV.45b** et **IV.46b**. Ceci est assez encourageant pour le développement de l'approche proposée et sur laquelle est basée le nouveau modèle GC-NRTL et confirme sa fiabilité.

La mauvaise représentation des systèmes binaires liquides en utilisant le modèle UNIFAC peut être liée aux hypothèses sur lesquelles il a été établi, notamment:

- ❖ Le modèle UNIFAC considère les groupes CH_3 , CH_2 et CH , par exemple comme ayant des paramètres d'interactions identiques (ils ont le même numéro du groupe principal) et ne diffèrent que par leurs paramètres structuraux de volume et surface;
- ❖ Les paramètres d'interaction sont considérés comme indépendants de la température.
- ❖ Les paramètres d'interaction pour un système liquide-vapeur sont considérés les mêmes que pour un système liquide-liquide.

Partie IV

Le modèle UNIFAC Corrigé

- *Systemes considerés.*
- *Estimation des coefficients correctifs « C_i ».*

Afin de minimiser le grand écart entre les données expérimentales et les valeurs estimées pour les équilibres liquide-liquide en utilisant le modèle UNIFAC, dans cette partie, on va proposer d'ajouter des coefficients correctifs C_i au niveau de l'expression du coefficient d'activité γ_i :

$$\gamma_i = C_i \cdot \left(e^{(\gamma_i^C + \gamma_i^R)} \right) \quad (IV.1)$$

Les systèmes considérés pour l'étude de la validité de l'équation proposée (IV.1) sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau (IV.47) : Les systèmes considérés pour le modèle UNIFAC Corrigé.

N° systèmes	Système	Température (°C)
1	Pentane – H ₂ O	0-10-20-25-30
2	Hexane – H ₂ O	
3	Heptane – H ₂ O	
4	Octane- H ₂ O	

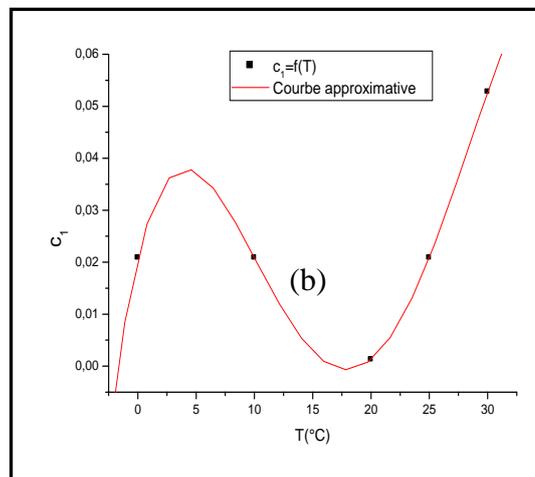
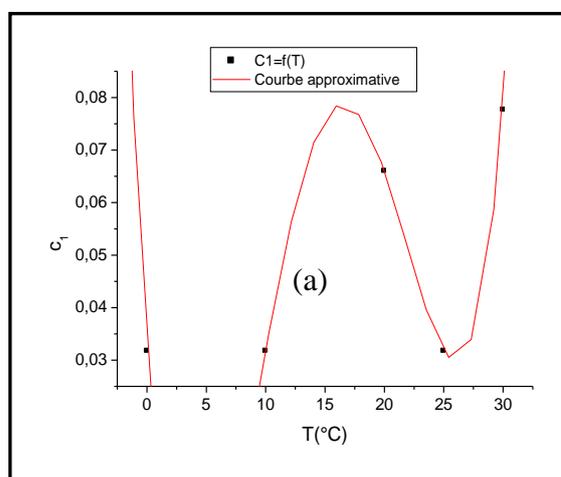
IV.12 Estimation des coefficients correctifs « C_i »

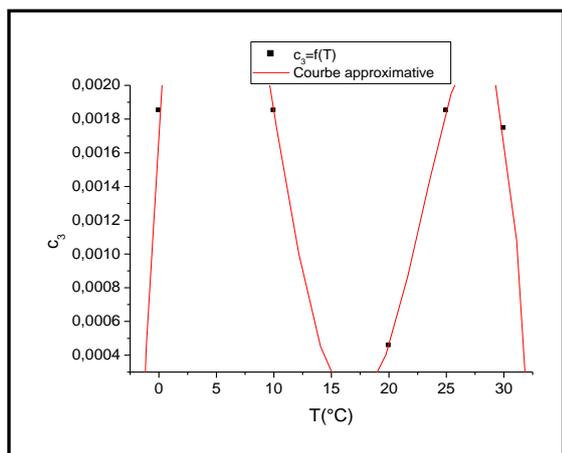
Les coefficients correctifs du modèle UNIFAC pour les différents systèmes considérés sont estimés en minimisant la même fonction objective définie précédemment (équation II.49). Ces coefficients correctifs C_i sont estimés pour cinq température (T=0°C, T=10°C, T=20°C, T=25°C et T=30°C). Le tableau suivant regroupe les différentes valeurs des coefficients correctifs en fonction de la température pour les quatre systèmes liquide- liquide « Hydrocarbure- Eau » considérés.

Tableau (IV.48): Les valeurs des coefficients correctifs C_i en fonction de la température.

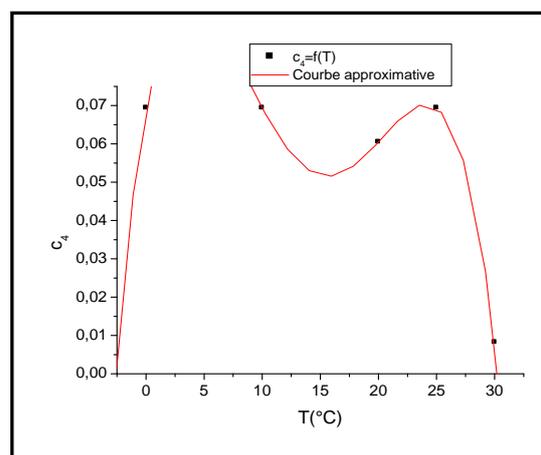
T (°C)	0	10	20	25	30
C_1	3.174E-02	3.174E-02	6.6E-02	3.174E-02	7.765E-02
C_2	2.085E-02	2.085E-02	1.267E-03	2.085E-02	5.277E-02
C_3	1.85E-03	1.85E-03	4.569E-04	1.85E-03	1.746E-03
C_4	6.941E-02	6.941E-02	6.051E-02	6.941E-02	8.233E-03

A partir du tableau (IV.48), il est constaté que les valeurs de C_i varient en fonction de la température. L'approximation polynomiale de chaque coefficient mène à des polynômes d'ordre 4.





(c)



(d)

Figure IV.47 : L'approximation polynomiale d'ordre 4 de $C_i = f(T)$

Tableau (IV.49) : Les valeurs des constantes b_i de l'expression des coefficients C_i .

	$C_i = b_0 + b_1T + b_2T^2 + b_3T^3 + b_4T^4$				
	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4
C_1	0.03174	-0.0335	0.00591	$-3.06878E^{-4}$	$4.95665E^{-6}$
C_2	0.02086	0.00938	-0.00154	$6.88489E^{-5}$	$-8.95550E^{-7}$
C_3	0.00185	0.00106	$-1.84363E^{-4}$	$9.24418E^{-6}$	$-1.42750E^{-7}$
C_4	0.06942	0.01687	-0.00309	$1.70029E^{-4}$	$-2.92961E^{-6}$

IV.12.1 Système 01: Pentane-Eau

Tableau (IV.50) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC

Corrigé (*Pentane-Eau*).

Température (°C)	Constituant Pentane(1) Eau(2)	Expérimental		UNIFAC Corrigé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	1.42E-05	0.99989	1.4246E-05	0.9997
	2	0.99954	1.04E-04	0.99999	3E-04
T=10	1	1.07E-05	0.99981	1.0497E-05	0.9988
	2	0.99999	1.84E-04	0.99998	1.2E-03
T=20	1	1.01E-05	0.99967	1.045E-06	0.9982
	2	0.99989	3.29E-04	0.99999	1.8E-03
T=25	1	0.0000	0.9995	4.4095E-05	0.9994
	2	0.9999	0.0004	0.99995	6E-04
T=30	1	1.01E-05	0.9997	4.9574E-06	0.9908
	2	0.9999	3E-05	0.99999	9.2E-03

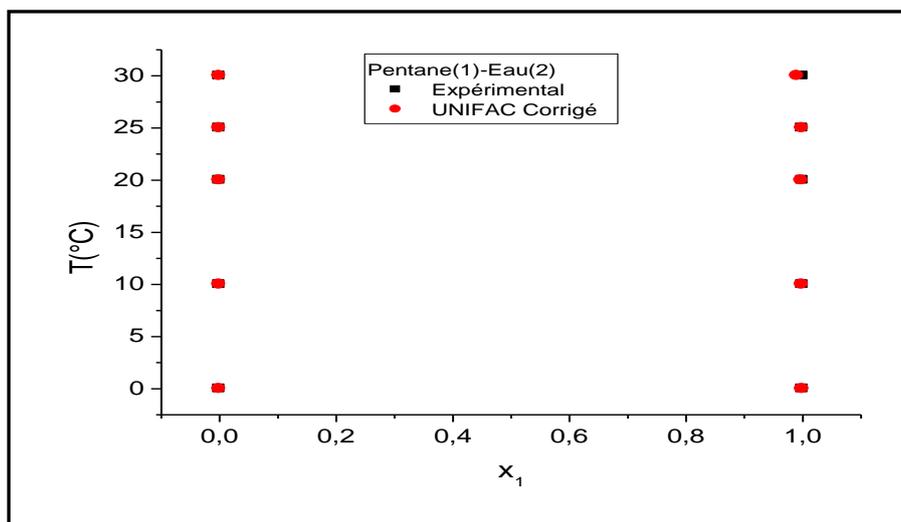


Figure IV.48 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle *UNIFAC Corrigé* du système (1) *Pentane-Eau*.

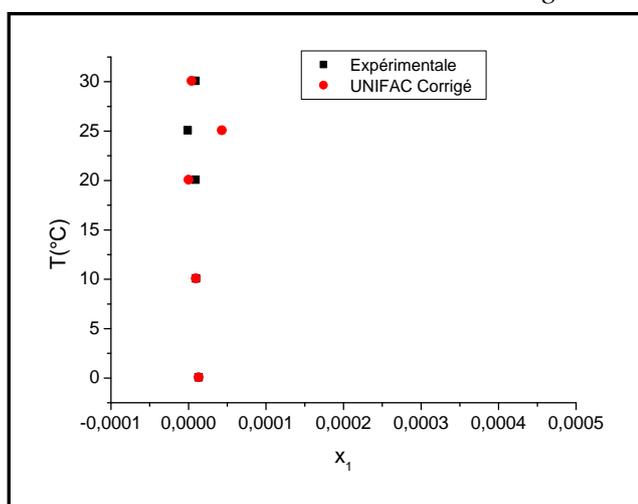


Figure IV.48a : Les compositions de la phase I *Pentane-Eau*.

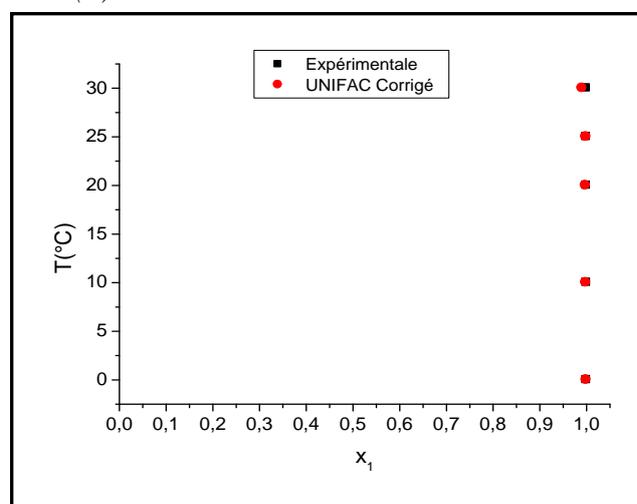


Figure IV.48b : Les compositions de la phase II *Pentane-Eau*.

IV.12.2 Système 02: Hexane-Eau

Tableau (IV.51) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (*Hexane-Eau*)

Température(°C)	Constituant Hexane(1) Eau(2)	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	3.44E-06	0.9998	3.3712E-06	0.9974
	2	0.99999	2E-04	0.99999	2.6E-03
T=10	1	3.275E-06	0.9914	3.2889 E-06	0.9952
	2	0.99999	8.6E-03	0.99999	4.8E-03
T=20	1	2.15E-06	0.9995	2.182E-06	0.9966
	2	0.99999	5E-04	0.99999	3.4E-03
T=25	1	2.5E-06	0.99949	4.1275 E-06	0.9958
	2	0.99999	5.1E-04	0.99999	4.2E- 03
T=30	1	2.09E-06	0.99914	2.1138 E-06	0.9948
	2	0.99999	8.6E-04	0.99999	5.2 E-03

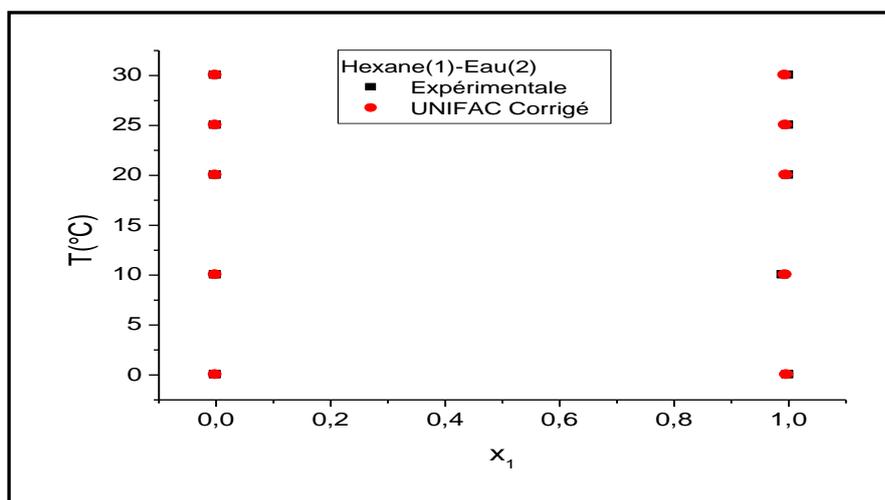


Figure IV.49 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle *UNIFAC Corrigé* du système (2) *Hexane-Eau*.

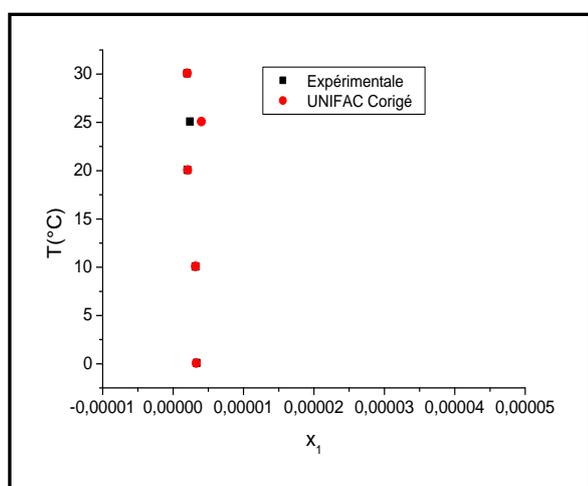


Figure IV.49a : Les compositions de la phase I *Hexane-eau*.

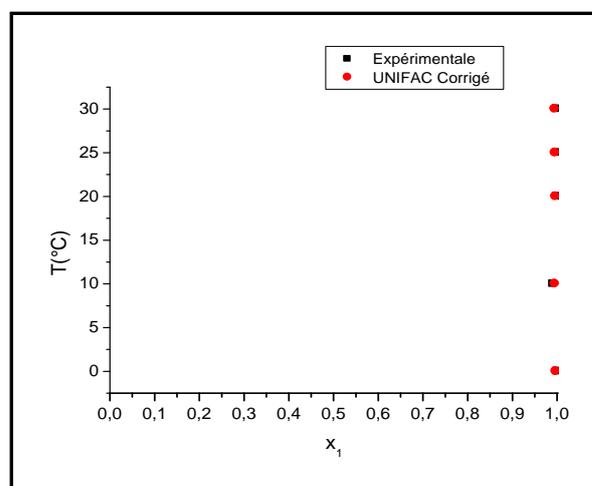


Figure IV.49b : Les compositions de la phase II *Hexane-eau*.

IV.12.3 Système 03: Heptane-Eau

Tableau (IV.52) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (*Heptane-Eau*)

Température (°C)	Constituant Heptane(1) Eau(2)	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	6.11E-07	0.99985	6.1741 E-07	0.9974
	2	0.99999	1.5E-04	0.99999	2.6E-03
T=10	1	5.58E-07	0.997	5.5483 E-07	0.9969
	2	0.99999	3E-03	0.99999	3.1E-03
T=20	1	5.2E-07	0.99946	5.1466 E-07	0.9986
	2	0.99999	5.34E-04	0.99999	1.4E-03
T=25	1	5.3E-7	0.9993	9.1384 E-07	0.9948
	2	0.99999	7E-04	0.99999	5.2E-03
T=30	1	4.73E-07	0.99904	7.6437 E-07	0.9932
	2	0.99999	9.56E-04	0.99999	6.8E-03

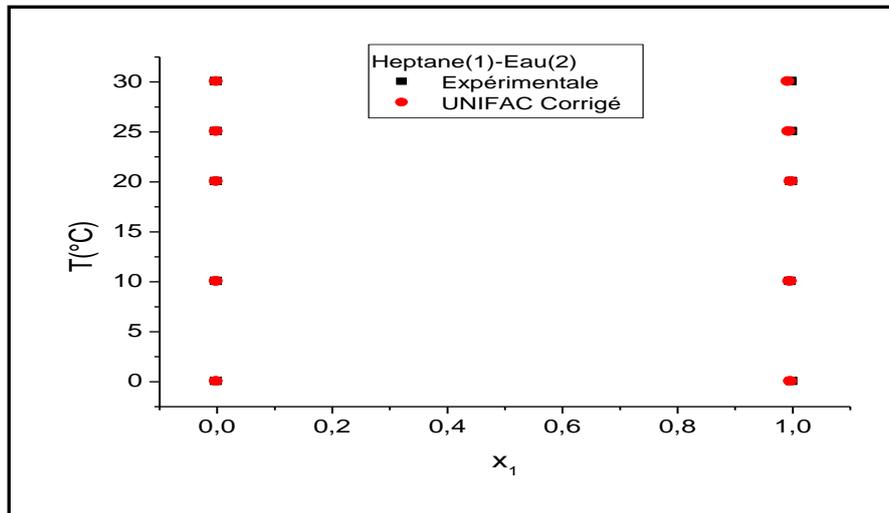


Figure IV.50 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé du système (3) *Heptane-Eau*.

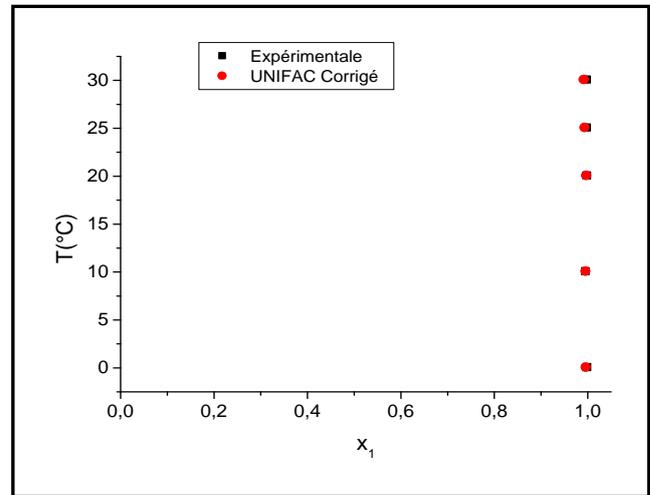
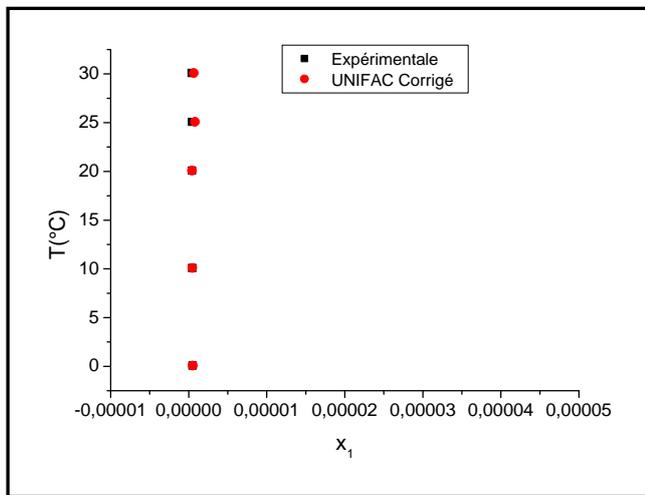


Figure IV. 50a : Les compositions de la phase I *Heptane-eau*

Figure IV. 50b : Les compositions de la phase II *Heptane-eau*

V.12.4 Système 04: Octane-Eau

Tableau (IV.53) : Les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (*Octane-Eau*)

Température (°C)	Constituant Octane(1)-Eau(2)	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	1.05E-07	0.9998	1.0316 E-07	0.9991
	2	0.99999	2E-04	0.99999	9E-04
T+10	1	1.04E-07	0.9996	1.0020 E-07	0.9955
	2	0.99999	4E-04	0.99999	4.5E-03
T=20	1	9.9E-08	0.99957	9.7087 E-08	0.9990
	2	0.99999	4.3E-04	0.99999	1E-03
T=25	1	1.04E-07	0.99949	1.2062 E-07	0.9955
	2	0.99999	5.1E-04	0.99999	4.5E-03
T=30	1	9.6E-08	0.99914	9.7784 E-08	0.9984
	2	0.99999	8.6 E-04	0.99999	1.6E-03

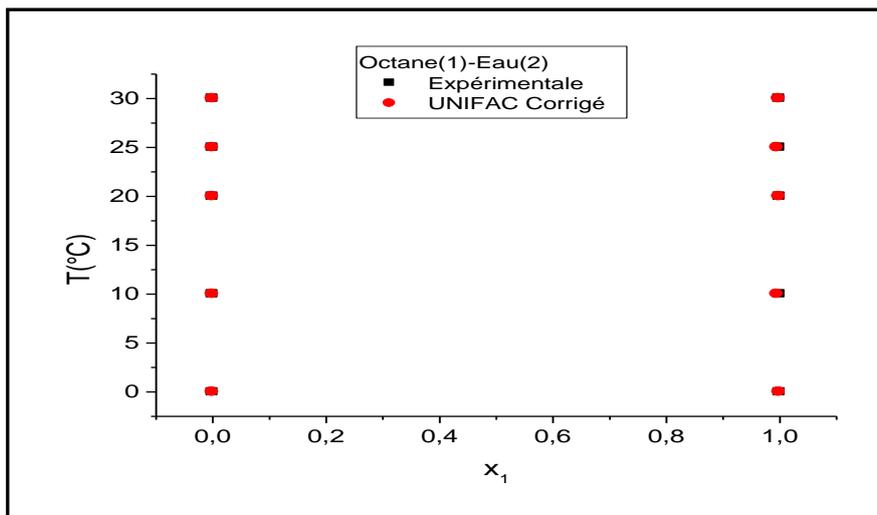


Figure IV. 51 : Prédiction de la courbe d'équilibre en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé du système (4) *Octane-Eau*

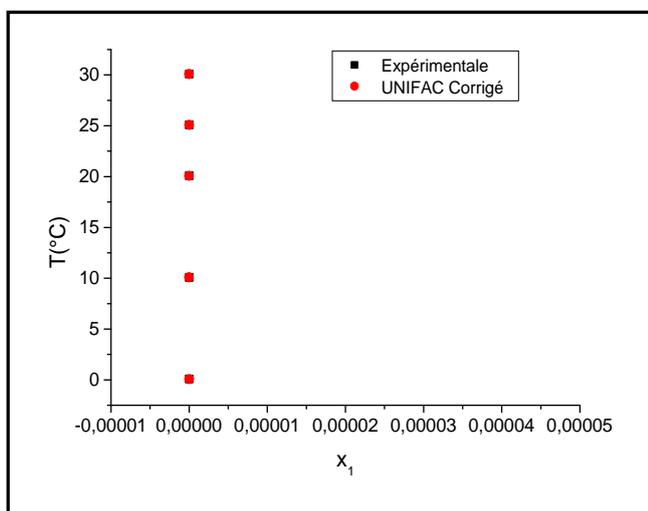


Figure IV.51a : Les compositions de la phase I *Octane-Eau*

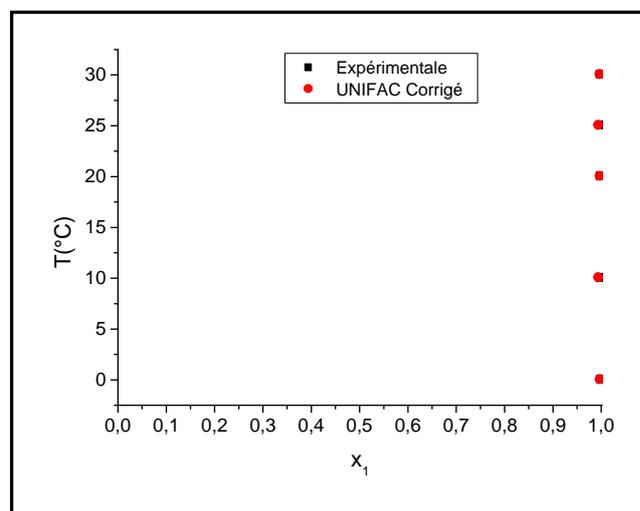


Figure IV. 51b : Les compositions de la phase II *Octane-Eau*

Les figures IV.48, IV.49, IV.50 et IV.51 confirment la meilleure représentation des systèmes binaires liquide-liquide « hydrocarbure-eau » notamment pour la deuxième phase, en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé.

Les figures IV.48a, IV.49a, IV.50a et IV.51a montrent que le modèle UNIFAC a donné une très bonne représentation des compositions dans la première phase des systèmes étudiés.

D'après les figures IV.48b, IV.49b, IV.50b et IV.51b, une concordance est constatée des deux ensembles de valeurs pour la phase II. Les résultats obtenus confirment la fiabilité du modèle UNIFAC Corrigé pour les systèmes Hydrocarbure- Eau.

IV.12.5 Prédiction de la courbe d'équilibre du système Nonane-Eau

Les coefficients correctifs pour les hydrocarbure- eau ont été utilisés pour la prédiction du système Nonane- Eau en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé à différentes températures 0,10,20,25,30°C. (Tableau IV.54).

Tableau (IV.54) : Comparaison entre les données expérimentales et les résultats obtenus en utilisant le modèle UNIFAC Corrigé (Nonane-Eau)

Température (°C)	Constituant Nonane(1) Eau(2)	Expérimental		Calculé	
		phase I	phase II	phase I	phase II
		X_{exp}	X_{exp}	X_{calc}	X_{calc}
T=0	1	-	-	1.052E-07	9.840E-01
	2	-	-	0.99999	1.6E-02
T=10	1	-	-	1.129E-07	9.746E-01
	2	-	-	0.99999	2.54E-02
T=20	1	1.71E-08	0.9994	5.381E-08	9.711E-01
	2	0.9999	5.6E-04	0.99999	2.89E-02
T=25	1	-	-	1.713E-07	9.61E-01
	2	-	-	0.99999	3.9E-02
T=30	1	-	-	7.029E-08	9.957E-01
	2	-	-	0.99999	4.3E-03

IV.13 Conclusion

Le modèle GC-NRTL obtenu en introduisant le concept de contribution du groupe dans l'équation NRTL a montré sa flexibilité, fiabilité et précision pour la prédiction des équilibres liquide-liquide et liquide- vapeur. Cela a permis de résoudre le problème de la disponibilité des paramètres d'interaction et c'est un facteur encourageant pour envisager d'autres systèmes pour inclure d'autres groupes dont le but est complété la matrice des paramètres d'interaction entre groupes.

L'étude comparative a donné naissance à une nouvelle approche du modèle UNIFAC pour les systèmes Hydrocarbure-Eau.

CONCLUSION GENERALE

Tout travail basé sur des mesures expérimentales de données d'équilibre de phases liquide-liquide ou liquide- vapeur est complexe et assez coûteux, ce qui explique le grand nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature qui ont toujours comme objectif le développement des méthodes assez *précises* et *faciles* à manipuler et qui permettent la prédiction des équilibres entre phases.

Dans cette thèse, une nouvelle approche du modèle NRTL « GC-NRTL » a été élaborée. Le nouveau modèle GC- NRTL est fondé sur la même base théorique de Composition Locale que le modèle NRTL mais il est basé sur le concept de contribution de groupes. Les hypothèses sur lesquelles il a été établi sont empruntées du modèle UNIFAC. Ces dernières ont permis d'arriver à l'objectif de développement d'un modèle *facile* à manipuler. Néanmoins, la *précision* et la fiabilité du modèle dépendent non seulement de type et nombre d'hypothèses mais aussi de la robustesse de la méthode d'optimisation choisie.

Pour cette étude, La méthode d'optimisation choisie est l'*Algorithme Génétique* qui est une méthode robuste, précise, fiable et apte à donner des bons résultats pour des fonctions fortement non-linéaires.

Les résultats obtenus ont montré une bonne représentation des systèmes liquide-liquide et liquide-vapeur, ce qui confirme la fiabilité de la nouvelle approche, l'exactitude des valeurs de paramètres d'interaction estimés et la robustesse de la méthode d'optimisation utilisée.

Cette étude a aussi permis de confirmer que le modèle UNIFAC donne une mauvaise représentation des systèmes liquide-liquide. En effet, La comparaison entre les résultats du présent travail et ceux du modèle prédictif UNIFAC est encourageante du fait que le nouveau modèle basé sur la méthode de contribution des groupes a conduit à des résultats plus précis. D'après cette étude comparative le nouveau modèle GC-NRTL apparait plus favorable que le modèle UNIFAC peut être à cause de :

1. Nombre et type des hypothèses des deux modèles: par exemple :
 - les paramètres d'interaction sont indépendants de la température pour le modèle UNIFAC. Par contre, l'influence de température sur les paramètres d'interaction du nouveau modèle GC-NRTL a été prise en considération.
 - Les paramètres d'interaction sont les memes pour ELL ou ELV pour le modèle UNIFAC. Par contre, deux matrices des paramètres d'interaction ont été établies, la

première pour les équilibres liquide- liquide et la deuxième pour les équilibres liquide- vapeur.

- ✓ La facilité d'utilisation de GC-NRTL (flexibilité): la théorie de base du modèle GC-NRTL (NRTL) est moins compliquée que celle du modèle UNIQUAC qui est la base d'UNIFAC.
- ✓ La précision: le modèle de base d'UNIFAC (UNIQUAC) est moins précis que le modèle de base de nouveau modèle GC-NRTL (NRTL).

Vu que la prédiction des équilibres entre phases a une grande importance à l'échelle industrielle (extraction, distillation, cristallisation..etc.), ce travail ouvre aussi de grandes perspectives :

- il serait très important de considérer un très grand nombre de systèmes afin d'élargir les deux matrices des paramètres d'interaction par d'autres groupes élémentaires.
- Il serait très intéressant aussi de tester le modèle GC- NRTL pour les équilibres liquide- solide et comparer les résultats obtenus avec les résultats du modèle NRTL- SAC.
- Cette étude constitue une ouverture de recherche dans le cadre de l'élaboration d'une nouvelle approche du modèle UNIFAC pour toute classe d'équilibre liquide- liquide.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] H. Renon, J. M. Prausnitz. , Local Composition in Thermodynamic Excess Function for Liquid Mixtures , *AIChE J.* 1968, 14, 135-144.
- [2] A. Fredenslund, R.L. Jones, and J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.*, 1975, 21(6) ,1086-1099.
- [3] Mott. Souders , C. S. Matthews , C. O. Hurd , Relationship of Thermodynamic Properties to Molecular Structure. Heat Capacities and Heat Contents of Hydrocarbon Vapors, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, 41 (5), 1037–1048.
- [4] **S.I. Sandler**, Models for thermodynamic and phase equilibria calculations, 1994, 2^{ème} edition Dekker New York, ,
- [5] P. Atkins, The elements of physical chemistry , 1994 ,3^{ème} edition, p. 132-140.
- [6] S. I. Sandler, Chemical Engineering Thermodynamics, 1999, 3^{ème} edition, Wiley.
- [7] J.D. Van Der Waals, The continuity of gaseous and liquids states, Ph.D, Dissertation, 1873, Leiden.
- [8] : O. Redlich, J.N.S. Kwong, 1949, *Chem. Rev* 44, 233-244.
- [9] José, O. Valederrama Luis, E. Marombio and Alexis, Mixing rules of cubic equation of state applied to refrigerant mixtures, *Journal of phase equilibria*, 2002, 23(6).
- [10] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.*, 1972, 27, 1197-1203.
- [11] D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 1976, 15, 59-64.
- [12] H.A. Lorentz, *Ann. Physik*(3), 1881, 12, 127, 660.
- [13] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer et B. Roulet, *Physique statistique*, 1989, édition Hermann, Paris, p. 704.
- [14]: E.J. Henley, J.D. Seader, *Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering*, 1981, John Wiley and sons, Inc, 140-227.
- [15]: J. Vidal., *Thermodynamique méthodes appliquées au raffinage et au génie chimique*, 1973, édition Technip, Paris.
- [16] Van Laar, J., *Z. Phys. Chem*, 1913, 83, 599-6018.
- [17] M. S. Margules, On the composition of saturated vapors of mixtures, 1895, Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse Abteilung II, 104, pp. 1234–1239.
- [18] Wilson, G.M., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 127- 130.
- [19] Scatchard, G., and G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 133.

- [20] Wilson, G.M., Vapour-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing , 164, J. Am. Chem Soc. 86, 127-130.
- [21] SCCOT.R.L.J.,1956, Chem.Phys, 25, 193.
- [22] H.Renon, Calcul sur ordinateur des équilibres liquide liquide,1971, Editions Technip, Paris,7-15.
- [23] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, 1975, AIChE J., 21, 116-128.
- [24] G. Maurer, J.M. Prausnitz., On the derivation and extension of the UNIQUAC, Equation Fluid Phase Equilib., 1979, 2, 91-99.
- [25] Pierotti, G. J., Deal, C. H. and Derr, E. L., Activity Coefficients and Molecular Structure, 1959, Ind. Eng. Chem., 51, 95-102.
- [26]: D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixture: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, 1975, AIChE J., 21, 116-128.
- [27] Kojima, K., and K. Tochigi, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method 1979, Tokyo: Kodansha Ltd.
- [28] Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P, Vapour liquid equilibria using UNIFAC a group contribution method. Elsevier, New York 1977.
- [29] Guggenheim, E. A. Mixtures, Clarendon Press, 1952, Oxford.
- [30] J. Skjold, B. Kolbe, J. Gmehling and P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 1979, Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 714-722.
- [31] J. Gmehling, U. Onken and P. Grenzheuser, Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series. Frankfurt/Main, Germany (ISBN 3- 921567-20-3) 1982, I (5), 1-705.
- [32] E.A. Macedo, U. Weidlich, J. Gmehling, and P. Rasmussen, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution, 1983, Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 676-678.
- [33] D. Tiegs, J. Gmehling, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 1987,4. Revision and extension. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 159-161.
- [34] H.K. Hansen, P. Rasmussen, A. Fredenslund, M.A. Schiller and J. Gmehling, Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution, 1991, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 2352-2355.
- [35] S.W. Benson and J.H. Buss, Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties, 1958, J. Chem. Phys., 546.
- [36] J.W. Jalowka and T.E. Daubert, Group Contribution Method to Predict Critical Temperature and Pressure of Hydrocarbons, 1986, Ind. Eng. Process Des. Dev., 139.
- [37] T.E. Daubert and R. Bartakovits, Prediction of Critical Temperature and Pressure of Organic Compounds by Group Contribution, 1989, Ind. Eng. Chem. Res., 638.
- [38]: B.Larsen, L. Rasmussen, P. Fredenslund., A modified UNIFAC group contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing, 1987, Ind. Eng. Chem. Res., 26, 2274-2286.
- [39] U. Weidlich and J. Gmehling, Ind. Eng. Chem. Res. 1987, 1372 – 1381.

- [40] Gmehling, J.; Fischer K.; Li, J.; Schiller, M. Status and results of group contribution methods, 1993, *Pure & Appl. Chem.*, 65, 919-926.
- [41] H. V. Kehiaian, J.P.E. Grolier, G.C. Benson, Thermodynamics of organic mixtures. A generalized quasi-chemical theory in terms of group surface interactions, 1978. *J. Chim. Phys.*, 1031-1034.
- [42] H.V. Kehiaian, Thermodynamics of binary liquid organic mixtures, 1985, *Pure & Appl. Chem.*, 15-30.
- [43] J.A. Barker, Cooperative orientation effects in solutions, 1952, *J. Chem. Phys.*, 1526-1532.
- [44] J.A. Barker and F.J. Smith, *Chem. Phys.*, 1954, 375.
- [45] C.-C. Chen, Y. Song, , Solubility Modeling with a Non-Random Two-Liquid Segment Activity Coefficient Model, 2004, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 8354.
- [46] C.-C. Chen, P.A. Crafts, , Correlation and Prediction of Drug Molecule Solubility in Mixed Solvent Systems with the NRTL-SAC Model, 2006, paper submitted for publication in *Ind. Eng. Chem. Res.*
- [47] C.-C. Chen, , A Segment-Based Local Composition Model for the Gibbs Energy of Polymer Solutions, 1993, *Fluid Phase Equilibria*, 83, 301.
- [48] McDermott, C., and N. Ashton. Note on the Definition of Local Composition, *Fluid Phase Equilibria*, 1977, 33-35.
- [49] Kemény, Sándor, and Peter Rasmussen, A Derivation of Local Composition Expressions from Partition Functions, 1981, *Fluid Phase Equilibria*, 7 , 197-203.
- [50] Hoheisel, C., and F. Kohler, Local Composition in Liquid Mixtures, 1984, *Fluid Phase Equilibria* 16, 13-24.
- [51] Mansoori, G. Ali., Statistical Mechanical Theory of Local Compositions, 1985, *Fluid Phase Equilibria*, 22, 253-275.
- [52] Góral, M., Derivation of Wilson Equation for GE from Association Models., 1995, *Fluid Phase Equilibria*, 106, 11-16.
- [53] Lafyatis, David S., Leon S. Scott, D. Mark Trampe, and Charles A. Eckert., A Test of the Functional Dependence of GE(x) in Liquid-Liquid Equilibria Using Limiting Activity Coefficients, 1989, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 5, 585-590.
- [54] Malanowski, Stanisław, and Anderzej Anderk, *Modelling Phase Equilibria: Thermodynamic Background and Practical Tools*, 1992, New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [55] Morisue, Tetsuo, Katsuji Noda, and Kiyoharu Ishida., A Discussion of the Excess Gibbs Energy of Liquid Mixtures Based on the Local Composition, 1972, *J. Chem. Eng. Japan* 5, (3), 219-222.
- [56] Walas, Stanley M, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, 1985, Butterworth-Heinemann.
- [57] J.P.O'Connell, J.P.M. Prausnitz, *Ind, Eng. Chem., ProssDes.Develop*, 1967, 6, 245-250.
- [58] G.S. Parks and H.M. Huffmann, *Free Energies of some Organic Compounds*, American Chemical Society, The Chemical Catalog Co. Inc., New York, 1932.
- [59] Huey S. Wu , Stanley I. Sandler, Proximity effects on the predictions of the UNIFAC model

: I. Ethers, 1989, AIChE Journal, 35(6), 168-172.

[60] C.T. Kelly, Detection and remediation of stagnation in Nelder- Mead algorithm using a sufficient decrease condition, 1999, SIAM J. Optim, 10, 43-55.

[61] Hedar, M. Fukushima, Hybrid simulated annealing and direct search method for nonlinear unconstrained global Optimization, 2002, Optim. Methods and Software, 17, 891-912,.

[62] I. M. El -Emary, M. Mona Abd El- Kareem, Towards Using Genetic Algorithm for Solving Nonlinear Equation Systems, 2008, World Applied Sciences Journal , 5(3), 282-289.

[63]: Holland, J. H. , Adaptation in Natural and Artificial Systems , 1975, Univ Michigan Press, Ann Arbor.

[64] J. McCall, Genetic Algorithms for modeling and optimization, 2005, J. Computational and Appl. Mathematics, 184, 205- 222,

[65] Ranjan Kumar Sahoo,., Tamal Banerjee, Improved binary using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations, 2006, Fluid Phase Equilibria, 239, 107-119.

[66] V. H Alvarez, R. Larico., Parameter Estimation for VLE calculation by global minimization : The Genetic Algorithm, 2008, 25(2), 409-418.

[67] K.A. De Jong, An analysis of the behaviour of class of genetic adaptive systems, Phd thesis, university of Michigan, Dissertation abstracts International, 36(10), 5140.

[68] D.E. Goldberg, Sizing populations for serial and parallel genetic algorithms, 1989, Int. Conf. genetic algorithms.

[69] D. Beasley, D.R. Bull, R. Martin, An overview of genetic algorithms, Part1: fundamentals, 1993, University Computing, 15, 58-69.

[70] D. Beasley, D.R. Bull, R. Martin, An overview of genetic algorithms, Part2: research topics, 1993, University Computing, 15, 170-181.

[71] Z. Michalewicz, Genetic algorithms + Data structure = Evolution programs, 1994, Springer- Verlag.

[72] C.A. Coello, Theoretical and numerical constraint-handling techniques used with evolutionary algorithms : A survey of the state of the Art, 2002, Computer Methods in Applied Mechanics and engineering, 191(11-12), 1245-1287.

[73] Y. Rahmal-Sami, E. Michilsem, Electromagnetic optimization by genetic algorithms, 1999, John Wiley & Sons.

[74] C. Kane , Algorithmes génétiques et optimisation topologique, 1996, Ph D. Thesis , Université de paris.

[75] D.W. Fanjoy et W.A. Crossley , Topology design of planar Cross-sections with Genetic Algorithm : part2- Bending , 2002, Engineering optimization, 34(1), 333-345.

[76] K. Tai et T.H. Chee, Genetic algorithm with structural morphology representation for topology design optimisation. In Gentle , 1998, Université Nottingham Trent, 827-836.

- [77] M. Schoenauer , Shape representation for evolutionary optimisation and identification in structural mechanisms. In genetic Algorithms in Engineering and Computer Science, 1995, G. Winter, J. Periaux, M. Galain et P. Guesta, Eds. Chichester John wiley, 443-464.
- [78] Yedder, A. B. H. Numerical Optimization and Optimal Control: Applications in Molecular Chemistry, 2002, Ph.D. diss. (in French), Ecole National des Ponts et Chaussées.
- [79] MyGAprogram, <http://cermics.enpc.fr/benhaj/MyGA> ,2005.
- [80] Alvarez, V.H. , Modeling of Vapor- Liquid Equilibrium in mixture containing ionic Liquids, 2007, M.Sc Thesis, Schoole of chemical Engineering, State University of compinas, Brazil.
- [81] Sørensen J. M., Arlt W., Macedo E. A., Rasmussen .P, Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection, 1979, DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.V, part 4.
- [82] Paul J. Leinonen ,Donald Mackay, The multicomponent solubility of hydrocarbons in water,1973,51,230-233.
- [83]: J.M. Sørensen, W. Arlt, E.A. Macedo, P. Rasmussen, 1979 , Liquid-vapor Equilibrium Data Collection , DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.I, part 2c.
- [84] Jürgen Lohmann , Jürgen Gmehling, Modified UNIFAC (Dortmund): Reliable Model for the Development of Thermal Separation Processes, 2001 , Journal Of Chemical Engineering Of,34(1), JAPAN, 43-54.
- [85] Jürgen Gmehling ,Jürgen Lohmann , *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 37 (12), 4876–4882.
- [86]: J.M. Sørensen, W. Arlt, E.A. Macedo, P. Rasmussen, 1979 , Liquid-vapor Equilibrium Data Collection , DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.I, part1b.
- [87]: J.M. Sørensen, W. Arlt, E.A. Macedo, P. Rasmussen, 1979 « Liquid-vapor Equilibrium Data Collection », DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.I, part2a.
- [88]: J.M. Sørensen, W. Arlt, E.A. Macedo, P. Rasmussen, ,Liquid-vapor Equilibrium Data Collection , 1979,DECHEMA Chemistry Data Series, Vol.I, part2e.
- [89]Tochigi, K., and Kojima, J., Prediction of Liquid-Liquid Equilibria by an Analytical Solutions of Groups, 1977, J. Chem. Eng. Japan,10, 61-63.
- [90] Sugi, H., and Katayama, T., Liquid-Liquid Equilibrium Data for Three Ternary Systems of Aqueous Alcohol Solutions and Applicability of the Analytical Solutions of Groups, 1977, J. Chem. Eng. Japan,10, 400-402.
- [91] Magnussen, T., Sorensen, J. M., Rasmussen, P., and Fredenslund, Aa., Liquid-Liquid Equilibrium Data: Their Retrieval, Correlation and Prediction. Part III: Prediction, 1979, Fluid Phase Equilibria,4, 151-163.
- [92]: C.Reid, JM.Prausnitz & E. Poling, The proprieties of gases & liquid , 1987, 4th edition ,79-81,.
- [93] H. D. Nelson and C. L. De Ligny, Recl. Trav. Chim. ays-Bas Belg., 1968, 528.
- [94] J. Polak and B. C. Y. Lu, Can. J. Chem. 1973, 4018.
- [95] H. D. Nelson and C. L. De Ligny, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas Belg., 1968,528.
- [96] J. A. Jonsson, J. Vejrosta, and J. Novak, Fluid Phase Equilib. 1982, 279.
- [97]. B. A. Englin, A. F. Plate, V. M. Tugolukov, and M. A. Pryanishnikova, Khim. Tekhnol. Topl. Masel, 1965,42.

- [98] Sugi and T. Katayama, J. Chem. Eng. Jpn. 1977, 400.
[99] J. Polak and B. C. Y. Lu, Can. J. Chem. 1973

ANNEXE

SYSTEMES BINAIRES LIQUIDE- LIQUIDE				
N° système	Molécule	Formule chimique	molécule	Calcul des compositions molaires
1	Pentane	C ₅ H ₁₂	2(-CH ₃)	X ^I (CH ₃)=2/5 X ^I (C ₅ H ₁₂)
			3(-CH ₂)	X ^I (CH ₂)=3/5 X ^I (C ₅ H ₁₂)
	Eau	H ₂ O	H ₂ O	X ^I (H ₂ O)= X ^I (H ₂ O)
2	Heptane	C ₇ H ₁₆	2(-CH ₃)	X ^I (CH ₃)=2/7 X ^I (C ₇ H ₁₆)
			5(-CH ₂)	X ^I (-CH ₂)=5/7 X ^I (C ₇ H ₁₆)
	Eau	H ₂ O	H ₂ O	X ^I (H ₂ O)= X ^I (H ₂ O)
3	Phénol	5(-CH)	C ₆ H ₅ OH	X ^I (-CH)=5/6 X ^I (C ₆ H ₅ OH)
		1(-OH)		X ^I (-COH)=1/6 X ^I
	Eau	H ₂ O	H ₂ O	X ^I (H ₂ O)= X ^I (H ₂ O)
4	Toluène	C ₇ H ₈	6(-CH)	X ^I (-CH)=6/7 X ^I (C ₇ H ₈)
			1(-CH ₂)	X ^I (-CH ₂)=1/7 X ^I (C ₇ H ₈)
	Eau	H ₂ O	H ₂ O	X ^I (H ₂ O)= X ^I (H ₂ O)
5	Aniline	C ₆ H ₇ N	5(-CH)	X ^I (-CH)=5/6 X ^I (C ₆ H ₇ N)
			1(-CNH ₂)	X ^I (-CNH ₂)=1/6 X ^I (C ₆ H ₇ N)
	Eau	H ₂ O	H ₂ O	X ^I (H ₂ O)= X ^I (H ₂ O)

N° système	Molécule	Formule chimique	Découpage de la molécule	Calcul des compositions molaires de groupes
6	Ethanol	C ₂ H ₆ O	-CH ₃	X ^I (-CH ₃)=1/3 X ^I (C ₂ H ₆ O)+ 2/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄)
			-CH ₂	
			-OH	
	Hexa-Décane	C ₁₆ H ₃₄	2(-CH ₃) 14(-CH ₂)	X ^I (-CH ₂)= 1/3 X ^I (C ₂ H ₆ O)+ 14/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄) X ^I (-OH)= 1/3 X ^I (C ₂ H ₆ O)
7	Hexa-Décane	C ₁₆ H ₃₄	2(-CH ₃) 14(-CH ₂)	X ^I (CH ₃)= 2/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄) +1/2 X ^I (C ₂ H ₃ N) X ^I (C≡N)=1/2 X ^I (C ₂ H ₃ N) X ^I (CH ₂)= 14/16 X ^I (C ₆ H ₃₄)
	Nitrile Acétique (Acétonitrile)	C ₂ H ₃ N	1(-CH ₃)	
			1(C≡N)	
8	Hexa-décane	C ₁₆ H ₃₄	2(-CH ₃) 14(-CH ₂)	X ^I (-CH ₃)=1/2 X ^I (CH ₃ NO ₂)+2/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄) X ^I (-NO ₂)=1/2 X ^I (CH ₃ NO ₂) X ^I (-CH ₂)=14/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄)
	Nitro Méthane	CH ₃ NO ₂	1(-CH ₃)	
			1(-NO ₂)	
9	2-Propanol	C ₃ H ₆ O	2(-CH ₃) 1(C=O)	X ^I (-CH ₃)=2/3 X ^I (C ₃ H ₆ O)+2/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄) X ^I (-CH ₂)=14/16 X ^I (C ₁₆ H ₃₄) X ^I (C=O)=1/3 X ^I (C ₃ H ₆ O)
	Hexa-décane	C ₁₆ H ₃₄	2(-CH ₃)	
			14(-CH ₂)	

N° système	Molécule	Formule chimique	Découpage de la molécule	Calcul des compositions molaires de groupes
10	Ethane ,1 ,1,2 Trichloro	$C_2H_3Cl_3$	1(CHCL ₂)	$X^I(CHCL_2)=1/2 X^I(C_2H_3Cl_3)$
			1(CH ₂ CL)	$X^I(CH_2CL)=1/2 X^I(C_2H_3Cl_3)$
	Eau	H_2O	H_2O	$X^I(H_2O)=X^I(H_2O)$
11	Hexane	C_6H_{14}	2(-CH ₃)	$X^I(CH_3)=2/6 X^I(C_6H_{14})$
			4(-CH ₂)	$X^I(-CH_2)=4/6 X^I(C_6H_{14})$
	Eau	H_2O	H_2O	$X^I(H_2O)=X^I(H_2O)$
12	Octane	C_8H_{18}	2(-CH ₃)	$X^I(-CH_3)=2/8 X^I(C_8H_{18})$
			6(-CH ₂)	$X^I(-CH_2)=6/8 X^I(C_8H_{18})$
	Eau	H_2O	H_2O	$X^I(H_2O)=X^I(H_2O)$
13	Nonane	C_9H_{20}	2(-CH ₃)	$X^I(-CH_3)=2/9 X^I(C_9H_{20})$
			7(-CH ₂)	$X^I(-CH_2)=7/9 X^I(C_9H_{20})$
	Eau	H_2O	H_2O	$X^I(H_2O)=X^I(H_2O)$
14	Benzène	C_6H_6	6(-CH)	$X^I(-CH)=1/6 X^I(C_6H_6)$
	Eau	H_2O	H_2O	$X^I(H_2O)=X^I(H_2O)$

SYSTEMES BINAIRES LIQUIDE- VAPEUR			
N° système	Molécule	Formule chimique	Découpage de la molécule
1	Chloroforme(1)	CHCL ₃	1(CHCL ₃)
	Méthanol(2)	CH ₃ OH	1(CH ₃ OH)
2	Ethanol (1)	CH ₃ - CH ₂ OH	1(-CH ₃) 1(CH ₂ OH)
	Méthanol(2)	CH ₃ OH	1(CH ₃ OH)
3	Acétone (1)	C ₃ H ₆ O	1(-CH ₃) (1)CH ₃ -C=O
	Méthanol (2)	CH ₃ OH	(1) CH ₃ OH
4	Ethanol (1)	CH ₃ – CH ₂ OH	(1)(-CH ₃) 1(- CH ₂ OH)
	Eau (2)	H ₂ O	1(H ₂ O)
5	Méthanol(1)	CH ₃ OH	1(CH ₃ OH)
	Benzene (2)	C ₆ H ₆	6(ACH)
6	Méthanol(1)	CH ₃ OH (1)	1(CH ₃ OH)
	Cyclohexane (2)	C ₆ H ₁₂ (2)	6(ACH ₂)
7	Ethanol (1)	CH ₃ - CH ₂ OH	1(-CH ₃) 1(- CH ₂ OH)
	Benzene (2)	C ₆ H ₆	6(A CH)
8	Ethanol (1)	CH ₃ - CH ₂ OH	1(-CH ₃) 1(- CH ₂ OH)
	Cyclohexane (2)	C ₆ H ₁₂	6(ACH ₂)
9	Hexane(1)	C ₆ H ₁₄	2(-CH ₃) 4(- CH ₂)
	1-Proponol (2)	C ₃ H ₈ O	1(-CH ₃) 1(- CH ₂) 1(- CH ₂ OH)
10	Hexane(1)	C ₆ H ₁₄	2(-CH ₃) 4(-CH ₂)

	Ethanol (2)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$	1(- CH_3)
			1(- CH_2OH)

Entrée des données

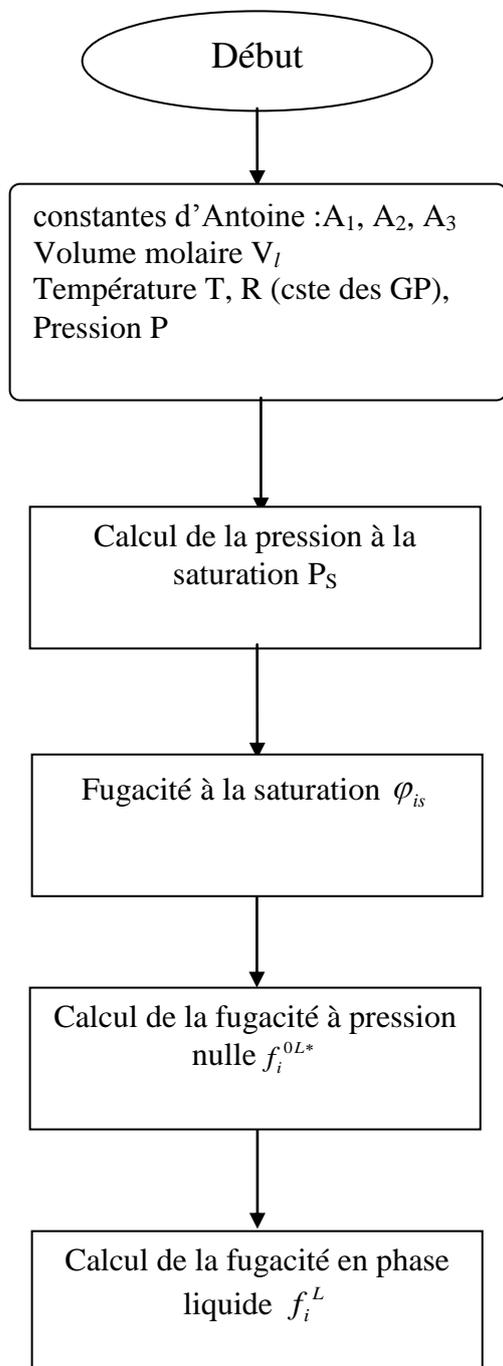


Figure 1 : Organigramme pour le calcul de la fugacité en phase liquide.

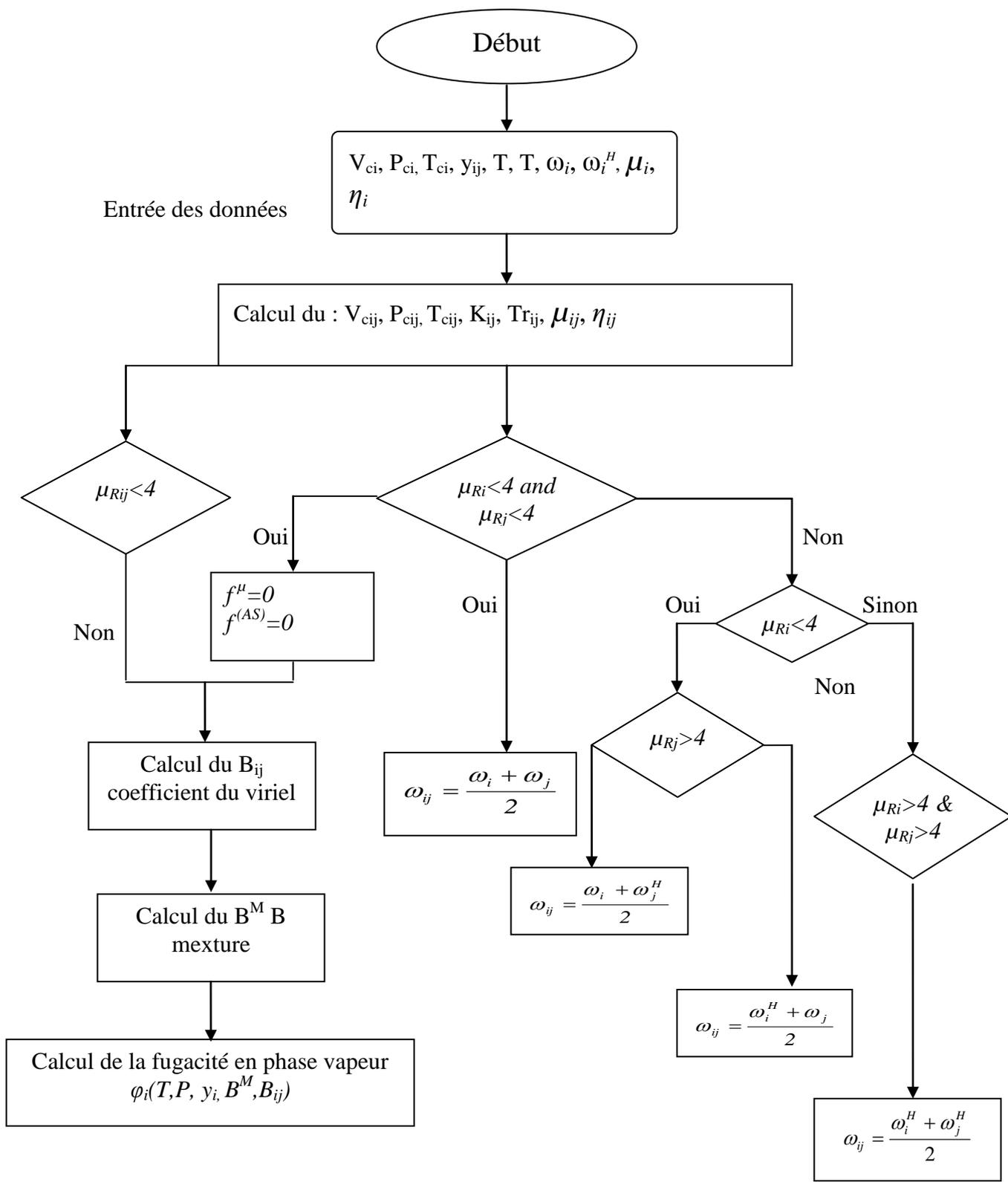


Figure 2 : Organigramme pour le calcul de la fugacité en phase vapeur φ^V .

LISTE DE PROPRIÉTÉS ET DE PARAMÈTRES

Propriétés des corps purs

TABLEAU B.1.

MASSE MOLLAIRE M ET N° DE REPÈRE DES CONSTITUANTS.

M	NOM	N° REPÈRE
86,17	<i>n</i> -hexane	01
100,10	<i>n</i> -heptane	02
114,22	Isooctane	03
84,15	Cyclohexane	04
78,11	Benzène	05
92,13	Toluène	06
153,84	Tétrachlorure de carbone	07
32,04	Méthanol	08
46,07	Éthanol	09
60,09	Propanol-1	10
88,10	Acétate d'éthyle	11
58,08	Acétone	12
41,05	Acétonitrile	13
93,12	Aniline	14
119,39	Chloroforme	15
73,09	Diméthylformamide	16
96,08	Furfural	17
123,11	Nitrobenzène	18
61,04	Nitrométhane	19
18,01	Eau	20

H. Renon, Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-liquide, 1971, Editions Technip, Paris.

TABLEAU B.2.

PROPRIÉTÉS CRITIQUES ET PARAMÈTRES
CARACTÉRISANT LA NON-IDÉALITÉ DE LA PHASE VAPEUR.

CORPS N°	T_{c_i} (°K)	P_{c_i} (°K)	v_{c_i} (cm ³ /mole)	ω	ω_i^H	μ_i (debyes)	η_i
01	507,9	29,9	372,4	0,298	0	0	0
02	540,2	27,0	431,9	0,349	0	0	0
03	544,1	25,4	468,9	0,303	0	0	0
04	554,1	40,6	309,6	0,208	0	0	0
05	562,0	48,6	260,1	0,211	0	0	0
06	594,0	40,0	331,1	0,241	0	0	0
07	556,4	45,0	279,6	0,193	0	0	0
08	513,2	78,5	117,7	0,557	0,105	1,66	1,21
09	516,3	63,0	167,0	0,637	0,152	1,69	1,10
10	540,7	51,0	218,0	0,612	0,201	1,68	0,57
11	523,3	37,8	286,0	0,363	0,278	1,78	0,50
12	508,7	46,6	213,5	0,304	0,187	2,88	0
13	547,9	47,7	173,1	0,321	0,152	3,94	0
14	698,8	52,3	274,0	0,379	0,242	1,53	0,20
15	536,6	54,0	240,0	0,214	0,187	1,02	0,28
16	655,0	45,2	240,0	0,320	0,152	3,82	0
17	656,0	38,4	375,2	0,292	0,270	2,00	0
18	719,3	43,4	300,0	0,434	0,285	4,25	0
19	588,0	62,3	173,0	0,346	0,187	3,44	0
20	647,4	218,3	55,2	0,344	0,010	1,83	0

LISTE DE PROPRIÉTÉS DE PARAMÈTRES
 TABLEAU B.3.
 VOLUME LIQUIDE MOLAIRE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.

CORPS N°	T_1 (°K)	v_1^{OL} (cm ³ /mole)	T_2 (°K)	v_2^{OL} (cm ³ /mole)	T_3 (°K)	v_3^{OL} (cm ³ /mole)
01	273,15	127,304	323,15	136,434	343,15	141,219
02	273,15	143,045	323,15	152,303	373,15	163,619
03	273,15	161,265	323,15	171,250	373,15	183,669
04	293,15	108,080	353,85	116,640	373,15	120,010
05	283,15	87,811	323,15	92,228	353,15	96,027
06	273,15	104,059	323,15	109,788	373,15	112,249
07	293,15	96,509	313,15	98,934	353,15	104,192
08	273,15	39,556	323,15	41,882	373,15	44,874
09	273,15	57,141	323,15	60,356	373,15	64,371
10	273,15	73,343	333,15	78,039	373,15	82,034
11	273,15	95,309	323,15	102,015	373,15	105,118
12	228,15	67,380	273,15	71,483	323,15	76,826
13	293,15	52,182	353,16	56,923	373,15	58,757
14	273,15	89,625	313,15	92,565	373,15	97,774
15	209,85	72,661	273,15	78,218	303,15	81,185
16	298,15	77,380	333,15	80,200	393,15	85,580
17	273,15	81,348	298,15	83,299	323,15	85,147
18	273,15	100,662	298,15	102,735	323,15	104,864
19	273,15	52,399	298,15	53,984	303,15	54,280
20	277,15	18,060	323,15	18,278	373,15	18,844

