



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Université de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure des
Industries Chimiques, Nancy
Ecole doctorale RP2E



Université de Gabès
Ecole Nationale
d'Ingénieurs de Gabès
Ecole doctorale SIS

***CONTRIBUTION A LA MODELISATION
THERMODYNAMIQUE D'UN ATELIER DE
PURIFICATION D'ACIDE ACRYLIQUE***

Thèse

Présentée pour l'obtention de grade docteur de :

L'université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

et

L'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès

Spécialité : Génie Chimique-Procédés

Par

Afef ATTIA BEN AMOR

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2013 devant le jury composé de :

Rapporteurs

Ahmed BELLAGI, Professeur

Ilham MOKBEL, Maître de Conférences-HDR

Examineurs

Roland SOLIMANDO, Professeur

Mohamed-Razak JEDAY, Professeur

Fabrice MUTELET, Maître de Conférences-HDR

Nèjib HAJJI, Professeur

Jean-Noël JAUBERT, Professeur

Abdelatif BABA AHMED, Dr-Ingénieur- Arkema

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé en collaboration entre l'équipe « Thermodynamique et Energie » qui fait partie du **Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)** au sein de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC) de Nancy de l'Université de Lorraine (France), l'unité de recherche « Energétique et Environnement » à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs à Gabès de l'Université de Gabès (Tunisie) et la Société «Arkema » à Carling Saint Avold (France).

Je tiens à remercier tout d'abord les Professeurs Gabriel WILD et Laurent FALK, Directeurs du « LRGP », pour m'avoir accueillie et intégrée au sein de leur Laboratoire.

C'est un grand plaisir d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Mohamed-Razak JEDAY, Professeur à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès, d'avoir encadré mes travaux de thèse. Un grand merci pour sa présence, sa disponibilité, ses conseils ainsi que pour la confiance et l'indépendance qu'il m'a accordées.

J'adresse ma reconnaissance la plus sincère à Monsieur Roland SOLIMANDO, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimique à Nancy, Directeur de ma thèse. J'ai eu le grand privilège de bénéficier de ses compétences scientifiques. Ses précieux conseils et sa bienveillance m'ont beaucoup aidé tout au long de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à mon co-directeur de thèse, Monsieur Fabrice MUTELET, qui m'a encadré tout au long de ce travail. Je le remercie pour ces encouragements, sa compréhension, sa grande disponibilité et son aide indispensable pour mener à bien ce travail de thèse.

Je suis également reconnaissante envers Dr. Jean Charles MOISE et Dr. Mohammed BOUROUKBA qui ont su me conseiller et me motiver tout au long de mon travail.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur le Professeur Ahmed BELLAGI et à Madame Ilham MOKBEL, Maître de Conférences-HDR, qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Leur présence dans le jury me fait un grand honneur.

Je souhaite également remercier sincèrement le Professeur Jean-Noël JAUBERT, le Professeur Nèjib HAJJI, ainsi que le Dr-Ingénieur Abdelatif BABA AHMED pour m'avoir fait l'honneur de juger ce mémoire de thèse.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à mes parents, à mon mari Aymen, et à tous mes proches et mes amis, qui m'ont toujours soutenu et encouragé lors de la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
INTRODUCTION GENERALE.....	7
CHAPITRE I	
ETAT DE L'ART : CONTEXTE INDUSTRIEL ET METHODES THERMODYNAMIQUES.....	11
I. LES PRINCIPAUX PROCEDES DE PRODUCTION D'ACIDE ACRYLIQUE	12
I.1. Synthèse à partir du propylène.....	12
I.2. Synthèse à partir de l'acétylène	12
I.3. Synthèse à partir de l'acide acétique.....	13
I.4. Synthèse à partir de l'éthylène	13
I.5. Synthèse par bio-transformation	13
II. DESCRIPTION DU PROCEDE ETUDIE	15
II.1. Oxydation du propylène en phase vapeur	15
II.2. Train de séparation	17
III. MATRICE-PROCEDE ET BINAIRE CLES	18
IV. BIBLIOGRAPHIE DES SYSTEMES BINAIRE	21
V. ACIDES CARBOXYLIQUES ET MODELES THERMODYNAMIQUES	26
V.1. Approche dissymétrique (γ - ϕ).....	27
V.2. Approche symétrique (ϕ - ϕ).....	42
VI. CONCLUSION.....	51
VII. NOMENCLATURE.....	52
VIII. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	54
CHAPITRE II	
ETUDE EXPERIMENTALE DES SYSTEMES CONTENANT DE L'ACIDE ACRYLIQUE	60
I. MESURE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE	61
I.1. Approches thermodynamiques des équilibres liquide-liquide.....	62
I.2. Conditions d'équilibres thermodynamiques	63

I.3. détermination des diagrammes d'équilibre liquide-liquide	64
I.4. Résultats obtenus et discussion	66
II. MESURE DES EQUILIBRES LIQUIDE-VAPEUR	74
II.1. Dispositif expérimental	74
II.2. Résultats et discussion	79
II.3. Regression des données expérimentales	82
III. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES GRANDEURS D'EXCES	83
III.1. Détermination expérimentale des enthalpies de mélange	84
III.2. Mesure des volumes molaires d'excès	95
IV. CONCLUSION	99
V. NOMENCLATURE	101
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	102
CHAPITRE III	
MODELISATION THERMODYNAMIQUE	105
I. ETUDE COMPARATIVE DES MODELES THERMODYNAMIQUES APPLIQUES AUX MELANGES	
CONTENANT DES ACIDES CARBOXYLIQUES	106
I.1. Modèles thermodynamiques sélectionnés	107
I.2. Résultats obtenus et discussion	109
II. DETERMINATION DES NOUVELLES VALEURS DES PARAMETRES D'INTERACTIONS	
BINAIRES	121
II.1. Equation d'état PC-SAFT	121
II.2. Détermination des nouvelles valeurs des paramètres du modèle UNIQUAC-HOC130	
III. CONCLUSION	153
VI. NOMENCLATURE	155
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	156
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	161
LISTE DES FIGURES	166
LISTE DES TABLEAUX	170
ANNEXES	173

Introduction générale

L'acide acrylique est un composé organique très utilisé à l'échelle industrielle. Il est utilisé avec ses esters dans la fabrication de matières plastiques, de peintures et de divers autres polyacryliques qui ont de multiples usages tels que les super-absorbants, le traitement des eaux et la récupération assistée du pétrole et du gaz.

En 2009, la production mondiale annuelle de l'acide acrylique était d'environ 4 Mégatonnes. Depuis, la demande mondiale en acide acrylique brut a augmenté d'environ 3,7 % par an au cours de ces cinq dernières années : 2007-2011. En 2005, les principaux producteurs d'acide acrylique et de ses dérivés sont l'Allemagne (20% du marché) et les Etats Unis d'Amérique (14% du marché) [1].

Comme pour tout produit industriel, la concurrence est très rude entre les producteurs qui cherchent en permanence à améliorer leurs performances technico-économiques. Ils déploient des efforts notables en particulier en matière de :

- l'amélioration de la qualité du produit fini et la réduction de son prix de revient,
- la maîtrise des différents aspects de la chaîne de production (fiabilité des données thermodynamiques, choix judicieux des paramètres opératoires, performances techniques des équipements de production,...),
- la réduction des rejets dans l'environnement, etc.

Notre travail s'intéresse en particulier à l'aspect « fiabilité » des données thermodynamiques nécessaires pour le dimensionnement, la simulation et l'optimisation des procédés industriels. Il a pour principal objectif la contribution à l'amélioration des performances des certains modèles thermodynamiques existants pour le calcul et la prédiction des propriétés thermodynamiques et des équilibres entre phases, en particulier pour des systèmes contenant de l'acide acrylique.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe de recherche « Thermodynamique et Energie » du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de l'Université de Lorraine à Nancy (France), l'unité de recherche « Energétique et Environnement » à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès de l'Université de Gabès (Tunisie) et la société industrielle « Arkema » à Carling Saint Avold (France), troisième producteur mondial d'acide acrylique.

Les résultats de notre travail sont présentés dans trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la description des différents procédés industriels de production d'acide acrylique et à la présentation détaillée de la partie purification de l'acide acrylique utilisée dans l'une des usines de la société « Arkema ». Nous avons collecté les différentes données expérimentales publiées dans la littérature pour les mélanges contenant des acides carboxyliques. Ensuite, nous avons défini les mélanges binaires clés et fixé la matrice - procédé correspondante à l'unité de purification d'acide acrylique examinée. Une étude bibliographique sur les différents modèles thermodynamiques utilisés pour la représentation de systèmes contenant des acides carboxyliques constitue la dernière partie de ce chapitre.

- Dans le deuxième chapitre, nous avons focalisé notre travail sur la détermination expérimentale des diagrammes d'équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires {Eau + Acide acrylique + Solvant}, des diagrammes des équilibres liquide-vapeur pour les mélanges binaires {Eau + Acide acrylique}, {Acide acétique + Acide acrylique} et {Acide acétique + Acide propanoïque}. Nous y présentons le dispositif expérimental et le protocole opératoire suivi pour mesurer les grandeurs thermodynamiques suivantes : enthalpie d'excès, volume d'excès et les diagrammes d'équilibres entre phases binaires et ternaires.

- Le troisième chapitre, est consacré à l'ajustement des paramètres d'un ensemble de modèles thermodynamiques (Peng-Robinson, PC-SAFT, NRTL, UNIQUAC, Van Laar, Hayden et O'connell, Nothnagel) en utilisant nos résultats expérimentaux présentés dans le deuxième chapitre et ceux publiés par d'autres équipes de recherche, en vue d'améliorer les performances de ces modèles dans le calcul et la prédiction des propriétés des mélanges contenant des acides carboxyliques. On présente tout d'abord, une étude comparative des différents modèles étudiés. Ensuite, nous testons les performances de l'équation d'état PC-SAFT [2-3] et du modèle UNIQUAC [4] associé à la corrélation de Hayden et O'connell [5] dans la représentation des propriétés des mélanges d'acides carboxyliques.

Références bibliographiques

- [1] Strategic Report, L'acide acrylique Market Research, Merchant Research & Consulting, Ltd, **2007**.
- [2] **Gross, J.; Sadowski, G.**, Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 5510, 41.
- [3] **Gross, J.; Sadowski, G.**; Perturbed-Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1244.
- [4] **Abrams D. S., Prausnitz J. M.**, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, **1975**, 116-128.
- [5] **Hayden, J. G.; O'Connell, J. P.**, Generalized method for predict second virial coefficients, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, 14, 209.

Chapitre I

Etat de l'art : contexte industriel et méthodes thermodynamiques

Dans cette partie, nous mettons en œuvre une approche innovante, couplant des moyens de simulation et des outils expérimentaux afin d'optimiser une unité industrielle de purification d'acide acrylique. Par la suite, nous ferons le point sur les éléments suivants :

- La description des différents procédés de production d'acide acrylique et la sélection d'un procédé à étudier.
- La détermination de la matrice-procédé et la définition des systèmes binaires clés.
- La recherche des données expérimentales disponibles dans la littérature pour le cas des systèmes binaires et ternaires.
- L'inventaire critique de l'ensemble de données disponibles et plus particulièrement celles correspondantes aux équilibres thermodynamiques.
- Une étude bibliographique des différentes approches thermodynamiques appliquées pour des systèmes types.

I. Les principaux procédés de production d'acide acrylique

La synthèse de l'acide acrylique date de la moitié du XIXe siècle, mais sa commercialisation a débuté comme produit chimique intermédiaire à partir de l'année 1930. Les principaux procédés de purification d'acide acrylique utilisés dans l'industrie sont classés selon deux voies : la première dite pétro-chimique dans laquelle le propylène ou l'éthylène (extraits du pétrole) constituent les matières premières des procédés et la deuxième est la voie biochimique. Le diagramme I.1 regroupe les principales sources de synthèse de l'acide acrylique commercial [1-3].

I.1. Synthèse à partir du propylène

L'oxydation du propylène en phase vapeur est la voie de synthèse la plus utilisée. Elle est généralement réalisée en deux étapes, avec passage par l'intermédiaire de l'acroléine, malgré une tentative de Japan Catalytic Chemicals en 1970-1971, d'effectuer la transformation en une seule étape. Cette technologie a été tout d'abord développée par Distillers, puis par des nombreux industriels tels que : « Basf », « Sohio », « Toyo Soda », « Union Carbide », « Japan Catalytic (Nippon Shokubai) » et « Rohm et Hass » [1].

I.2. Synthèse à partir de l'acétylène

La chimie de « Reppe* » [1-2] permet de convertir l'acétylène en acide acrylique en présence de monoxyde de carbone et d'eau. Le remplacement de l'eau par un alcool fournit

l'ester d'acrylate correspondant. Ce procédé est exploité par « Basf » à Ludwigshafen (Allemagne) jusqu'au milieu des années 90. Il est encore utilisé par « Rohm et Haas » dans son unité de Deer Park (USA).

I.3. Synthèse à partir de l'acide acétique

L'acide acétique est converti en anhydride acétique en utilisant du cétène. Cette voie de synthèse développée par Celanese et Goodich [1], a été abandonnée en raison des propriétés cancérogènes du propiolactone.

I.4. Synthèse à partir de l'éthylène

Ce procédé est basé sur l'exploitation d'oxyde d'éthylène. Le cyanohydrine d'éthylène est synthétisé en ajoutant du cyanure d'hydrogène sur l'oxyde d'éthylène, puis le cyanohydrine est converti en acide acrylique. Ce procédé est exploité principalement par « Union Carbide Corporation » [1].

I.5. Synthèse par bio-transformation

L'épuisement progressif des énergies fossiles conduit à envisager l'utilisation de matières premières renouvelables issues de la biomasse pour la production de carburants. Les industriels cherchent ainsi à remplacer le procédé classique de production de l'acide acrylique à partir du propylène par un procédé de transformation à partir du glycérol résultant de la synthèse de biocarburant. La première étape permet la déshydratation du glycérol en acroléine et la deuxième sert à oxyder l'acroléine en acide acrylique. Une étape intermédiaire permet une condensation partielle de l'eau et des sous-produits lourds issus de l'étape de déshydratation [1].

Ce procédé présente l'avantage de mettre en œuvre une matière pas chère et de pouvoir optimiser séparément les deux étapes de la réaction. Il en résulte une augmentation de productivité et de sélectivité en acide acrylique [4].

(*) Le terme chimie de « Reppe » désigne un ensemble de réactions chimiques effectuées sous haute pression. Elles ont mené à la synthèse industrielle de différents produits dérivés de l'acétylène [2].

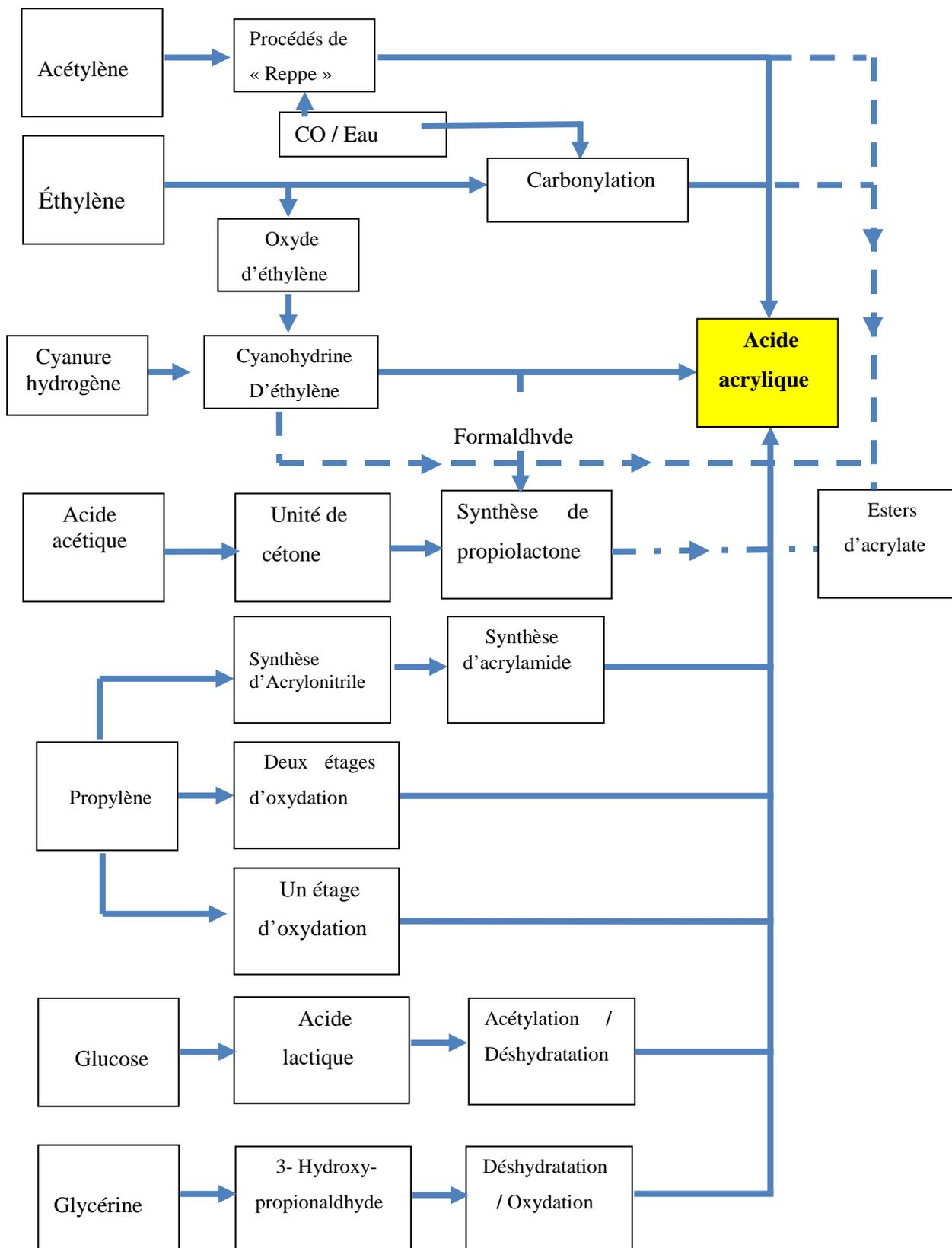


Figure I.1. Les principales sources de production d'acide acrylique commercial [3].
 (trait continu : acide acrylique ; trait discontinu : esters d'acrylate)

Comparativement à la voie conventionnelle d'oxydation catalytique du propylène, ce procédé contribue à augmenter la productivité de l'acide acrylique, tout en réduisant la dépendance à une ressource fossile telle que le propylène. Un tel procédé répond aux critères associés au nouveau concept de « chimie verte » dans un cadre global de développement durable [6]. Notons qu'actuellement les groupes « Arkema », « Genomatica », « Cargill », « Nippon Shokubai » et « Novozymes » sont les principaux utilisateurs de ce procédé [1].

II. Description du procédé étudié

II.1. Oxydation du propylène en phase vapeur

Dans notre étude, le procédé choisi est celui proposé par de Nippon Shokubai [7]. Il est basé - comme le montre la figure I.2. - sur une oxydation catalytique en deux étapes du propylène en phase gazeuse avec production intermédiaire d'acroléine. Ensuite, un train de séparation est utilisé pour obtenir l'acide acrylique brut. Une étape supplémentaire de purification est nécessaire pour produire l'acide acrylique glacial.

Le propylène liquide, évaporé et mélangé avec de l'air comprimé est envoyé vers un premier réacteur. A la sortie de la première étape réactionnelle, les compositions en oxygène et en vapeur d'eau sont réajustées par ajout de vapeur d'eau et d'air, de sorte que le mélange obtenu contienne en moyenne 4 à 5 % en volume de propylène, 30 à 40 % en volume d'eau et 55 à 65 % en volume d'air. Ce mélange est envoyé vers une deuxième étape de transformation après réchauffage en contact avec les produits qui en sortent.

Les gaz convertis subissent des refroidissements successifs, afin de réduire les phénomènes de corrosion trop intenses surtout lorsque la température reste supérieure au point de rosée.

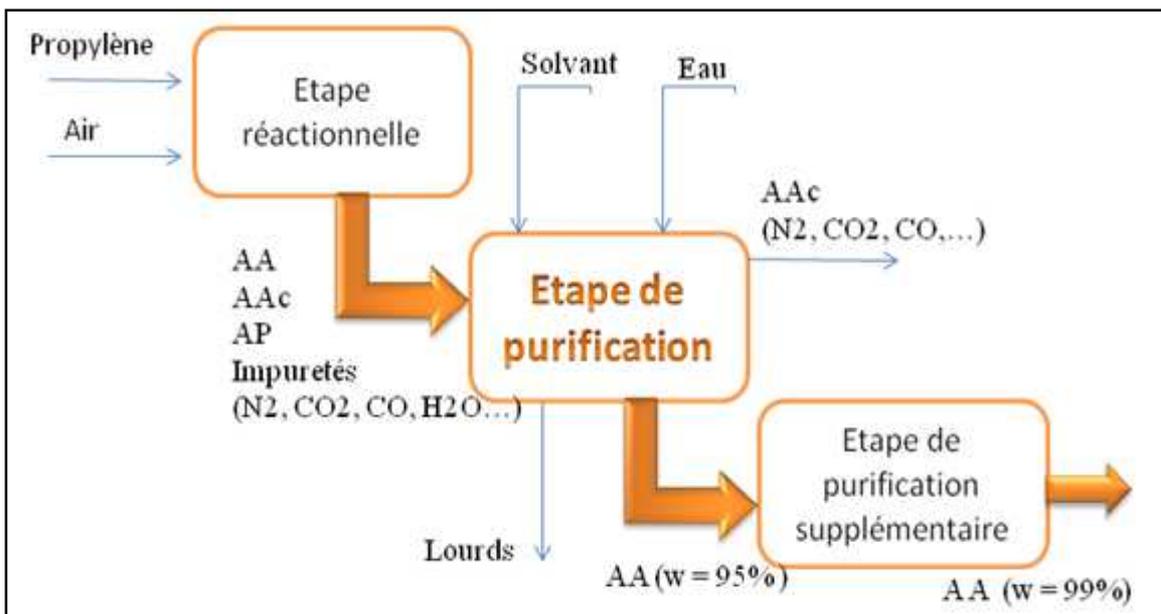
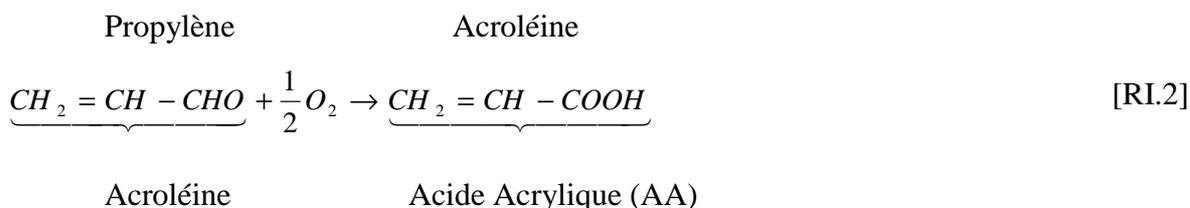
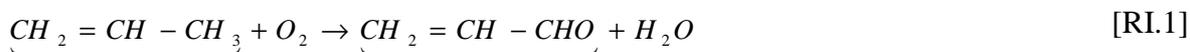


Figure I.2. Schéma de principe d'une unité industrielle de synthèse d'acide acrylique à partir de propylène [7].

Remarques

- i. La conversion du propylène en acide acrylique faisant appel à un catalyseur à base d'oxyde de molybdène, repose sur les deux réactions suivantes :



Les réactions de conversion catalytique s'accompagnent par la formation d'une grande quantité de sous-produits (propylène, acétaldéhyde, acide acétique, acide propanoïque, acroléine, furfural, CO₂, eau, formol...).

- ii. Le compartiment réactionnel consiste à un dispositif multi-tubulaires avec circulation du sel fondu assurant l'évacuation des calories et le contrôle de la température de production de vapeur à basses pressions.

II.2. Train de séparation

Le schéma de principe de l'étape de séparation de l'acide acrylique (AA) est représenté sur la figure I.3. Le mélange réactionnel (1) provenant des deux étapes réactionnelles est envoyé à contre courant d'un flux aqueux (2) vers une colonne d'absorption (A) opérant sous vide à une température comprise entre 50 et 100 °C. L'ajout d'un inhibiteur permet d'éviter la polymérisation de l'AA. La solution aqueuse (3) obtenue en bas de l'absorbeur contient majoritairement de l'AA (50-80 % en masse) avec de l'acide acétique (AAc) (1-5 % en masse) et (0.5-5 % en masse) d'autres impuretés (furfural, anhydride maléique, ..). Le gaz (4) en haut de la colonne d'absorption est formé d'incondensables (propylène, propane, acroléine, propionaldéhyde, acétaldéhyde, CO, CO₂). Une partie de ces incondensables (5) est renvoyée au premier réacteur afin de diluer le propylène et d'augmenter le rendement réactionnel, l'autre partie (6) est valorisée par incinération. La solution récupérée (3) en bas de la colonne d'absorption (A) est envoyée à une colonne de stripping (S) afin d'éliminer l'acroléine non convertie (3'). L'eau est éliminée de la solution récupérée (3'') à l'aide d'une colonne de distillation azéotropique (déshydratation) (D₁) fonctionnant sous pression réduite à basse température avec un solvant d'extraction faiblement miscible à l'eau (heptane ou toluène ou ethylbenzène ou xylène) et en présence d'inhibiteur de polymérisation. Le mélange {Eau + Solvant}, obtenu en tête de colonne de distillation azéotropique, est traité dans une unité de séparation constituée d'une colonne de distillation hétéro-azéotropique et d'un séparateur liquide-liquide (D_c). Cette installation permet de recycler l'eau dans la colonne d'absorption et le solvant d'extraction dans la colonne de distillation. L'effluent (7) au bas de la colonne de distillation azéotropique contient majoritairement de l'AA avec de l'acide acétique et des impuretés lourdes. Une unité de distillation sous vide (D₂) en présence d'inhibiteur de polymérisation permet de récupérer, d'une part, l'AAc (8) et, d'autre part, de l'AA à 95 % en masse (9). L'AAc, constituant le plus léger, est séparé du mélange grâce à une première colonne d'abatage des légers (D₂). Le mélange obtenu au pied de cette colonne est envoyé dans une dernière colonne de récupération des lourds (D₃) en tête de laquelle, on récupère l'AA (10).

Remarque

L'acide acrylique «glacial» obtenu dans les étapes précédentes de purification est soumis à une série d'étapes de purification et de concentration par cristallisation dynamique (en

film tombant) et statique (en milieu fondu) afin d'obtenir l'AA glacial purifié à 99% en masse.

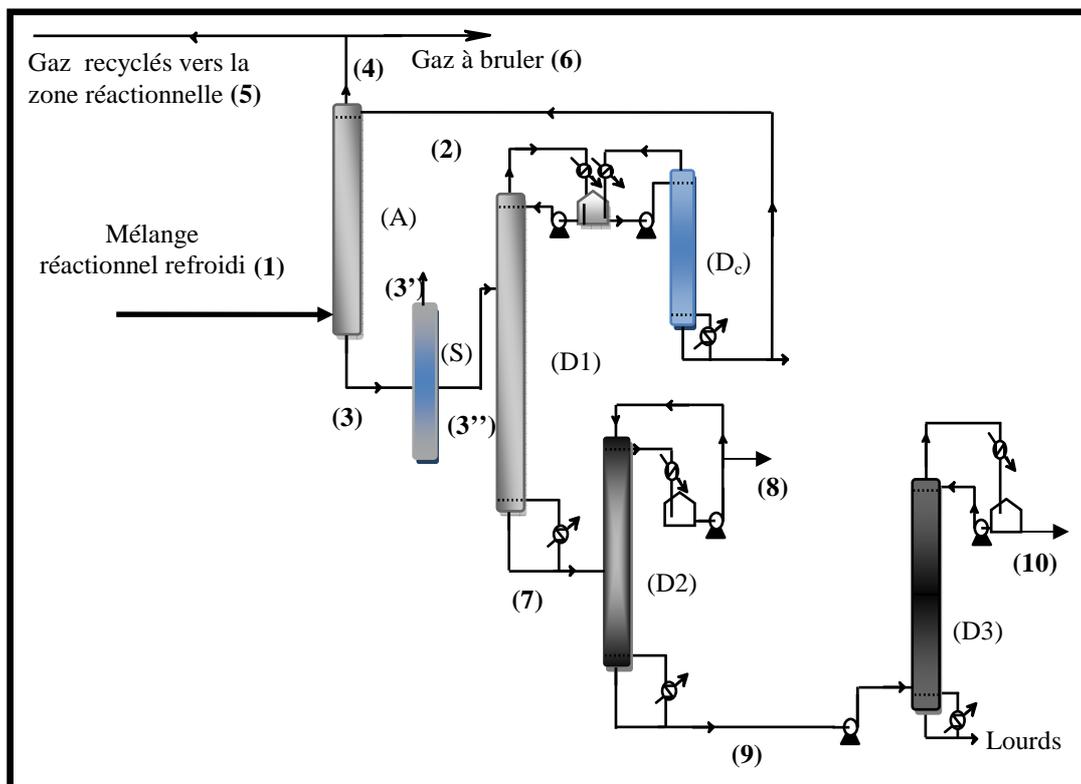


Figure I.3. Schéma de principe du train de séparation d'acide acrylique [7].

III. Matrice - procédé et binaires clés

Une matrice-procédé permet l'analyse synthétique et logique d'un procédé industriel. Cette approche sert à bien caractériser les différentes interactions entre les espèces chimiques mises en jeu lors de la séparation et à définir exactement dans quelles opérations elles sont présentes.

A la sortie des deux étapes réactionnelles, un nombre assez important d'espèces chimiques est produit. La liste des espèces chimiques présentes dans le procédé envisagé est décrite dans le tableau I-1. Le tri et la sélection des systèmes clés reposent sur des hypothèses simplificatrices. En admettant que pour chaque opération de distillation toutes les espèces présentes sont répertoriées et qu'il y n'a pas d'azéotrope, les composés sont triés par ordre croissant de leur volatilité (α).

Considérons par exemple le cas de la colonne de déshydratation ((D₁) (figure I.3), qui permet la séparation de l'acide acrylique (AA) et de l'eau par distillation. Les quatre

composés majoritairement présents (eau, toluène, acide acétique (AAc), acide propanoïque (AP) et acide acrylique (AA)), sont classés par ordre croissant de température d'ébullition comme la montre la figure I. 4.

<u>T(K)</u>	<u>Produit</u>
414,98 -	Acide Acrylique
414,6 -	Acide Propanoïque
391,05 -	Acide acétique
383,78 -	Toluène
373,15 -	Eau



Figure I.4. Classification des composés mis en jeu dans la colonne de déshydratation [8].

Les binaires clés sont des systèmes qui comprennent les composés à purifier et les composés qui les encadrent en termes de volatilité. Dans ce cas, on a les températures d'ébullition de l'acide acrylique (AA) et de l'acide propanoïque (AP) sont très proches ($\Delta T_b < 1 \text{ }^\circ\text{C}$). La détermination des binaires clés, est basée sur les deux éléments suivants:

- Le composé que l'on récupère en tête de colonne (eau) est séparé du composé le moins volatil en bas de la colonne (acide acrylique (AA)). Il est logique qu'il soit séparé du moins volatil (acide acétique (AAc)).
- De même si le composé à récupérer (acide propanoïque (AP)) est séparable du composé le plus volatil que lui à savoir l'AA, il est logique que la séparation entre le composé voulu en pied colonne et un composé encore plus volatil (AAc) soit possible.

En résumé, les binaires clés à étudier au niveau de la colonne de déshydratation sont {Eau + Acide acrylique}, {Eau + Acide propanoïque} et {Eau + Acide acétique}.

Tableau I.1. Principales caractéristiques des composés présents dans le procédé de purification d'acide acrylique [8].

Composé	Formule chimique	Numéro CAS	Masse molaire (g/mol)	T _b (°C)
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	98-01-1	96.08	162
Acide acrylique	C ₃ H ₄ O ₂	79-10-7	72.06	142
Acide propanoïque	C ₃ H ₆ O ₂	79-09-4	74.08	141
Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	64-19-7	60.05	118
Toluène	C ₇ H ₈	108-88-3	92.14	110
Eau	H ₂ O	7732-18-5	18	100
Acroléine	C ₃ H ₄ O	107-02-8	56.06	52.6
Acétaldéhyde	C ₂ H ₄ O	75-07-0	44.05	20.16
Formaldéhyde	CH ₂ O	50-00-0	30.03	-19.5

Les tableaux I.2 et I.3 regroupent la matrice des binaires clés et les données des équilibres de phases disponibles pour les différents composés étudiés et les opérations unitaires correspondantes.

A titre d'exemple, les données disponibles dans la littérature pour le système {Eau + Acroléine} sont des mesures des équilibres entre phases liquide-vapeur (ELV), liquide-liquide-vapeur (ELLV), équilibre liquide-liquide (ELL) des solubilités et des données d'azéotropes.

Tableau I.2. Matrice des données disponibles dans la littérature [7].

Composé	Eau	Acide acétique	Acide acrylique	Acide propanoïque	Furfural	Toluène
Acroléine	- ELLV -ELV -Solubilité -Azéotrope	-	-	-	-	-
Eau	-	- ELV	- ELV - ELL	- ELV	-	- ELL
Acide acétique			- ELV	- ELV	- ELV	-ELV -ELL
Acide acrylique	-	-	-	-	-	-ELL -ELV

Tableau I.3. Matrice des opérations unitaires mises en jeu selon la figure I.3.

Composé	Eau	Acide acétique	Acide acrylique	Acide propanoïque	Furfural	Toluène
Acroléine	-Absorption (A) - Stripping (S)	-	-	-	-	-
Eau	-	- Distillation (D ₁)	- Distillation (D ₁)	- Distillation (D ₁)	-	- Distillation (D _c)
Acide acétique	-	-	- Distillation (D ₂)	- Distillation (D ₂)	- Distillation (D ₃)	- Distillation (D ₂)
Acide acrylique	-	-	-	-	-	-Décanteur (D _c)

IV. Bibliographie sur les systèmes binaires étudiés

Le développement d'un modèle thermodynamique nécessite une base de données expérimentale riche et fiable. L'intérêt de ces données est double : d'une part, elles servent à optimiser les paramètres du modèle et d'autre part à tester sa capacité prédictive.

Une étude bibliographique non exhaustive a d'abord permis de collecter, l'ensemble des données des équilibres liquide-vapeur (ELV), liquide-liquide (ELL) et liquide-liquide-vapeur (ELLV) des systèmes binaires ou ternaires étudiés (tableau I.4). La base de données recueillie, représente un ensemble de sept systèmes binaires {Eau + Acroléine}, {Eau + Acide acrylique}, {Eau + Acide propanoïque}, {Acide acétique + Acide acrylique}, {Eau + Acide acétique}, {Acide acétique + Acide propanoïque} et {Acide acrylique + Toluène} ainsi que les mélanges ternaires {Eau + Acide acrylique + Acide acétique}, {Eau + Acide acrylique + Toluène}.

Tableau I.4. Récapitulatif des données bibliographiques relatives aux systèmes étudiés.

Système binaire	T(K)	Pression (kPa)	Nombre de points	Type des données	[Réf.]
Eau + Acide acrylique	319 - 415.62	10 - 101.325	88	ELV (T, P, x)	(Olson, et al., 2008) [9].
	311.3-344.2	6.67	14	ELV (T, P, x, y)	(Trybula, et al., 1974) [10]
	322.8-327.2	12	12	ELV (T, P, x, y)	(Cigna, et al., 1964) [11]
	373.00-410.65	101.325	14	ELV (T, P, x, y)	(Frolov, et al., 1967) [12]
	373.55-393.65	101.325	8	ELV (T, P, x, y)	(Chubarov, et al., 1976) [13]
Acide acrylique + Acide acétique	320.9-343.9	6.67	15	ELV(T, P, x, y)	(Trybula, et al., 1974) [10]
	354.25-374	26.7	16	ELV (T, P, x, y)	(Linek, et al., 1973) [14]
	390.95-413.55	101.325	17	ELV (T, P, x, y)	(Chubravo., et al., 1976) [13]
Acide acétique + Acide propanoïque	391.3-413.9	101.325	11	ELV (T, P, x, y)	(Serafimov, et al., 1962) [15]
	391.2-411.1	101.325	23	ELV (T, P, x, y)	(Tamir, et al., 1975) [16]
	391.3-314.6	101.325	14	ELV (T, P, x, y)	(Yuan, et al., 1959) [17]
	391-414.5	101.325	26	ELV (T, P, x, y)	(Malijevska, et al., 1986) [18]
	303.15	0.72-2.53	11	ELV (T, P, x, y)	(Tamir, et al., 1983) [19]
	343.2	6.69-18.39	11	ELV (T, P, x, y)	(Miyamoto, et al., 2001) [20]
	313.15	1.24-4.72	11	ELV (T, P, x, y) ELV(T, P, x, y)	(Mikhailova, et al., 1982) [21]
	303.15	0.653-2.773	11		
	391-414.5	101.325	26	ELV (T, P, x, y)	(Malijevska, et al., 1986) [18]
	-	101.325	7	ELV (P, x, y)	(Sumarokov, et al., 1956) [22]
	390.44-413.59	101.325	11	ELV (T, P, x, y)	(Kato, et al., 1990) [23]
391.3-414.4	101.325	6	ELV (T, P, x, y)	(Aristovich, et al., 1962) [24]	

Tableau I.4 : Suite du récapitulatif des données bibliographiques relatives aux systèmes étudiés.

Système Binaire	T(K)	Pression (kPa)	Nombre de points	Type des données	[Réf.]
Eau + Acroléine	273.15 ; 288.15 ; 298.15	10.865, 22.398, 34.664	3	ELLV (T,P, x, x, y)	(Pierotti, et al., 1959) [25]
	273.15 ; 288.15 ; 298.15	1.999-34.664	21	ELV (T,P, x, x, y)	
	291.55- 338.15	26.67	12	ELV (T,P, x, y)	(Kirsanova, et al., 1961) [26]
	278.15 303.15 326.15	-	42	ELV (T, x, y)	(Woycicki, et al., 1969) [27]
	273.15- 326.15	101.325	6	ELL (T, P, x, x)	(Stephenson, 1993) [28]
	291.75 307.55 325.45	26.664 53.328 101.325	3	Azéo (TPx)	(Sokolov, et al., 1969) [29]
	325.55	101.325	1	Azéo (TPx)	(Chang, et al., 1989) [30]
	Eau + Acide acétique	293.15	1.559-12.333	12	ELV (T, P, x, y)
298.15		12			
303.15		12			
308.15		12			
313.15		12			
318.15		12			
323.15		12			

Tableau I.4 : Suite du récapitulatif des données bibliographiques relatives aux systèmes étudiés.

Système binaire	T(K)	Pression (kPa)	Nombre de points	Type des données	[Réf.]
Eau + Acide acétique	343.15	19.078-31.157	12	ELV (T, P, x, y)	(Haddad, et al., 1972) [32]
	356.55-370.45	53.28	17	ELV (T, P, x, y)	(Marek, 1956) [31]
	372.8-384	99.76	8		
	317.75-326.25	9.332	14		
	339.65-350.85	26.664	15		
	373.25-389.55	101.325	16		
	393.15	1.565-47.342	12	ELV	(Lazeeva ., 1973) [33]
	313.15		13	(T, P, x, y)	
	353.15		12		
	372.8	56.536-99.282	15	ELV	(Freeman, et al., 1985) [34]
	412.6	188.91-350.253	15	(T, P, x, y)	
	462.1	631.56-1224.50	15		
	502.9	1405.15-2757.9	15		
	295.25-303.15	2.666	11	ELV (T, P, x, y)	(Othmer, et al., 1952) [35]
	317.55-328.05	9.333	9		
	339.55-353.05	26.664	9		
	375.15-391.65	101.325	13		
	403.55-426.75	273.71	17		
	443.05-473.85	79.753	17		
	489.65-530.15	2169.155	11		
373.15-391.25	101.325	11			
373.25-391.25	101.325	12	ELV (T, P, x, y)	(Shangghai., 1976) [36]	
391.45-373.45	101.325	14	ELV (T, P, x, y)	(Busset, et al., 1968) [37]	
373.35-384.15	101.325	21	ELV (T, P, x, y)	(Bonauguri, 1956) [38]	
373.15-388.45	101.325	15	ELV (T, P, x, y)	(Povarnin, et al., 1924) [39]	

Tableau I.4 : Suite du récapitulatif des données bibliographiques relatives aux systèmes étudiés.

Système binaire	T(K)	Pression (kPa)	Nombre de points	Type des données	[Réf.]
Eau + Acide acétique	329.55-340.95	16.665	12	ELV (T, P, x, y)	(Gillmont, et al., 1944) [40]
	344.75-358.65	33.33	12		
	361.85-378.35	66.661	12		
	391.55-373.15	101.325	12		
Eau + Acide acétique	315.15	5.132-8.199	6	ELV (T, P, x, y)	(Vrevskii, et al., 1927) [41]
	353.24	27.771-47.516	9		
Eau + Acide propanoïque	373.2-414.6	101.325	15	ELV (T, P, x, y)	(Othmer, 1943) [42]
	317.7-404.9	9.33	24	ELV (T, P, x, y)	(Ito, et al., 1963) [43]
		26.664			
		101.325			
	373.2-414.3	101.325	16	ELV (T, P, x, y)	(Johnson, et al., 1954) [44]
	324.9-414.9	13.33	102	ELV (T, P, x, y)	(Rivenq, 1961) [45]
		26.664			
		53.33			
		101.325			
	372.4-401.6	101.325	18	ELV (T, P, x, y)	(Dakshinamurty, et al., 1961) [46]
	373.2-414.4	101.325	11	ELV (T, P, x, y)	(Aristovich, et al., 1962) [24]
	373.2-390.9	101.325	14	ELV (T, P, x, y)	(Kushner, et al., 1967) [47]
	373.1-410.7	101.325	44	ELV (T, P, x, y)	(Amer Amezaga, 1975) [48]
	373.2	101.325	12	ELV (T, P, x, y)	(Sako, et al., 1985) [49]
333.15	-	9	ELV (T, x, y)	(Banat, et al., 2002) [50]	
313.15 323.15	-	8	ELV (T, x, y)	(Banat, et al., 2003) [51]	
	-	8			
333.15 353.15	4.91-20.06	17	ELV (T, P, x, y)	(Rafflenbeul, et al., 1978) [52]	
	19.53-47.84				18

Tableau I.4 : Suite du récapitulatif des données bibliographiques relatives aux systèmes étudiés.

Système Binaire	T(K)	Pression (kPa)	Nombre de points	Type des données	[Réf.]
Eau + Acide propanoïque	363.15	28.93-70.90	17	ELV (T, P, x, y)	(Rafflenbeul, et al., 1978) [52]
	373.15	25.37-102.48	15		
	313.15	1.122-7.375	10	ELV (T, P, x, y)	(Brazauskene, et al., 1965) [53]
	323.15	2.093-12.333	10		
	333.15	3.7357-19.915	10		
303.15	0.5333-4.2263	9	ELV (T, P, x, y)	(Wright, et al., 1970) [54]	
Acide acrylique + Toluène	335.25-368.40	20	19	ELV (T, P, x, y)	(Huang, et al., 2011) [55]
Acide acétique + Toluène	335.25-345.27	20	19	ELV (T, P, x, y)	

Nous avons aussi constitué une base de données pour les systèmes clés qui nous intéressent. Ces données, comme nous le verrons dans la partie modélisation (chapitre III), sont indispensables pour la détermination des paramètres des modèles thermodynamiques étudiés.

En examinant le tableau I.4, nous constatons que :

- Le nombre de points mesurés est relativement faible en particulier dans les intervalles de basses températures et pressions.
- Les propriétés complémentaires aux équilibres liquide-vapeur et aux dérivées des coefficients d'activité en phase liquide, telles que les enthalpies et les volumes d'excès sont rares pour ne pas dire inexistantes dans le cas des systèmes contenant de l'acide acrylique. Il est donc nécessaire de poursuivre les études expérimentales sur ces systèmes en vue d'enrichir la base de données correspondantes pour améliorer la qualité de calculs d'ajustement des paramètres des modèles thermodynamiques examinés.

V. Acides carboxyliques et modèles thermodynamiques

Vu la complexité des phénomènes caractérisant les acides carboxyliques (dimérisation notamment) [56-58], deux approches fondamentales sont fréquemment utilisées pour la prédiction et le calcul des équilibres liquide-vapeur de ces systèmes. Ce sont l'approche dissymétrique (γ - ϕ) et l'approche symétrique (ϕ - ϕ).

V.1 L'approche dissymétrique (γ - ϕ)

Cette approche classique appliquée à des pressions modérées consiste à choisir une équation d'état pour la phase gaz et un modèle d'activité pour la phase liquide. L'équation d'équilibre liquide-vapeur pour un constituant (i), correspondant à l'égalité des fugacités de la phase gaz (f_i^{vap}) et de la phase liquide (f_i^{liq}), soit :

$$f_i^{vap}(T, P, y) = f_i^{liq}(T, P, x) \quad [I.1]$$

où (y) et (x) sont respectivement les fractions molaires d'un constituant (i) dans les phases vapeur et liquide.

La relation d'équilibre entre phases s'écrit alors :

$$y_i P \phi_i^{vap}(T, P, y) = x_i \gamma_i(T, P, x) f_{i,liq}^*(T, P) \quad [I.2]$$

dans laquelle :

- (γ_i) est le coefficient d'activité du constituant (i) en phase liquide.
- ($f_{i,liq}^*(T, P)$) est la fugacité du constituant (i) supposé liquide à la température (T) et sous la pression (P).
- (ϕ_i^{vap}) est le coefficient de fugacité du constituant (i) en phase vapeur.

La fugacité du liquide pur est reliée au potentiel chimique par la relation :

$$g_{i,liq}^*(T, P) = g^*(T, P_i^{sat}) + RT \ln \frac{f_{i,liq}^*(T, P)}{f_{i,liq}^*(T, P^{sat})} \quad [I.3]$$

Dans cette expression :

- $(g_{i,liq}^*(T, P))$ et $(g^*(T, P_i^{sat}))$ est le potentiel chimique du corps pur (i) liquide respectivement sous la pression (P) ou la pression de vapeur saturante (P_i^{sat}).
- $(f_{i,liq}^*(T, P_i^{sat}))$ est la fugacité du constituant (i) sous la pression de vapeur saturante.

La fugacité du liquide sous la pression de vapeur saturante est égale à celle du gaz pur dans les mêmes conditions d'équilibre liquide-vapeur du corps pur :

$$f_{i,liq}^*(T, P^{sat}) = f_{i,gaz}^*(T, P_i^{sat}) = \phi_i^{*,sat} P_i^{sat} \quad [I.4]$$

D'autre part, la variation du potentiel chimique en phase liquide en fonction de la pression permet d'écrire :

$$g_{i,liq}^*(T, P) = g_{i,liq}^*(T, P_i^{sat}) + \int_P^{P_i^{sat}} V_{i,liq}^* dP \quad [I.5]$$

En combinant les expressions [I.3] et [I.5], on obtient :

$$f_{i,liq}^*(T, P) = P_i^{sat} \phi_i^{*,sat} \exp \left[\frac{1}{RT} \int_P^{P_i^{sat}} V_{i,liq}^* dP \right] \quad [I.6]$$

Si on considère que l'influence de la pression sur des propriétés intensives en phase liquide est négligeable, le volume molaire liquide du constituant pur, (V_i^*) dépendra uniquement de la température. L'équation empirique de Rackett [59] permet généralement d'estimer avec une incertitude de l'ordre de 1 %, les valeurs de (V_i^*) :

$$V_{i,liq}^*(T) = \frac{RT_c}{P_c} Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{2.7}]} \quad [I.7]$$

Avec :

- $T_r = T/T_c$ est la température réduite.
- Z_{RA} est le facteur de compressibilité Rackett.

V.1.1 Coefficient d'activité en phase liquide

Les modèles thermodynamiques tels que NRTL, UNIQUAC et Van Laar permettent de déterminer les coefficients d'activité pour des solutions contenant des acides carboxyliques à des pressions modérées.

L'énergie molaire partielle d'excès de Gibbs du constituant (i), $g_i^E(T, P, x)$ quantifie l'écart par rapport à la solution idéale. Le coefficient d'activité (γ_i), dépend de la température, de la composition et de la pression. La relation de dépendance entre les deux grandeurs est :

$$g_i^E = RT \ln \gamma_i \quad [I.8]$$

V.1.1.1 Le modèle Non Random Two Liquids (NRTL)

Le modèle NRTL[60] permet de représenter de manière générale et très satisfaisante les équilibres liquide-vapeur (pressions de bulle et de rosée, composition en phase liquide), les chaleurs de mélange, les solubilités mutuelles en phase liquide et les coefficients d'activité à dilution infinie pour un grand nombre de systèmes binaires à plusieurs constituants, polaires ou non polaires. Dans le cas d'un mélange multi-constituants, l'énergie molaire d'excès de Gibbs fait intervenir des paramètres d'interactions binaires (C_{ij}) et s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\sum_{j=1}^n x_j \exp(-\alpha_{ij} \frac{C_{ij}}{RT})}{\sum_{k=1}^n x_k \exp(-\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{RT})} \quad [I.9]$$

Où ($\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$) caractérisent la répartition non aléatoire des molécules (i) et (j) autour des molécules centrales.

Remarque

Une régression des données pour un grand nombre de binaires montre que (α_{ij}) varie peu d'un binaire à un autre. Ses valeurs, sont généralement comprises entre 0.2 et 0.47. Une valeur moyenne de (α_{ij}) égale 0.3 est donc prise par défaut. L'expression des coefficients d'activités est :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^P \tau_{ij} G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^P G_{ji} x_k} + \sum_{i=1}^P \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^P G_{ki} x_k} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_{k=1}^P \tau_{ki} G_{ki} x_k}{\sum_{k=1}^P G_{ki} x_k} \right) \quad [\text{I.10}]$$

Avec :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \text{ et } \tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} \quad [\text{I.10.a}]$$

Les paramètres d'interactions binaires (τ_{ij}) et (τ_{ji}) ne dépendent que de la température. On utilise fréquemment l'expression suivante pour les paramètres énergétiques :

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad [\text{I.11}]$$

V.1.1.2 Le modèle Universal Quasi Chemical (UNIQUAC)

Le modèle thermodynamique UNIQUAC [61] considère que chaque constituant peut être décomposé en segments de volume (caractérisé par un paramètre volumique (r_i)) et que les interactions entre segments dépendent de la surface externe des constituants (caractérisé par le paramètre de surface (q_i)). Ainsi, ce modèle exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la surface externe des molécules. L'énergie molaire d'excès de Gibbs résulte de la somme d'un terme combinatoire ($g^{E,\text{combinatoire}}$) et d'un terme résiduel ($g^{E,\text{résiduel}}$) :

$$g^E = g^{E,\text{combinatoire}} + g^{E,\text{résiduel}} \quad [\text{I.12}]$$

Le terme résiduel ($g^{E,\text{résiduel}}$) prend en compte les interactions entre les constituants, qui résultent de l'existence des différentes forces intermoléculaires. Ce terme est donné par la relation suivante :

$$g^{E,\text{résiduel}} = -RT \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) \quad [\text{I.13}]$$

Le terme combinatoire ($g^{E,\text{combinatoire}}$) prend en considération les paramètres de taille (volume (r_i) et surface (q_i)) de chaque constituant. Il est obtenu à partir de la relation :

$$g^{E,\text{combinatoire}} = -RT \left(\sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_j q_j \ln \frac{\theta_j}{\Phi_j} \right) \quad [\text{I.14}]$$

Le coefficient d'activité (γ_i) du constituant (i) est ainsi exprimé :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ij} \right) + q_i - q_i \sum_{j=1} \theta_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1} \theta_k \tau_{kj}} \quad [\text{I.15}]$$

Comme dans le modèle NRTL, les paramètres ajustables sont les paramètres énergétiques (τ_{ij}) et (τ_{ji}) dont les variations avec la température sont généralement décrites par l'expression suivante :

$$\tau_{ij} = \exp \left(a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij} T^{-2} \right) \quad [\text{I.16}]$$

Dans l'expression [I.16] :

- (θ_i) est la fraction surfacique du constituant (i) donnée par :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T} \quad [\text{I.16.a}]$$

$$q_T = \sum_k q_k x_k \quad [\text{I.16.b}]$$

- (Φ_i) est la fraction volumique du composé (i):

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T} \quad [\text{I.16.c}]$$

$$r_T = \sum_k r_k x_k \quad [\text{I.16.d}]$$

$$l_i = \frac{z}{2} (q_i - r_i) + 1 - r_i \quad [\text{I.16.e}]$$

Dans cette dernière expression, le paramètre (z), considéré égal à 10, représente " le nombre de voisins immédiats " ou " le nombre de coordinations ".

V.1.1.3 Le modèle de Van Laar

Le modèle thermodynamique de Van Laar [62] contient deux paramètres (A_{ij}) de nature semi-empiriques. Dans le cas d'un système binaire, les deux paramètres (A_{12}) et (A_{21}), sont déterminés à partir des données expérimentales à température constante. L'expression d'énergie molaire d'excès de Gibbs (g^E) est :

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{\frac{A_{12}}{RT} y_1 y_2}{\frac{A_{12}}{A_{21}} y_1 + y_2} \quad [\text{I.17}]$$

Dans le cas d'un système multi-constituants, l'expression [I.17] devient :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n y_i \frac{y_i \sum_{j=1}^n A_{ij} y_j}{1 - x_i} \left(1 - \frac{y_i \sum_{j=1}^n A_{ij} y_j}{y_i \sum_{k=1}^n A_{ik} y_j + (1 - y_i) \sum_{j=1}^n A_{ij} y_j} \right) \quad [\text{I.18}]$$

V.1.2 Coefficient de fugacité en phase vapeur

Le comportement des systèmes contenant des acides carboxyliques, s'écarte de celui d'un gaz parfait à cause du phénomène de dimérisation. Dans cette approche dissymétrique (γ - ϕ), le calcul des coefficients de fugacité en phase vapeur nécessite un modèle chimique pour caractériser ces phénomènes intervenant même sous basses pressions. La relation entre le coefficient de fugacité d'un constituant (i) en phase vapeur et son énergie molaire partielle résiduelle de Gibbs, ($\bar{g}_i^{res}(T, P, y)$) est :

$$\bar{g}_i^{vap}(T, P, y_i) = \bar{g}_i^*(T, P, y_i) + \bar{g}_i^{res}(T, P, y_i) = \bar{g}_i^*(T, P, y_i) + RT \ln \phi_i^{vap} \quad [\text{I.19}]$$

de telle sorte que :

$$\bar{g}_i^{res}(T, P, y_i) = RT \ln \phi_i^{vap} \quad [\text{I.20}]$$

Avec :

- $\bar{g}_i^*(T, P, y_i)$ est le potentiel chimique du constituant (i) dans le mélange gazeux supposé à l'état parfait.
- (y_i) est la fraction molaire du constituant (i) dans le mélange gazeux.

V.1.2.1. L'équation d'état du Viriel

L'équation d'état du Viriel [63] relie le facteur de compressibilité (z) aux grandeurs intensives qui ne dépendent que de la composition, de la pression et de la densité. Elle est souvent utilisée pour calculer la fugacité de la phase vapeur et les volatilités relatives. Cette

équation se présente sous la forme d'un développement en série du facteur de compressibilité (z), soit :

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad [\text{I.21}]$$

Une forme tronquée de l'équation d'état de Viriel après le second terme est généralement utilisée pour représenter les propriétés thermodynamiques des phases gazeuses sous pressions modérées:

$$z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} \quad [\text{I.22}]$$

Pour un mélange de (n) constituants, le second coefficient du Viriel du mélange est donné par :

$$B_{mix} = \sum_i^n \sum_j^n y_i y_j B_{ij} \quad [\text{I.23}]$$

Où :

- (y_i) est la fraction molaire dans le mélange de gaz (les indices (i) et (j) identifient l'espèce chimique dans le mélange).
- le second coefficient du Viriel (B_{ij}) dépend des interactions moléculaires entre les espèces ($B_{ij} = B_{ji}$).

Dans ce cas, les coefficients de fugacité dans le mélange de vapeur sont obtenus par l'expression suivante :

$$B_{mix} = \left[2 \sum y_{ii} B_{ij} - B_{ii} \right] \frac{P}{RT} \quad [\text{I.24}]$$

Le coefficient de fugacité du corps pur (i) à la température (T) et à la pression de saturation (P_i^{sat}), s'écrit :

$$\varphi_i^{sat}(T, P_i^{sat}) = \exp \left[\frac{B_{ii}(T) P_i^{sat}}{RT} \right] \quad [\text{I.25}]$$

Remarque

De nombreuses corrélations sont proposées pour déterminer le coefficient de fugacité, y compris pour des mélanges gazeux contenant des composés polaires et/ou associés [64-65].

L'idée générale de toutes les méthodes est d'écrire le second coefficient du Viriel sous la forme d'un polynôme en fonction de la température caractéristique « T^* » :

$$\frac{B(T)}{V^*} = \sum_i a_i f^{(i)}(T/T^*) \quad [I.26]$$

Avec :

- (V^*) est le volume caractéristique du corps pur considéré.
- (a_i) sont les paramètres caractérisant les différentes forces intermoléculaires.
- ($f^{(i)}$) sont des polynômes en fonction de la température réduite ($T_r = T/T^*$).

V.1.2.2. La corrélation de Tsonopoulos

La corrélation de Tsonopoulos [64-65] est basée sur les paramètres critiques ($V_c = RT_c/P_c$) et (T_c). Les coefficients (a_i) dépendent d'autres paramètres tels que le moment dipolaire (μ). Ce dernier étant fonction uniquement du groupe de l'espèce (voir le tableau I.5). Dans ce cas, le second coefficient de Viriel est obtenu par :

$$\frac{BP}{RT_c} = f^0 + \omega f^1 + a f^2 + b f^3 \quad [I.27]$$

Avec :

$$f^0 = 0.1445 - \frac{0.33}{T_r} - \frac{0.1385}{T_r^2} - \frac{0.0121}{T_r^3} - \frac{0.000607}{T_r^8} \quad [I.27.a]$$

$$f^1 = 0.0637 + \frac{0.331}{T_r} - \frac{0.423}{T_r^3} - \frac{0.008}{T_r^8} \quad [I.27.b]$$

$$f^2 = \frac{1}{T_r^6}; f^3 = -\frac{1}{T_r^8} \text{ et } T_r = T/T_c \quad [I.27.c]$$

Dans l'expression [I.27], (ω) est le facteur acentrique du constituant (i), les fonctions (a) et (b) dépendent du moment dipolaire (μ) de l'espèce considérée (Tableau I.5).

Tableau I.5. Méthodes d'estimation des paramètres de Tsonopoulos des espèces polaires et associées [66].

Groupe des espèces	A	B
Simple, Normal	0	0
Cétones, Aldéhydes, Alkyl Nitriles, Ethers, Acides Carboxyliques	$- 2.14 \times 10^{-4} \mu_r - 4.308 \times 10^{-21} \mu_r^8$	0
Esters Alkyl Halines, Mercaptans, Sulfites, Désulfites	$- 2.188 \times 10^{-4} \mu_r^4 - 7.831 \times 10^{-21} \mu_r^8$	0
1-Alcools (except Méthanol)	0.0878	$0.00908 + 0.0006957 \mu_r$
Méthanol	0.0878	0.0525
Eau	- 0.0109	0

Remarque :

Dans le tableau I.5., le moment dipolaire (μ_r), donné par l'expression: ($\mu_r = 10^5 \mu^2 P_c / T_c^2$) est exprimé en debye, la pression (P_c) étant exprimée en atm.

Le calcul du second coefficient d'association croisée (B_{ij}) est basé sur la même corrélation [I.26] dans laquelle les paramètres des corps purs (T_c), (v_c), (ω), (a) et (b) sont remplacés par les paramètres binaires (T_{cij}), (v_{cij}), (ω_{ij}), (a_{ij}) et (b_{ij}).

Les températures et volumes molaires critiques (T_{cij}) et (v_{cij}) du binaire concerné sont calculés à partir des paramètres des corps purs (T_{ci} , v_{ci}) en appliquant les relations suivantes :

$$T_{cij} = (T_{cj} T_{ci})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad [I.28]$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{cj}^{1/3} + V_{ci}^{1/3})}{4(z_{cj} + z_{ci})} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} = \frac{R(V_{cj}^{1/3} + V_{ci}^{1/3})}{4\left(\frac{P_{cii} V_{cii}}{T_{ci}} + \frac{P_{cjj} V_{cjj}}{T_{cj}}\right)} \quad [I.29]$$

Dans ces relations, le paramètre (k_{ij}), caractéristique des interactions binaires, est le plus sensible. Il reflète la nature des interactions entre les composés (i) et (j) en phase vapeur. Ce paramètre est estimé pour des composés non polaires à partir du volume critique. A titre d'exemple, Tsonopoulos [64-65] utilise une relation proposée par Chueh et Prausnitz [67] pour les mélanges non polaires :

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2(V_{ci} V_{cj})^{1/6}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})} \right] \quad [I.30]$$

Cette relation donne des résultats avec une incertitude ± 0.02 . Pour des constituants polaires et non polaires, les valeurs de (k_{ij}) sont comprises entre 0 et 0.5.

Le facteur acentrique du mélange est :

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j) / 2 \quad [\text{I.31}]$$

Les paramètres (a_{ij}) et (b_{ij}) s'expriment à partir de ceux des corps purs à l'aide des relations suivantes :

$$a_{ij} = (a_i + a_j) / 2 \quad [\text{I.32}]$$

$$b_{ij} = (b_i + b_j) / 2 \quad [\text{I.33}]$$

La corrélation de Tsonopoulos [64-65] n'est pas applicable dans le cas des systèmes fortement associés. Dans ce cas, les corrélations de Hayden et O'Connell [68] et celles de Nothnagel [69] sont plus intéressantes.

V.1.2.3. Corrélation de Hayden et O'Connell

Cette corrélation relevant de la mécanique statistique [68] présente une méthode générale pour prédire le second coefficient du Viriel résultant de la somme de deux contributions :

$$B_{ij} = B_{ij}^{Physique} + B_{ij}^{Chimique} \quad [\text{I.34}]$$

Où :

- $B_{ij}^{Physique}$ représente la contribution due aux interactions physiques (répulsion-attraction-interaction électrostatiques classiques)
- $B_{ij}^{Chimique}$ désigne la contribution chimique due essentiellement aux liaisons hydrogènes.

En fait, cette méthode permet de prendre en compte les interactions physico-chimiques et de les modéliser en fonction de la température critique, de la pression critique, du moment dipolaire, du rayon de giration et des constantes empiriques qui décrivent le comportement chimique du gaz ((η_{ii}) paramètre d'auto-association et (η_{ij}) paramètre de solvation) (voir le travail de [68]). Les expressions de $(B_{ij}^{Physique})$ et $(B_{ij}^{Chimique})$ sont respectivement :

$$B_{ij}^{Physique} = B_{ij,nonpolaire}^{Phy} + B_{ij,polaire}^{Phy} \quad [\text{I.35}]$$

$$B_{ij}^{chimique} = B_{ij,métastable}^{chim} + B_{ij,Liaison.H}^{chim} + B_{ij,Chimique}^{chim} \quad [I.36]$$

Dans les quelles:

- $B_{ij,nonpolaire}^{Phy}$ est la contribution de la partie non polaire due aux interactions physiques.
- $B_{ij,polaire}^{Phy}$ est la contribution de la partie polaire due aux interactions physiques.
- $B_{ij,métastable}^{chim}$ est la contribution due à la formation des composés métastables due aux réactions chimique de dimérisation.
- $B_{ij,Liaison.H}^{chim}$ est la contribution due à la formation des liaisons chimiques.
- $B_{ij,Chimique}^{chim}$ est la contribution due à la réaction chimique.

Notons que des informations plus détaillées sur ces différentes contributions sont données dans l'annexe A-I.

Remarque

Lorsque la valeur du paramètre de solvatation (η_{ij}) est supérieure à 4.5, c'est-à-dire en présence de composés fortement associés tels que les acides carboxyliques, il est préférable d'utiliser la « théorie chimique » (association chimique en phase vapeur) qui permet de calculer le second coefficient du Viriel avec une bien meilleure précision. Certains composés peuvent en effet s'associer en phase vapeur pour former des espèces polymères à cause de l'existence de liaisons hydrogènes. Les acides carboxyliques forment ainsi des dimères. Dans la « théorie chimique », les corrélations de Hayden et O'Connell [68] et la méthode proposée par Nothnagel [69] peuvent être mises en relation. Ainsi la contribution chimique du second coefficient du Viriel et la constante de dimérisation (telle qu'utilisée par Nothnagel [69]) sont décrites par la relation :

$$K_{ij} = -\frac{B_{liaisonH} + B_{métastable} + B_{chimique}}{RT} \quad [I.37]$$

V.1.2.4. L'équation de Nothnagel

L'équation d'état de Nothnagel [69] considère la « théorie chimique » de la dimérisation pour tenir compte des effets d'association. La réaction de dimérisation, dans le cas général d'un mélange binaire de constituants (i) et (j), différents ou non, est:



Généralement, deux cas peuvent se présenter, à savoir : ($i = j$ où $i \neq j$). Dans l'approche espèce « vraie », toutes les espèces présentes en phase vapeur du fait de la réaction d'association (monomères, dimères,..) sont prises en compte. Les fractions molaires « vraies » des espèces monomères, notées (z_i) et (z_j) et la fraction molaire « vraie » du dimère, (z_{ij}), sont reliées entre elles par l'intermédiaire de la constante de l'équilibre de dimérisation (k_{ij}), soit :

$$k_{ij} = \frac{f_{ij}}{f_j f_i} = \frac{z_{ij} \varphi_{ij}^{v'}}{z_j z_i \varphi_i^{v'} \varphi_j^{v'}} \quad [\text{I.39}]$$

Dans l'expression [I.39], ($\varphi_i^{v'}$), ($\varphi_j^{v'}$) et ($\varphi_{ij}^{v'}$) désignent respectivement les coefficients de fugacité « vrais » des monomères et dimères réellement présents. Si on suppose que la phase vapeur obéit à l'équation d'état du Viriel tronquée et que, en plus, l'hypothèse de Lewis peut être utilisée. On peut alors calculer facilement le coefficient de fugacité à l'aide de cette expression:

$$\varphi_i^{v'} = \exp\left(\frac{b_i P}{RT}\right) \quad [\text{I.40}]$$

Où (b_i) est un paramètre volumétrique caractéristique de la « taille » du constituant (i) qui se substitue à son second coefficient du Viriel.

Notons qu'il est possible de s'affranchir de l'existence réelle des dimères en définissant une espèce dite « apparente » dont la fraction molaire « apparente », (y_i) et le coefficient de fugacité « apparent », ($\varphi_i^{v'}$), sont reliés à ceux des espèces « vraies » par cette relation :

$$\varphi_i^{v'} = \frac{z_i \varphi_i^{v'}}{y_i} \quad [\text{I.41}]$$

On peut également dire que (y_i) apparaît alors comme la fraction molaire du constituant (i) qui peut être réellement mesurée en phase vapeur. A partir d'un bilan de matière adéquat, il est possible (voir par exemple, les travaux de Tamir [19]) de calculer, à l'aide des relations [I.39] et [I.40], les fractions molaires « vraies » connaissant les fractions molaires « apparentes » mesurées.

Pour des composés associés, et dans le cas où les phénomènes d'association sont importants dans les deux phases liquide et vapeur, notamment pour les acides carboxyliques, l'égalité

d'équilibre en utilisant l'approche dissymétrique (γ - ϕ) s'applique aux monomères « vrais » réellement présents dans les deux phases, soit :

$$\phi_{il}^{v'} z_{il} P = x_{il} \gamma_{il} \phi_{il}^{sat} P_{il}^{sat} \exp \left[\frac{v_{i,liq^*} (P - P_{il}^{sat})}{RT} \right] \quad [I.42]$$

Dans cette expression [I.42], l'indice « il » désigne l'espèce monomère. Il est à signaler que dans cette équation, la difficulté est de pouvoir exprimer facilement les grandeurs relatives à l'espèce monomère vraie « il ». Tamir [19] a cependant démontré que :

$$\phi_{il}^{v'} = \phi_{ii}^{v'} = \phi_i^{v'}, \quad x_{il} \gamma_{il} = x_i \gamma_i \quad \text{et} \quad v_{i,liq^*} = v_{i,liq} \quad [I.43]$$

Autrement dit, les coefficients de fugacité du monomère et du dimère «vrais» peuvent être en première approximation, considérés comme égaux et de même pour le volume molaire et l'activité du monomère en phase liquide sont identiques à ceux de l'espèce apparente. Finalement, compte tenu de la relation [I.41], l'équation [I.42] peut alors s'écrire :

$$\phi_{il}^{v'} z_{il} P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_{il}^{sat} \exp \left[\frac{v_{i,liq^*} (P - P_{il}^{sat})}{RT} \right] \quad [I.44]$$

L'un des principaux intérêts de l'équation [I.44], issue de l'approche proposée par Tamir et Wisniak [16], est qu'elle ne fait pas intervenir des grandeurs thermodynamiques des espèces vraies, qui sont généralement compliquées à calculer, mais uniquement celles des espèces apparentes, à l'exception de la pression de vapeur « vraie » du monomère (P_{il}^{sat}). Dans cette équation, le coefficient de fugacité apparent du composé pur (i) à la température (T) et sous la pression (P_{il}^{sat}) s'exprime à l'aide d'une relation similaire à [I.40] :

$$\phi_i^{sat} = \exp \left(\frac{b_i P_{il}^{sat}(T)}{RT} \right) \quad [I.45]$$

La pression de vapeur du monomère, (P_{il}^{sat}), n'est pas directement mesurable mais elle est aisément accessible à partir de la pression de vapeur « apparente » (c'est-à-dire la pression de vapeur qui est effectivement mesurée) du composé (i), (P_{il}^{sat}). On peut utiliser la constante de l'équilibre de dimérisation du corps pur (i) en phase vapeur, (K_{ii}) :



Avec:

$$K_{ii} = \frac{P_{ii}^{sat} \phi_{ii}^{v'}}{(P_{i1}^{sat} \phi_{i1}^{v'})^2} = \frac{P_{ii}^{sat}}{(P_{i1}^{sat})^2 \phi_i^{v'}} = \frac{P_{ii}^{sat}}{(P_{i1}^{sat})^2} \exp\left(-\frac{b_i P_i^{sat}(T)}{RT}\right) \quad [I.47]$$

Sachant que la pression de vapeur apparente du composé (i) (P_i^{sat}), est reliée aux pressions de vapeur « vraies » du monomère (P_{i1}^{sat}) et du dimère (P_{ii}^{sat}) par :

$$P_i^{sat} = P_{i1}^{sat} + P_{ii}^{sat} \quad [I.48]$$

On obtient alors :

$$P_i^{sat} = P_{i1}^{sat} + K_{ii} (P_{i1}^{sat})^2 \exp\left(\frac{b_i P_i^{sat}}{RT}\right) \quad [I.49]$$

Cette relation permet finalement de calculer la pression de vapeur « vraie » du monomère (P_{i1}^{sat}) à partir de (P_i^{sat}) :

$$P_{i1}^{sat} = \frac{\sqrt{1 + 4P_i^{sat} K_{ii} \exp\left(\frac{b_i P_i^{sat}}{RT}\right)}}{2K_{ii} \exp\left(\frac{b_i P_i^{sat}}{RT}\right)} \quad [I.50]$$

Il est alors possible de relier la « théorie chimique » et l'équation du Viriel. Plusieurs auteurs [71-73] ont montré que l'application de la « théorie chimique » aux imperfections du gaz réel conduit à une expression similaire à l'équation d'état du Viriel lorsque ($\alpha \rightarrow 0$) (α est la fraction de molécules dimérisées). En particulier le second coefficient du Viriel (B) est relié au « volume d'exclusion » (b) et à la constante de dimérisation (K_{ij}) par :

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} B = b - RTK_{ij} \quad [I.51]$$

Hirschfelder, et al. [71] ont proposé une expression pour calculer la constante de dimérisation (K_{ij}) de la forme suivante :

$$\ln(RTK_{ij}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad [I.52]$$

Dans laquelle (ΔH) et (ΔS) sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de dimérisation à l'état standard. Dans le cas des corps purs, il existe des corrélations empiriques permettant

de calculer (ΔH) et (ΔS), soit : $\frac{\Delta S}{R} = 1.1\left(\frac{\Delta H}{RT_c}\right) + \ln(3.06b)$ [I.53]

Où :

- T_c est la température critique (K)
- (b) est le covolume du corps pur (cm^3/mol).

L'enthalpie (ΔH), considérée comme une fonction unique de la température d'ébullition (T_b) s'écrit sous la forme :

$$\Delta H = dT_b(8.75 + 4.576 \log_{10} T_b) - RT_b \quad [\text{I.54}]$$

Où (d) est une constante empirique proche de l'unité.

Dans le cas d'un mélange binaire (i) et (j) avec $i \neq j$, l'équation [I.53] devient :

$$\frac{\Delta S_{ij}}{R} = 1.1 \left(\frac{\Delta H_{ij}}{RT_{cij}} \right) + \ln(3.06b_{ij}) + \ln 2 \quad [\text{I.55}]$$

L'expression du covolume du binaire (b_{ij}) est alors :

$$b_{ij} = \frac{1}{2} (b_i^{\frac{1}{3}} + b_j^{\frac{1}{3}})^3 \quad [\text{I.56}]$$

Remarque

Les paramètres (ΔH_{ij}) et (T_{cij}) reflètent les forces intermoléculaires entre (i) et (j). Leurs valeurs dépendent du type de mélange. Pour des composés polaires, l'enthalpie d'association est :

$$\Delta H_{ij} = \frac{1}{2} [(1 - p_i)\Delta H_i + (1 - p_j)\Delta H_j] - [p_i\Delta H_i + p_j\Delta H_j]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{I.57}]$$

Avec :

$$T_{cij} = p_{ij} (T_{ci} + T_{cj})^{\frac{1}{2}} \quad [\text{I.58}]$$

où (p_{ij}) est un paramètre caractéristique de la polarité donné par l'expression suivante :

$$p_{ij} = (p_i p_j)^{\frac{1}{2}} + [(1 - p_i)(1 - p_j)]^{\frac{1}{2}} \quad [\text{I.59}]$$

Le facteur (p_i) est un paramètre qui caractérise l'énergie potentielle de l'espèce (i) et qui est dû aux forces dipolaires. Quand deux composés sont polaires, trois types de liaison hydrogène sont possibles. Ces liaisons sont (i-i), (j-j) et (i-j).

Le tableau I.6. illustre la fiabilité de quelques modèles thermodynamiques utilisés dans des études de systèmes contenant des acides carboxyliques à pression modérée.

Tableau I.6. Récentes études en utilisant la fonction d'excès pour la corrélation de Hayden et O'Connell [15]

Modèle	Système étudié	Pression [kPa]	[Réf.]
UNIQUAC-HOC	Eau + Acide acrylique	P < 101.325	[9]
	Eau + Acide propanoïque		
NRTL-HOC	Toluène + Acide acrylique	20	[55]
Wilson-HOC	Toluène + Acide acétique		
UNIQUAC-HOC	Cyclohexane + Acide acrylique		

Les modèles de coefficients d'activités, Wilson, NRTL, UNIQUAC, associés à la corrélation de Hayden et O'Connell (et celui de Nothnagel lorsque $\eta_{ij} > 4.5$) sont les plus utilisés pour traiter des systèmes contenant en particulier de l'acide acrylique.

V.2 L'approche symétrique (ϕ - ϕ)

Dans cette approche, le modèle thermodynamique représente à la fois la phase liquide et la phase vapeur, en prenant comme référence le gaz parfait pur. La relation d'équilibre liquide- vapeur s'écrit sous la forme :

$$x_i \phi_i^{\text{vap}} = y_i \phi_i^{\text{liq}} \quad [\text{I.60}]$$

dans laquelle :

- (x_i) et (y_i) désignent les fractions molaires du constituant (i) en phases liquide et vapeur.
- (ϕ_i^{vap}), (ϕ_i^{liq}) sont les coefficients de fugacité du constituant (i) dans les phases liquide et vapeur.

Généralement cette approche est applicable à des hautes pressions. Des études récentes l'ont mise en œuvre avec certains succès dans le cas des molécules associées. En effet, les équations d'état cubiques reproduisent avec une bonne précision le comportement des fluides simples, caractérisés par des interactions moléculaires limités aux seuls effets attractifs et répulsifs.

V.2.1 Equations d'état cubiques

Les équations d'état cubiques sont des extensions de l'équation d'état de Van Der Waals, qui fut la première du genre à permettre le calcul simultané des propriétés des phases vapeur et liquide. Plusieurs travaux ont été consacrés aux équations d'état cubiques en vue d'améliorer leurs performances. Parmi ces travaux, nous citons les équations d'état cubiques de Redlich-Kwong (RK), de Redlich-Kwong et Soave (RKS) et celle de Peng-Robinson (P-R).

V.2.1.1 Equation d'état de Van Der Waals

En considérant de manière très simplifiée les forces attractives et répulsives entre des molécules supposées sphériques, Van Der Waals [74] a pris en compte l'attraction moléculaire en considérant une pression moléculaire négative. L'équation proposée est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad [\text{I.61}]$$

Avec :

- $\left(\frac{RT}{v-b}\right)$ est un terme de répulsion, qui prend en compte le volume interdisant le déplacement des centres de gravité des molécules, (b) étant le covolume.
- $\left(\frac{a}{v^2}\right)$ est un terme d'attraction, (a) étant la pression interne.

Remarques

- i. Dans le cas d'un corps pur, l'équation d'état cubique respecte les spécifications de l'état critique.
- ii. Au point critique (P_c , T_c , v_c) pour un corps pur, l'isotherme critique possède une tangente horizontale et un point d'inflexion. Par la suite, on obtient les relations suivantes :

$$P = \frac{RT_c}{v_c - b} - \frac{a}{v_c^2} \quad [\text{I.62}]$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad [\text{I.63}]$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v^2}\right)_T = \frac{RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad [\text{I.64}]$$

Ces trois relations lient les grandeurs critiques (T_c , P_c , v_c) et les deux paramètres de l'équation d'état (a) et (b). La résolution du système d'équations donne:

$$a_c = \frac{RT_c^2}{P_c} \frac{27}{64} \quad [\text{I.65}]$$

$$b = \frac{RT_c}{P_c} \frac{1}{8} \quad [\text{I.65a}]$$

Dans ce cas, le facteur de compressibilité critique (z_c), est le même pour tous les constituants :

$$z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = 0.375 \quad [\text{I.66}]$$

Les modifications proposées sur l'équation de Van Der Waals et plus particulièrement sur le terme impliquant le paramètre attractif (a), donnent lieu à des nouvelles formes d'équations d'état cubiques comme celles de Redlich-Kowng (RK) et Soave-Redlich-Kowng (SRK).

V.2.1.2 L'équation d'état de Redlich-Kowng (RK) et Soave-Redlich-Kowng (SRK)

Redlich et Kwong [75] ont modifié le paramètre attractif dans lequel le terme (v^2) a été remplacé par le terme [$v \times (v+b)$] pour améliorer la restitution des propriétés volumétriques. Soave [76] a modifié le terme analytique de l'équation d'état cubique de RK afin de représenter d'une manière précise la pression de vapeur à une température donnée. L'équation de l'état cubique (SRK) prédit précisément la pression de vapeur autour d'une température réduite de 0.7 :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad [\text{I.67}]$$

Avec :

- $a(T) = a_c \alpha(T_r)$
- $\alpha(T) = \frac{1}{\sqrt{T_r}}$ pour l'équation de RK.
- $\alpha(T) = (1 + m(1 - T_r)^{0.5})^2$ pour l'équation de SRK, où $m = 0.480 + 1.574\omega - 0.174\omega^2$.

Par analogie avec l'équation de Van Der Waals, les paramètres (a) et (b) sont exprimés en fonction des paramètres critiques :

$$a_c = \Omega_a \frac{RT_c^2}{P_c} \quad [\text{I.68}]$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad [\text{I.68.a}]$$

Avec, pour tous les constituants :

- $\Omega_a = 0.42748$
- $\Omega_b = 0.08664$
- $z_c = 1/3$.

Cependant, on remarque que même si le facteur de compressibilité critique (z_c) est plus petit que le facteur de compressibilité critique de Van Der Waals, il est toujours sur-estimé par rapport aux valeurs expérimentales. Généralement, l'équation d'état cubique de RK est utilisée pour les composés non polaires de taille moyenne.

V.2.1.3 Equation d'état de Peng et Robinson

Cette équation découle des travaux de Peng-Robinson (P-R) [77] qui ont permis d'améliorer la restitution des masses volumiques des corps purs en phase liquide. Elle est utilisée pour les composés polaires et les hydrocarbures légers (de même pour les hydrocarbures lourds sous réserve de modifier la fonction de température ($\alpha(T)$), l'équation correspondante est :

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v^2 + 2vb - b^2} \quad [\text{I.69}]$$

Les paramètres (a) et (b) d'un constituant pur sont exprimés en fonction des paramètres critiques (T_c) et (P_c), par les relations :

$$a = 0.45724 \frac{RT_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad [\text{I.70}]$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad [\text{I.70.a}]$$

La fonction (α (T)) est une fonction de lissage permettant de bien restituer la loi de pression de vapeur du constituant (i) en fonction de la température. Dans ce travail, la fonction proposée par Soave [78] a également été utilisée parmi d'autres autres possibilités.

Dans ce cas, le paramètre caractéristique (m) peut également être corrélé avec le facteur acentrique (ω) du constituant (i) suivant cette relation :

$$m = 0.37464 + 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad [\text{I.71}]$$

V.1.2.5. Application aux multi-constituants

L'application des équations d'état cubiques aux solutions contenant plusieurs constituants, surtout pour le calcul des coefficients de fugacité, nécessite la détermination des paramètres de mélange. On peut utiliser les règles de mélanges dites « classiques » qui permettent de calculer les paramètres du mélange (a_{mix}) et (b_{mix}) à partir des paramètres (a_i) et (b_i) du constituant (i) pur :

$$a_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad [\text{I.72}]$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad [\text{I.72.a}]$$

$$b_{\text{mix}} = \sum_i x_i b_i \quad [\text{I.73}]$$

Ces règles de mélange sont également utilisées dans le cas des équations de Van Der Waals, (RK) et (SRK). Dans l'expression [I.72], ($k_{ij} = k_{ji}$) est un coefficient d'interaction binaire généralement ajusté sur des données d'équilibre liquide-vapeur du système binaire considéré. Il dépend généralement de la température, comme le montre la relation empirique suivante :

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij} T^{(2)} + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad [\text{I.74}]$$

V.2.2 Les équations d'état prenant en compte les phénomènes d'association

L'amélioration des équations d'état cubiques en tenant compte des phénomènes d'association repose sur la théorie de Wertheim [78-79] qui a d'abord présenté son développement pour des sphères dures avec un seul site attractif. Ensuite, d'autres

recherches ont utilisé cette théorie pour des systèmes à plusieurs sites d'association par molécule. Chapman et al [80-81] ont généralisé la théorie de Wertheim [78-79] pour les mélanges binaires. Huang et al. [82] ont défini les différents schémas d'association des composés chimiques. Selon leur approche, les acides carboxyliques ont un schéma d'association de types « 1A » et « 2B » (voir l'annexe A-I).

V.2.2.1 L'équation Cubic Plus Association (CPA)

L'équation d'état Cubic Plus Association (CPA) est une équation d'état telles que les termes de répulsion et d'attraction sont repris d'une équation cubique (SRK) et (P-R). Le terme de Wertheim a été ajouté à l'équation d'état cubique pour représenter les interactions associatives. Son expression est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v+b)v} + \frac{RT}{v} \rho \sum_A \left(\frac{1}{X_A} - \frac{1}{2} \right) \frac{\partial X_A}{\rho} \quad [I.75]$$

Avec :

$$X_A = (1 + \rho \sum_A X_A \Delta^{AB})^{-1} \quad [I.76]$$

$$\Delta^{AB} = g \left[\exp\left(\frac{\mathcal{E}^{AB}}{RT}\right) - 1 \right] b \beta^{AB} \quad [I.77]$$

Le terme (Δ^{AB}) représente l'association forte entre le site (A) et le site (B). (X_A) représente la fraction molaire de la molécule non associée au site (A). Ainsi (\mathcal{E}^{AB}), (β^{AB}) sont respectivement l'énergie d'association et le volume d'interaction. La fonction de dispersion radiale (g) est donnée par :

$$g = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad [I.78]$$

Où ($\eta = \frac{1}{4v} b$) est la « densité réduite » du fluide.

Diverses recherches ont traité des systèmes contenant des acides carboxyliques en mélanges avec plusieurs composés chimiques (eau, alcools, hydrocarbures, Gaz...) en utilisant l'équation d'état cubique avec un terme d'association. Les résultats les plus significatifs sont regroupés dans le tableau I.6.

Tableau I.6. Applications de l'équation d'état (CPA) pour des mélanges contenant des acides organiques.

Application(s) / Système(s)	[Réf.]
ELV, Coefficients de Viriel / Acides + Alcanes	[83]
ELL / Acide acétique + Eau + C ₆	[84]
ELV / Acide acétique + Eau	[85]
ELV / Acide formique, Acide propénoïque + Eau ELV / Acide propénoïque + Alcools, Hydrocarbures	[86]
ELV / Acide formique + alcools, Acide propénoïque + alcools	[87]
ELV / Acide Acétique + Eau + CO ₂	[88]
LLE / Acides + Gaz, Acide acétique + alcane, ELV / Acide acétique + Eau, Esters, Ethers, Alcools Acide acétique + Eau + Hydrocarbures, CO ₂	[89]
LLE, SLE / Acides faibles + Eau	[90]
ELV/Eau + Acide Acétique	[91]

V.2.2.2 L'équation d'état de type Statistical Associating Fluid Theory (SAFT)

L'équation d'état type (SAFT) est une équation d'état relativement récente de l'approche symétrique (ϕ - ϕ) appliquée à l'acide acétique pur, ou à des mélanges contenant de l'acide acétique. Elle est basée sur une décomposition de l'énergie molaire d'Helmholtz résiduelle (a^{res}) en des contributions censées décrire les interactions moléculaires :

$$a = a^{gaz, parfait} + a^{résiduel} \quad [I.79]$$

Avec :

$$a^{res} = a^{sphère dure} + a^{disp} + a^{chaîne} + a^{assoc} \quad [I.80]$$

Le mélange de molécules est assimilé dans un premier temps, à un gaz parfait caractérisé par l'absence de toute interaction. Le terme résiduel apporte une correction faisant intervenir différentes contributions :

$$a^{sphère dure} = RTm \frac{(4\eta - 3\eta^2)}{1 - \eta} \quad [I.81]$$

La contribution ($a^{sphère dure}$) représente les interactions répulsives entre molécules sphériques. Dans l'équation [I.81], (m) représente le nombre de « segments » constituant une « chaîne » de sphères dures, (R) étant la constante des gaz parfaits, et (η) la densité réduite définie par :

$$\eta = \frac{\pi N_A}{6} \rho d^3 m \quad [\text{I. 82}]$$

Le terme ($a^{chaîne}$) prend en compte les liaisons covalentes entre « chaînes de molécules » :

$$a^{chaîne} = RT(1-m) \ln \frac{(1+0.5\eta)}{(1-\eta)^3} \quad [\text{I.83}]$$

Les interactions attractives de Van Der Waals (forces électrostatiques, forces de dispersion) sont introduites dans le terme ($a^{dispersion}$), constitué d'une série de 24 termes :

$$a^{disp} = RTm \sum_i \sum_j D_{ij} \left[\frac{u^o}{KT} \right]^i \left[\frac{\eta}{\tau} \right]^j \quad [\text{I. 84}]$$

Avec :

- (u^o) est l'énergie d'interaction entre deux segments.
- (D_{ij}) sont des coefficients constants quelle que soit la molécule étudiée.
- (τ) est la « compacité maximale » lors d'un empilement compact de sphères dures tel que :

$$\tau = \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \quad [\text{I. 84.a}]$$

Les effets associatifs, dûs par exemple aux interactions de type liaisons hydrogènes, sont introduits dans la contribution (a^{assoc}), identique à celle rencontrée dans l'équation d'état (CPA) :

$$a^{assoc} = RTm \sum^n \left[\ln X^A - \frac{X^A}{2} \right] + 0.5\eta \quad [\text{I. 85}]$$

Avec :

- (n) est le nombre de sites d'association dans une molécule.
- (X^A) représente la fraction molaire des molécules non associées au site (A).

Remarque

Une fonction d'énergie potentielle ainsi qu'une fonction de distribution radiale pour les composés associés sont contenues dans le paramètre (X^A) . Ainsi pour les composés pouvant former des liaisons hydrogène, on trouve deux potentiels d'interactions moléculaires différents : un dans le terme de dispersion pour caractériser des forces de dispersion et l'autre, dans le terme d'association, pour caractériser les forces d'association.

Dans le cas des multi-constituants, les paramètres des mélanges sont calculés à partir de ceux des corps purs à l'aide des règles de mélange ci-dessous :

$$\frac{u}{kT} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{u_{ij}}{kT} \right] v_{ij}^o}{\sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j v_{ij}^o} \quad [I.86]$$

$$v_{ij}^o = \frac{1}{8} (v_i^{o1/3} v_j^{o1/3})^3 \quad [I.87]$$

$$u_{ij} = (u_i u_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad [I.88]$$

$$m_{ij} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \quad [I.88]$$

De même que dans le cas des équations d'état cubiques, l'application de l'équation d'état (SAFT) aux mélanges nécessite l'ajustement d'un paramètre d'interactions binaires (k_{ij}) sur des données expérimentales. Il existe plusieurs versions de l'équation d'état (SAFT). Le tableau I.7 regroupe une liste non exhaustive de travaux relatifs aux mélanges contenant des acides carboxyliques.

Tableau I.7. Applications de l'équation d'état (SAFT) aux systèmes contenant des acides carboxyliques.

Equation d'état (SAFT)	[Réf.]	Application(s) / Système(s)
Version Originale	[81]	Paramètres de corps purs / Acide acétique
Version CK-SAFT	[82]	ELV / Acides + Hydrocarbures
Version CK-SAFT	[92-93]	ELV / Eau, Alcools, Mélanges d'acides
Version CK-SAFT	[94]	ELL / Eau, Alcools, Acides + Hydrocarbures
Version SAFT Simplifiée CK-SAFT	[95]	ELV / Acides + Eau (spécialement l'association croisée pour les mélanges)
Version PC-SAFT	[96]	ELV / Acide acétique + Eau
Version PC-SAFT	[97-98]	ELV / Alcools, Eau, Amines, Acide acétique
Version PC-SAFT	[99]	ELV / Acide formique + Eau
Version PC-SAFT	[100]	ELV / Acide acétique + Chloro-alcanes
Version PC-SAFT	[101]	ELV, H ^E / Acide Acétique + Alcanes Cp / Acide acétique, CO ₂ , Ester, autres acides, Méthanol, Eau ELV/ Acide acétique + Eau + CO ₂

Notons que la version PC-SAFT [97-98] est la plus utilisée pour représenter les mélanges d'acides carboxyliques.

VI. Conclusion

Dans cette partie de travail, nous avons décrit les principaux procédés existants pour la production d'acide acrylique commercial. Un procédé de synthèse d'acide acrylique, et plus particulièrement la partie purification a été retenue.

Le choix de la matrice-procédé, nous a permis de sélectionner les binaires clés du procédé envisagé. Nous avons constitué une base des données expérimentales des équilibres entre phases. Celle-ci est limitée et incomplète, ce qui nécessite la réalisation des mesures expérimentales complémentaires pour vérifier et enrichir la base de données en particulier pour les systèmes contenant l'acide acrylique. En effet, étude bibliographique effectuée

montre, d'une part, que le nombre de points mesurés est insuffisant dans les intervalles de basses températures et de pressions réduites pour les systèmes binaires {Eau + Acide acrylique} et {Acide acrylique + Acide acétique}. Nous présentons dans le chapitre II, les résultats de nos mesures expérimentales.

La modélisation des systèmes contenant des espèces associées étant assez complexe, nous avons effectué une revue bibliographique pour mettre l'accent sur les différentes approches thermodynamiques utilisées pour la prédiction et le calcul des mélanges contenant des acides carboxyliques.

VII. Nomenclature

Symboles latins

a et b : Paramètres de l'équation de type Van der Waals (paramètres énergétique et covolume)

a :	Energie libre d' Helmholtz (J)
f :	Fugacité
H :	Enthalpie molaire (J/mol)
K :	Constante de démixtion
k :	Parametre d'interaction binaire pour les equation d'état
P :	Pression (Pa)
R :	Constante des gaz parfaits (J/mol.K)
S :	Entropie (J/mol.K)
T :	Température (K)
v :	Volume (m ³)
X :	Fraction des molécules non associées
x :	Fraction molaire en phase liquide
y :	Fraction molaire en phase vapeur
z :	Facteur de compressibilité

Symboles grecs

Δ :	Différence/écart
γ :	Coefficient d'activité
ϕ :	Coefficient de fugacité
α :	Volatilité relative
μ :	Moment dipolaire (debye)
ϵ/k :	Paramètre d'énergie de segment
σ :	Diamètre de segment (Å°)
ϵ^{AB}/k :	Energie d'association (K)
ϵ/k :	Energie d'interaction
η :	Paramètre d'association de Hayden et O'connell
k^{AB} :	Volume d'association (Å ³)
τ :	Compacité maximale lors d'un empilement compact de sphères dures
u° :	Energie d'interaction entre deux segments.
ρ :	Densité molaire (kg/m ³)

Abréviations

ELV :	Equilibre Liquide-Vapeur
ELLV :	Equilibre Liquide-Liquide-Vapeur
ELL :	Equilibre Liquide-liquide
NRTL	Non-RandomTwo Liquid Model
NTH :	Nothnagel
PC	Perturbed Chain
P-R	Peng-Robinson
RK :	Redlich-Kwong

SAFT : Statistical Associating Fluid Theory
SLE : Equilibre Liquide-Solide
SRK : Soave-Redlich-Kwong
UNIQUAC: Universal Quasi-Chemical Approach

Exposants

assoc : Association
chaîne: Contribution chaîne dans l'équation SAFT
disp : Dispersion
gaz : Phase gaz
liq : Phase liquide
sat : Saturation
vap : Phase vapeur

Indices

c : Critique
i : Constituant
mix : Mélange
r : Réduite

VIII. Références Bibliographiques

- [1] Chauvel A., Lefebvre G., Castex L., Procédés de pétrochimie: les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés, Tome 2, Ed Technip. Ecole nationale de pétrole et des moteurs. France.
- [2] Wiley-VCH (dir.), *Ullmann's Agrochemicals*, États-Unis, Wiley-VCH, 2007, 932.
- [3] Chemsystems, Prospectus, États-Unis, Nexant, december 2011, 2.
- [4] Paul S., Katrynivok B., Dumeignil F., Capronm, Method for preparing acrolein from glycerol or glycerin, [US 20120330049 A1], France, 27/ 12/2012.
- [5] Belliere-Baca V. , Fatah N. , Pariente S., Paul S., Process for obtaining acrolein by catalytic dehydration of glycerol or glycerin, [WO 2012056166 A1], France, 03/ 05/2012.
- [6] Kreutzer C., Rittmann D., Sahn H., Wendisch V. F., Method for the fermentative production of l-amino acids with the aid of coryne form bacteria capable of using glycerin as the only carbon source[WO 2007039532 A3], DE, 02/08/2007.
- [7] Process economic Program report 6 D acrylic acids and esters, July 2003.
- [8] Physical and thermodynamic properties of pure chemicals: DIPPR, , 2012.
- [9] J.D. Olson, R.E. Morrison, L. C. Wilson Thermodynamics of Hydrogen-Bonding Mixtures. 5. GE, HE, and TSE and Zeotropy of Water + Acrylic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008, 47, 5127–5131.
- [10] Trybula, S.; Bandrowski, J., The Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Systems of Carboxylic Acids, *Inz. Chem.* 1976, 49, 6, 14-1857.
- [11] Cigna, R; Sebastiani, R, Liquid-vapor equilibrium of the water-acrylic acid system at low pressure. *Ann. Chim. (Rome)*, 1964, 54, 1038.
- [12].F. Frolov, M.A. Loginova, Liquid-vapor equilibrium in the system acrylic acid-water, *J. RUSS. Phy.Chem.* 1967, 41, 8.
- [13] Chubravo, G.A., Danov S.M., Brovkina, G.V., Liquid vapor equilibrium in the systems butyl alcohol-acrylic acid, propyl- acrylic acid, water- acrylic acid, and acetic-acrylic acid, *Zh. Prikl. Khim* (Leningrad), 1976, 49, 1413.
- [14] Linek J et Wichterle I Liquid-Vapor Equilibrium LX. The System Acetic Acid - Acrylic Acid at 200 Torr, *collect. cz. chem. Commun.*, 1973, 38(7), 1853-1857.
- [15] Serafimov, L. A.; Kushner, T.M.; L'vov, S.V, *Liquid-Vapor Equilibrium in the Acetic Acid - Propionic Acid System at Atmospheric Pressure*, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1962 36(8), 992-993.
- [16] Tamir, A.; Wisniak, J., Vapor-Liquid Equilibria in Associating Solutions, *Chem. Eng. Sci.* 1975, 30, 335-342.
- [17] Yuan, Q.; Chang, Y.C., Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Acetic - Propionic Acid, Propionic - Butyric Acid and Acetic - Butyric Acid and Liquid Liquid Equilibria for Ternary Systems of Acids - Ethyl Acetate - Water, *J. Ranliao Huaxue Xuebao*, 1959, 4(2), 164-172.
- [18] Malijevska, I.; Sysova, M.; Vlckova, D., Vapor-Liquid Equilibrium in Strongly Associated Systems. The Systems Acetic Acid - Propionic Acid and Acetic Acid - Trifluoroacetic Acid, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1986, 51(1), 194-205.

- [19] Tamir, A.; Dragoescu, C.; Apelblat, A.; Wisniak, J., Heats of Vaporization and Vapor-Liquid Equilibria in Associated Solutions Containing Formic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid and Carbon Tetrachloride, *Fluid Phase Equilib.*, **1983**, 10.
- [20] Miyamoto, S.; Nakamura, S.; Iwai, Y.; Arai, Y., Measurement of Isotherm Vapor-Liquid Equilibria for Monocarboxylic Acid + Monocarboxylic Acid Binary Systems with a Flow-Type Apparatus, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46(2), 405-409.
- [21] Mikhailova, O.K.; Markuzin, N.P., Liquid-Associated Vapor Equilibrium in Formic Acid - Acetic Acid and Acetic Acid - Propionic Acid Systems at 40 C, *J. Gen. Chem. USSR*, 52(10), **1982**, 1926-1928.
- [22] Sumarokov, V.P.; Volodustkaya, Z.M., On the Characteristics of the Binary System Acetic Acid - Propionic Acid, *Zh. Prikl. Khim.*, **1956**, 29(444618), 738-748.
- [23] Kato, M.; Yoshikawa, H.; Yamaguchi, M. Vapor-Liquid Equilibrium Measurements of three Binary Systems Made of Formic Acid, Acetic Acid and Propionic Acid by the Dew-Bubble Point Temperature Method, *Fluid Phase Equilib.*, **1990**, 54, 47-56.
- [24] Aristovich, V. Yu.; Levin, A.I.; Morachevskii, A.G., Vapor-Liquid Equilibrium in Systems Consisting of Carboxylic Acids with Water, *Tr. Vses. Nauchno Issled. Inst. Neftekhim. Protsessov*, **1962**, 5(4575164), 84-101.
- [25] Pierotti, G.J.; Deal, C.H.; Derr, E.L., Activity Coefficients and Molecular Structure, *J. Ind. Eng. Chem.*, **1959**, 51(1), 95-102.
- [26] Kirsanova, R.P.; Byk, S.Sh. Liquid-Vapor Equilibrium in the Water - Acrolein System at 200 mm Hg, *J. Appl. Chem. USSR*, **1961**, 34(6), 1310-1312.
- [27] Woycicki, W.; Trebicka-Mojska, B., Thermodynamic Properties of the System: Acroleine - Water, *Przem. Chem.*, **1969**, 48 (12), 738-741.
- [28] Stephenson, R. M. Mutual Solubility of Water and Aldehydes, *J. Chem. Eng. Data*, **1993**, 38(4), 630-633.
- [29] Sokolov, N.M., Sevryugova, N.N., Zhavoronkov N.M. Massoobmenny Protsessy *Khim. Tekhnol.*, **1969**, (4), 62, (CA 73:92079).
- [30] Chang, T.; Shih, T. T., Development of an Azeotropic Distillation Scheme for Purification of Tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 52 (0378-3812), 161-168.
- [31] Marek, J., Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. III. Binary and ternary systems of water, acetic acid, and acetic anhydride at 400 mm. Hg. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1956**, 21, 269.
- [32] Haddad P.O., Edmister W.C., J. Phase equilibriums in acetic acid-diethylketone-water system, *Chem. Eng. Data*, **1972**, 17, 275.
- [33] Lazeeva, M.; Markuzin, N. Experimental Data on Phase Equilibrium and on Chemical Equilibrium in the Vapor in the System Acetic Acid-Water at 20 deg. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)*, **1973**, 46, 360.
- [34] Freeman, J. R.; Wilson, G. M. High Temperature Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on Acetic Acid/Water Mixtures. *AIChE Symp. Ser.* **1985**, 81, 14.
- [35] Othmer, D. F.; Silvis, S. J.; Spiel, A., Composition of vapors from boiling binary solutions. Pressure equilibrium still for studying water-acetic acid system. *J. Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1864.

- [36] **Shangghai College Chem. Eng. Shangghai.** INST. Petrochem. *Acta Chimica Sinica* **1976**, 34, 79.
- [37] **Brusset, H.; Kaiser, L.; Hocquel, J.,** New cyclic ebulliometer. *Chim. Ind., Gen. Chim.* **1968**, 99, 220.
- [38] **Bonauguri, E.; Carpani, Z., Dall'Orto, D.** *Chem. Ind.(Milan)*, **1956**, 38, 768.
- [39] **Povarnin G.; Markov A.,** *J. Russ. Phys.-Chem.Soc.* **1924**, 55, 381.
- [40] **Gillmont, R.; Othmer, D.,** Composition of vapors from boiling binary solutions; H₂O-AcOH system at atmospheric and subatmo- spheric pressures. *J. Ind. Eng. Chem.* **1944**, 36, 1061.
- [41] **Vrevskii, M.S.; Mishchenko, K.P.; Muromtsev.B.A.** *J.Russ.Phys,-Chem.Soc.* **1927**, 59,598.
- [42] **Othmer, D.F.,** Composition of Vapors from Boiling Binary Solutions, *Ind. Eng. Chem.*, **1943**, 35,614-620.
- [43] **Ito T.Yoshida F.,** Vapor-Liquid Equilibria of Water-Lower Fatty Acid Systems. Water - Formic Acid, Water - Acetic Acid and Water - Propionic Acid, *J. Chem. Eng. Data.*, **1963**, 8(3), 315-320.
- [44] **Johnson, A.I.; Furter, W.F.; Barry, T.W.,** A Phase Equilibrium Study of the System n-Octane - Water - Propionic Acid, *Can. J. Technol.*, **1943**, 32(5),614-620.
- [45] **Rivenq, F.,** Ebulliometric Measurements of Mixtures Water and Propionic Acid, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1961**, 1392-1395.
- [46] **Dakshininmaury P., Rao G.J., Rao. C.V.,** Vapor-Liquid Equilibria in the System Water - Propionic Acid, *J. Appl.Chem*, **1961**, 11, 226-228.
- [47] **Kushner T.M., TatsievsKya G.I Serafimov L.A.,** Investigation on the Vapor-Liquid Phase Equilibrium in the System Water - Formic Acid - Propionic Acid at Atmospheric Pressure, *Zh. Fiz. Khim.*, **1967**, 41(1), 237-243.
- [48] **Amer Amezaga, S.,** Vapor-Liquid Equilibrium for some Binary Systems Formed by Propionic Acid with Water and n-Amyl, Isoamyl, sec-Amyl, tert-Amyl Alcohol and n-Hexane, *An. Quim.*, **1975**, 71, 127-135.
- [49] **Sako,T.; Hakuta,T.; Yoshitome,H.,** Vapor Liquid Equilibria for Single Weak Electrolyte Aqueous Solutions in Dilute Regions, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1985**, 18,420.,
- [50] **Banat,F.; Al-Asheh,S.; Simandl,J.,** Effect of dissolved inorganic salts on the isothermal vapor-liquid equilibrium of the propionic acid - water mixture, *Chem. Eng. Process.* , **2002**, 41, 793-798.
- [51] **Banat, F.; Al-Asheh, S.; Simandl,J.,** Vapor-liquid equilibria of propionic acid - water system in the presence of different types of inorganic salts: effect of temperature and salt concentration, *Chem. Eng. Process.*, **2003**, 42, 917-923.
- [52] **Rafflenbeul L., Hartman H.,** A Dynamic Apparatus for the Determination of Vapor-Liquid Phase Equilibrium, *Chem. Techn.*, **1978**, 7(4), 145-148.
- [53] **Brazauuskene D.J.Mishenko K.P. Tsiparis I.N.** Lietuvos Zemes. Ukio Akad. Moksoliniai Darbai, **1965**, 6, 141.
- [54] **Wright,E.H.M.; Akhtar,B.A.** Soluble Surface Films of Short-chain monocarboxylic Acids on Organic and Aqueous Substrates, *J. Chem. Soc. B.*, **1970**, 151-157.

- [55]Huang G., isobaric Vapor-liquid equilibrium for binary system of toluene+acrylic acid, toluene+acetic acid, and Cyclohexane+acrylic acid at 20 kPa, *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, 56, 3914-3919.
- [56]Abbott M. M., VanNess H. C., thermodynamic of solutions containig reactivess species, *Fluid phase equilib.*, **1992**, 53, 53-119.
- [57]Jasperson L. V., Vapor association of monocarboxylic acids from heat of vaporization and PVT measurements, *AIChE Symposium Series*, **1989**, 85, 102-139.
- [58]Wilding W. V., Wilson L. C. , Wilson G. M., Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on Ten Binary Systems of Industrial Interest, *AIChE Symposium Series*, **1987**, 83, 49.
- [59]Tomoyoshi,Y. ; Robert, D. G.,; Saturated liquid molar volumes. Rackett equation *J. Chem. Eng. Data*, **1973**, 18 (2), 234–236.
- [60]Renon H.,Prausnitz J. M., Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J*, **1968**, 14, 135-144.
- [61]Abrams D. S., Prausnitz J. M., Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, **1975**, 116-128.
- [62]Van Laar J.J., Sechs vortage uber das thermodynamische potential, *Z. Physik. Chem*, **1910**,72, 723.
- [63]Dymond J. H , Smith E.B The Viriel coefficients of pure gases and mixtures: a critical compilation, *Calarendon, Oxford*, **1980**.
- [64]Tsonopoulos C., Prausnitz J.M., Fugacity Coefficients in Vapor-Phase Xfixtures of Water and Carboxylic Acids, *Chem. Eng. J.*, **1970**, 1, 273.
- [65]Tsonopoulos C., An empirical correlation of second virial coefficients, *AIChE J.*, **1974**, 20, 263–272.
- [66]Poling B. E., Prausnitz J. M.; O'Connell J. P. the properties of gas and liquids, Mc Grow Hill, 5th edition, **2001**.
- [67]Chueh P. L. et Prausnitz J. M., Third virial coefficients of nonpolar gases and their mixtures, *AIChE J.* **1967**, 13, 896-902.
- [68]Hayden. J. G., O'Connell. J. P., Generalized method for predicting second virial coefficients., *Ind Eng Chem Process Des Dev.* **1975**,14, 209.
- [69]Nothnagel K. H., Abrams D. S., Prausnitz J. M. , Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1973**, 12, 25.
- [70]Prausnitz J. M., Lichtenthaler R. N., Azevedo E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria., USA : Prentice Hall PTR, - 3rd. *Upper Saddle River, New Jersey 07458*, **1985**.
- [71]Hirschfelder J. O., McClure F. T. et Weeks I. F Second virial coefficients and the forces between complex molecules, *J. Chem. Physics.***1942**, 10, 201-11.
- [72]Lambert, J. D.; Roberts, G. A. H.; Rowlinson, J. S.; Wilkinson, V. J., The Second Virial Coefficients of Organic Vapors. *Proc. R. Soc. A* ,**1949**, 196, 113.

- [73] **Mason A. , Spurling T. H.** The virial equation of state, *E. Oxford, New York, Pergamon Press, 1969*, 1st edition.
- [74] **Van der Waals J. D.** On the Continuity of the Gaseous and Liquid States (doctoral dissertation). *University of Leiden, 1873*.
- [75] **Redlich, O., Kwong, J. N. S.,** On The Thermodynamics of Solutions, *Chem. Rev.*, **1949**, 44 (1), 233–244.
- [76] **Soave, G.,** Equilibrium Constants from a Modified Redlich–Kwong Equation of State, *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27, 1197-1203.
- [77] **Peng, D. Y., Robinson, D. B.,** A New Two-Constant Equation of State. *Indus. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59–64.
- [78] **Wertheim M.S,** Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *J. Statist. Phys.*, **1984**. 35, 35-47.
- [79] **Wertheim M.S,** Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *J. Statist. Phys.*, **1986**, 42, 459-476..
- [80] **Chapman W. G., Gubbins, K. E.; Jackson, G. , Radosz, M.,** New reference equation of state for associating liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29 1709.
- [81] **Chapman W. G., G. Gubbins, K. E.; Jackson, G. , Radosz, M.,** SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 52, 31-38.
- [82] **Huang S. H. et Radosz M.** Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules—extension to fluid mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 1994.
- [83] **Derawi S. O., Zeuthen J., Michelsen M. L., Stenby E. H., G. M. Kontogeorgis,** Application of the CPA equation of state to organic acids, *Fluid Phase Equilib.*, **2004**, 225, 107–113.
- [84] **Folas G. K. , Derawi S. O., Michelsen M. L., Stenby E. H., G. M. Kontogeorgis,** Recent applications of the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state to industrially important systems, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 225, 121-126.
- [85] **Kontogeorgis G.M., Michelsen M.L., Folas G., S. Derawi, N. von Solms, Stenby E.H.,** Ten Years with the CPA (Cubic-Plus-Association) Equation of State. Part 2. Cross-Associating and Multicomponent Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45(14), 4869–4878.
- [86] **Kontogeorgis, G. M. ; Folas, G. K.; Muro-Sune, N.; Von Solms, N. ; Michelsen , M. L. ; Stenby, E. H.** Modelling of Associating Mixtures for applications in the oil & gas and chemical industries. *Fluid Phase Equilib.* **2007**, 261, 205.
- [87] **Kontogeorgis G. M.,** Solvation Phenomena in Association Theories with applications to oil & gas and chemical industries, *OGST Revue d'IFP.* **2008**, 63,305.
- [88] **Perakis C. A.,** Thermodynamic modeling of the water plus acetic acid + CO₂ system: The importance of the number of association sites of water and of the non association contribution for the CPA and SAFT-type models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 932.
- [89] **Muro-Sune N. ,** Phase equilibria modelling for mixtures with acetic acid using an association equation of state, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 5660.

- [90]Oliveira M. B. Pratas M.J., Marrucho I.M., A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, Description of the mutual solubilities of fatty acids and water with the CPA EoS, *AIChE J*, **2009**, 55, 1604.
- [91]Breil M. P., Modeling of the Thermodynamics of the Acetic Acid-Water Mixture Using the Cubic-Plus-Association Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 5795-5805.
- [92]Wolbach J. P., Sandler S. I., Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures . *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 2917.
- [93]Wolbach J. P., Sandler S. I. Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of hydrogen-bonding fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 4041.
- [94]Suresh J. et Beckman E. J., Prediction of Liquid-Liquid Equilibria in Ternary Mixtures from Binary Data. *Fluid Phase Equilib.*, **1994**, 99, 219.
- [95]Fu Y. H. et Sandler S. I., A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 1897.
- [96]Kouskoumvekaki, I. A., Krooshof, G., Michelsen , M. L., Kontogeorgis, G. M. , Application of the simplified PC-SAFT equation of state to the vapor_liquid equilibria of binary and ternary mixtures of polyamide 6 with several solvents, *Ind. Eng. Chem.Res.*, **2004**, 43, 826.
- [97]Gross J. et Sadowski G. Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2002**, 41, 5510.
- [98]Gross J. et Sadowski G., Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 1244–1260.
- [99]Gupta; S. , Olson, J. D., Industrial needs in physical properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 6359.
- [100]Grenner A., Tsivintzelis, I.; Kontogeorgis, G. M.; Economou, I. G.; Panayiotou, C., Evaluating the non-random hydrogen bonding (NRHB) and the simplified perturbedchain chain-statistical associating fluid theory (PC-SAFT). 1. Vapor_liquid equilibria, *Ind. Eng.Chem. Res.* , **2008**, 47, 5636.
- [101]Kleiner M., Thermodynamic modeling of complex systems: Polar and Associating fluids and mixtures. *Ph.D. Thesis , Dortmund, Germany , Technical University of Dortmund*, **2008**.

Chapitre II

Etude expérimentale des systèmes contenant de l'acide acrylique

L'examen des données bibliographiques des systèmes binaires collectés dans le premier chapitre montre la nécessité de réaliser une étude expérimentale complémentaire pour :

- Déterminer les données d'équilibres liquide-liquide de systèmes ternaires {Eau + AA + Solvant} à une température constante égale 298,15 K et à la pression atmosphérique.
- Mesurer les équilibres liquide-vapeur de systèmes binaires présents dans le procédé de purification de l'acide acrylique, en particulier, ceux qui contiennent de l'acide acrylique, c'est-à-dire les systèmes {Eau + AA}, {AA + AAc} et {AP + AAc}.
- Déterminer les grandeurs d'excès de systèmes binaires telles que les enthalpies d'excès et les volumes d'excès, qui sont quasi-inexistantes dans la littérature.

I. Mesure des équilibres liquide-liquide

La tendance de l'acide acrylique (AA) à se polymériser sous l'effet de l'augmentation de la température est l'une des raisons pour lesquelles le procédé d'extraction liquide – liquide est une alternative importante à envisager.

Dans l'unité envisagée, le décanteur (D_c) est situé directement en haut de la colonne de distillation azéotropique afin de récupérer l'AA (voir la figure I.2). La simulation de cet équipement nécessite la connaissance des données d'équilibre du système ternaire {Eau + AA + Solvant}. Une étude bibliographique permet de définir les solvants performants pour extraire l'AA. Les mesures d'équilibre liquide – liquide pour des systèmes contenant l'acide acrylique dans des solutions aqueuses sont rares. Néanmoins, Linek [1] et Chubarov [2] ont mesuré des systèmes types avec une variété des solvants organiques tels que les acides et les esters. Batissell [3] a déterminé expérimentalement les équilibres entre phases de systèmes constitués d'acide acrylique et d'alcools comme le 1-butanol, le 2-butanol et le 1-pentanol à différentes températures. Pinto [4] s'est tout particulièrement intéressé à l'étude expérimentale du système ternaire {Eau + AA + MIBK} à 298.15 K sous la pression atmosphérique.

L'objectif de cette étude est d'évaluer les performances de quatre solvants : MIBK, toluène, o-xylène et p-xylène, pour l'extraction de l'AA. Les données d'équilibre liquide-liquide permettront de déterminer deux paramètres importants : le coefficient de distribution (β) et la sélectivité (S).

I.1. Approches thermodynamiques pour l'étude des équilibres liquide-liquide

L'énergie molaire partielle de Gibbs d'un constituant (i) appelée aussi "potentiel chimique (μ_i)" est donnée par :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad [\text{II.1}]$$

La fugacité (f_i) est définie à partir de la variation isotherme de potentiel chimique, soit :

$$d\mu_i = RT d \ln(f_i) \quad [\text{II.2}]$$

Le potentiel chimique s'écrit alors sous cette forme :

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^* + RT \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad [\text{II.3}]$$

Où (μ_i^*) est le potentiel chimique du constituant (i) pris dans un état de référence.

Par conséquent l'énergie de Gibbs de mélange est exprimée en fonction des fugacités sous la forme suivante :

$$G^M = G - \sum_i n_i \mu_i^* = RT \sum_i n_i \ln \frac{f_i}{f_i^*} \quad [\text{II.4}]$$

L'activité (a_i) ou le rapport des fugacités du constituant (i) dans le mélange, dans l'état de référence du constituant (i) se traduit par :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \quad [\text{II.5}]$$

L'expression [II.4] de l'énergie molaire de mélange de Gibbs (G^M) devient :

$$G^M = RT \sum_i n_i \ln a_i \quad [\text{II.6}]$$

Lewis [5] définit la fugacité d'une solution idéale par l'égalité suivante :

$$f_i^{id} = f_i^* x_i \quad [\text{II.7}]$$

Dans le cas des solutions idéales, l'activité d'un constituant (i) est égale à sa fraction molaire. L'expression de l'énergie de mélange de Gibbs d'une solution idéale est définie par :

$$G^{M,id} = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad [\text{II.8}]$$

Les grandeurs d'excès décrivent les différences entre les propriétés réelles du mélange et celles du mélange idéal. L'énergie d'excès de Gibbs est donc définie par:

$$G^E = G - G^{id} \quad [\text{II.9}]$$

Dans le cas d'un mélange réel, l'introduction du coefficient d'activité (γ_i) permet de quantifier la déviation par rapport à l'idéalité :

$$\gamma_i = \frac{f_i}{f_i^{id}} = \frac{a_i}{x_i f_i^*} \quad [\text{II.10}]$$

Dans le cas d'une solution réelle, l'activité (a_i) est donnée par:

$$a_i = \gamma_i x_i \quad [\text{II.11}]$$

L'équation [II.6] est réécrite pour introduire l'énergie d'excès de Gibbs (G^E), soit :

$$G^M = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i x_i = G^E + RT \sum_i n_i \ln x_i \quad [\text{II.12}]$$

Avec :

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad [\text{II.13}]$$

Remarque

Dans cette étude, les modèles thermodynamiques utilisés pour représenter l'énergie d'excès de Gibbs sont les modèles NRTL [6] et UNIQUAC [7]. Ces modèles ont été présentés dans le chapitre I.

I.2. Les conditions d'équilibre thermodynamique

A l'équilibre thermodynamique, l'énergie de Gibbs est minimale. Ceci se traduit par :

$$dG_{T,P} = 0 \quad [\text{II.14}]$$

Pour un mélange réparti entre deux phases liquides (α) et (β), les variations élémentaires de l'énergie de Gibbs de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant (i) dans les deux phases (α) et (β) par la relation :

$$dG_{T,P} = i \sum \mu_i^\alpha dn_i^\alpha - \sum \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad [\text{II.15}]$$

que l'on peut mettre encore sous la forme :

$$dG_{T,P} = \sum (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0 \quad [\text{II.16}]$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques de chaque constituant (i) dans chacune des phases sont égaux :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad [\text{II.17}]$$

ce qui revient à écrire :

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad [\text{II.18}]$$

$$(x_i \gamma_i)^\alpha = (x_i \gamma_i)^\beta \quad [\text{II.19}]$$

I.3. Détermination des diagrammes d'équilibre liquide-liquide de systèmes ternaires

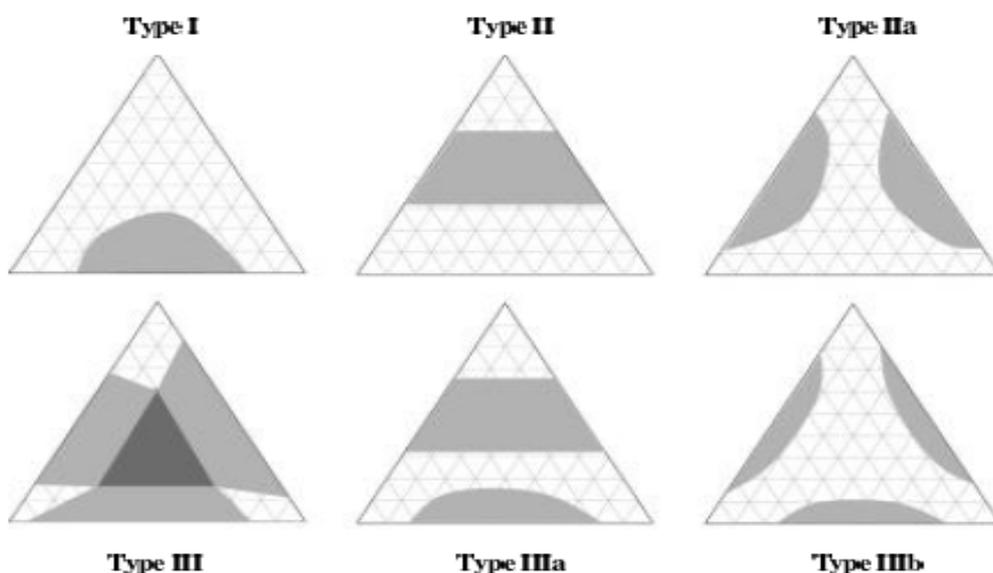
Fréquemment, les diagrammes de phases des systèmes ternaires sont représentés à l'aide d'un diagramme triangulaire équilatéral sur lequel chaque sommet est relatif à l'un des constituants et chaque côté à l'un des binaires. Treybal [8] propose de classer - comme le montre la figure II.1 - les diagrammes ternaires en trois groupes. Ce sont:

- les diagrammes de type I,
- les diagrammes de type II,
- les diagramme de type III.

Dans les diagrammes de type I, le mélange ternaire présente un système binaire avec une lacune de miscibilité. Les diagrammes de type II correspondent aux mélanges ternaires ayant deux systèmes binaires à miscibilité partielle. Les diagrammes de type III, représentent un mélange ternaire dont les trois systèmes binaires sont partiellement miscibles.

Remarque

La composition correspondante à un point intérieur du triangle s'obtient, pour chaque constituant, en traçant la parallèle avec l'un ou l'autre des deux côtés. Notons que la majorité des systèmes étudiés sont de type I ou type II.



Figures II.1. Exemples de diagrammes ternaires (Les zones de coexistence des deux ou trois phases sont colorées en gris) [8].

Les mesures des équilibres liquide – liquide des systèmes ternaires sont réalisées dans une cellule en verre à double paroi. Le dispositif expérimental, représenté sur la figure II.2, est constitué d'une cellule d'un volume interne de 30 cm³, maintenue à température constante par circulation d'un fluide caloporteur dans l'enceinte à double paroi.

La température à l'intérieur de la cellule est mesurée à l'aide d'une sonde de Platine (Pt-100) avec une précision de ± 0.1 K. Les quantités d'acide acrylique sont ajoutées dans la cellule en utilisant une micropipette jusqu'à l'observation de la la turbidité à l'œil nu (c'est la région d'immiscibilité). Ensuite, le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant

deux heures afin d'obtenir un bon contact entre les deux phases puis est conservé au repos pendant une heure de manière à laisser décanter les deux phases.

La composition de chaque phase est déterminée à partir de mesures de densités des deux phases à la température de travail. Le dispositif utilisé est un densimètre à tube vibrant type "ANTON PAAR DMA 601"[9]. Le principe de fonctionnement du densimètre est détaillé en annexe A-II. L'incertitude sur la détermination des fractions molaires est estimée à ± 0.001 .

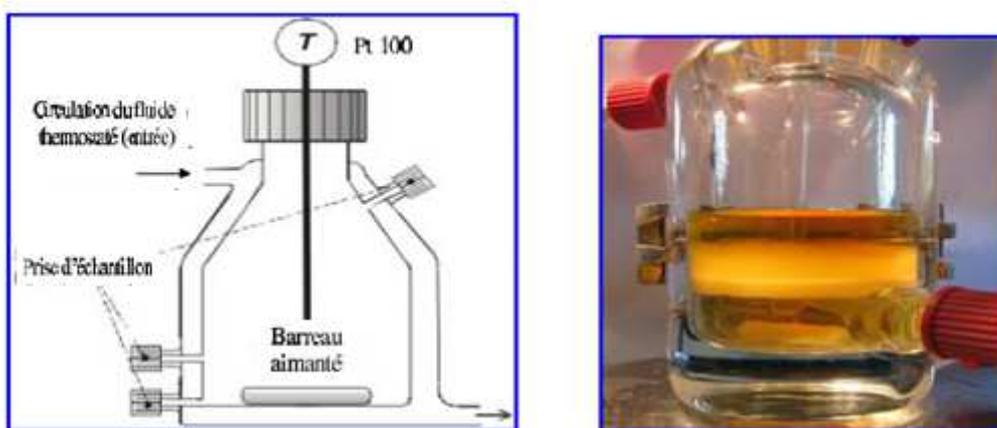


Figure II.2. Schéma de principe et photo d'une cellule de mesure d'équilibre liquide-liquide.

I.4. Résultats obtenus et discussion

Les courbes de saturation sont obtenues à partir des équations liant les densités du mélange et sa composition (fraction massique de l'eau (w_1) et celle du solvant (w_3)) (voir tableau II.1).

L'écart d'ajustement standard (σ) et le coefficient de corrélation (R^2) sont indiqués pour chaque équation retenue dans l'étude. L'ensemble des mesures expérimentales est présenté dans l'annexe A-II. Les droites d'équilibre et les courbes de saturation pour chaque système ternaire étudié sont obtenues à 298,15 K. Les diagrammes de phases de ces systèmes sont présentés dans la figure II.3.

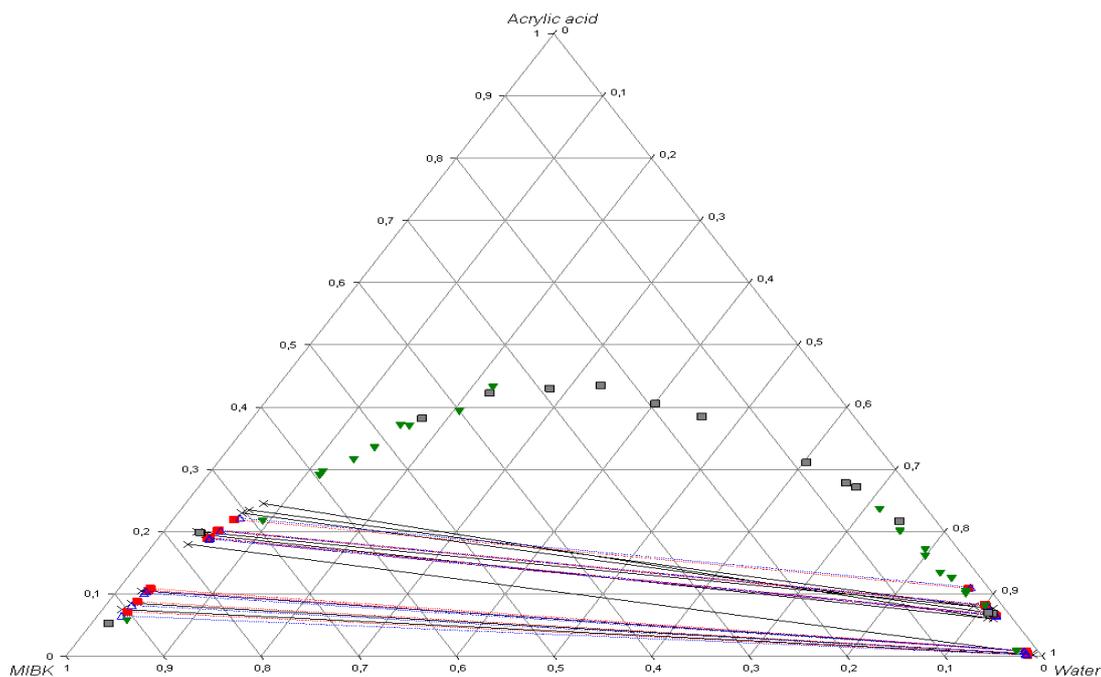


Figure II.3. a. Les droites d'équilibres des systèmes ternaires {Eau + AA + MIBK} à T = 298.15 ((+) valeurs expérimentales, (---) Modèle NRTL ■ et -.-, modèle UNIQUAC Δ et---, ■ courbe de saturation, ▼) [4] (a).

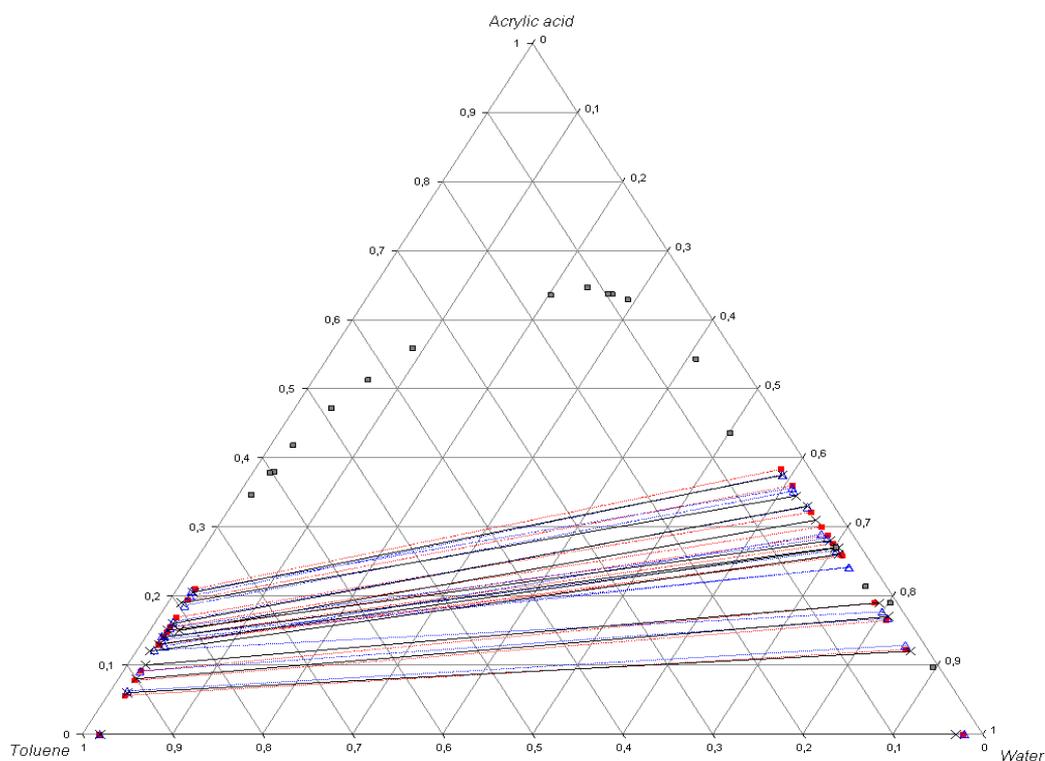


Figure II.3.b. Les droites d'équilibres des systèmes ternaires {Eau + AA + Toluène} à T = 298.15 ((+) valeurs expérimentales, (---) Modèle NRTL ■ et -.-, modèle UNIQUAC Δ et---, ■ courbe de saturation).

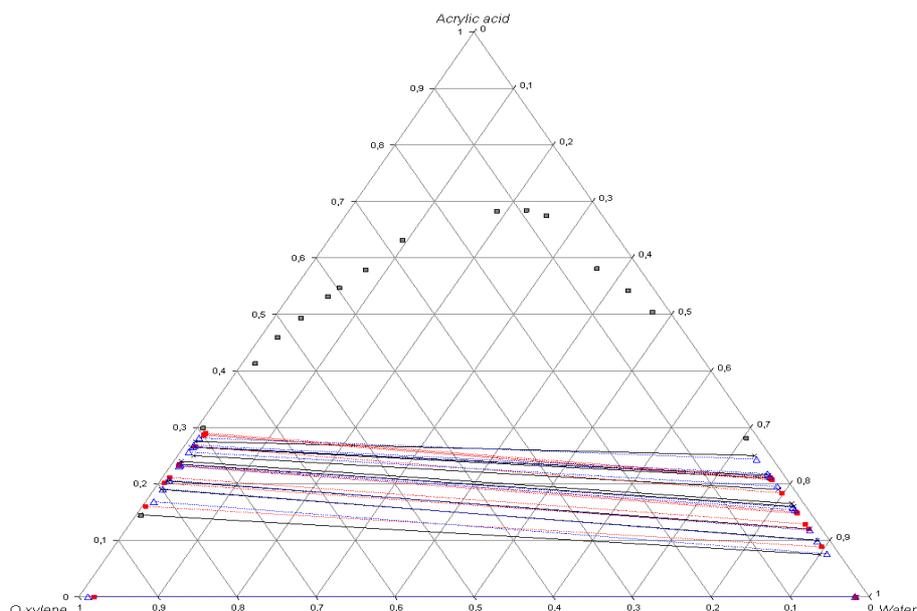


Figure II.3.c. Les droites d'équilibres des systèmes ternaires {Eau + AA + O-xylène} à T = 298.15 ((+) valeurs expérimentales, (---) Modèle NRTL ■ et ---, modèle UNIQUAC Δ et---, ■ courbe de saturation.

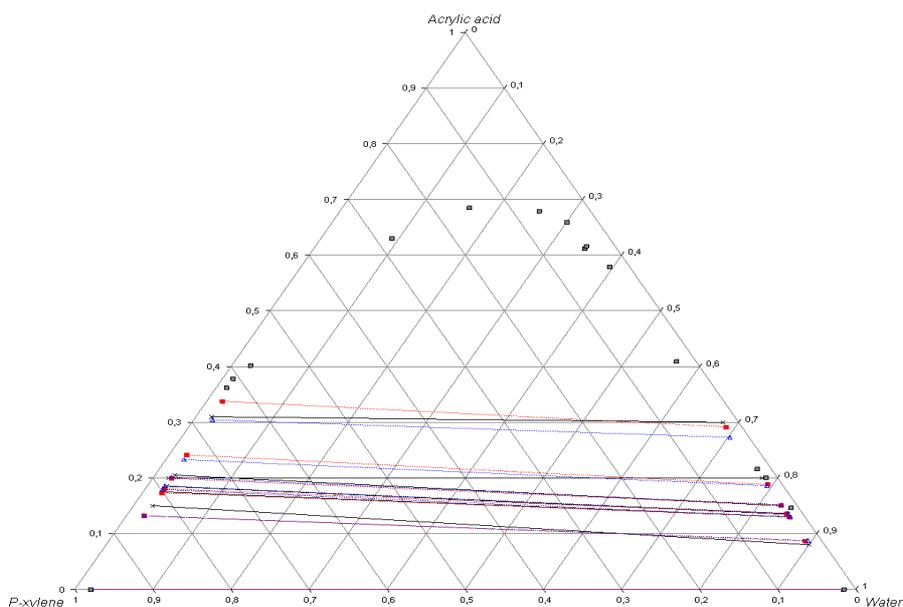


Figure II.3. d. Les droites d'équilibres des systèmes ternaires {Eau + AA + MIBK} à T = 298.15 ((+) valeurs expérimentales, (---) Modèle NRTL ■ et ---, modèle UNIQUAC Δ et---, ■ courbe de saturation.

Tout d'abord, nous avons mesuré les équilibres liquide-liquide du système ternaire {Eau + AA + MIBK} à 298,15 K afin de valider la technique de mesure. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux mesurés par Pinto [4] (figure II.3(a)). Les différents diagrammes d'équilibre liquide-liquide étudiés sont de « type I », c'est-à-dire qu'ils présentent un système binaire avec une lacune de miscibilité.

Tableau II.1. Expressions de la densité du mélange ternaire (ρ) en fonction de la fraction massique d'eau et du solvant (w) & valeurs de la déviation standard d'ajustement (σ) et de corrélation des coefficients (R^2).

Expression de densité (ρ) à T = 298,15 K	σ	R^2
Eau (1) + AA (2) + MIBK (3) $\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)} = 1059.69 - 40.69w_1 - 267.23w_3$	0.337	0.9931
Eau (1) + AA (2) + Toluène (3) $\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)} = 1059.69 - 18.99w_1 - 209.60w_3$	0.613	0.9914
Eau(1) + AA (2) + O-xylène (3) $\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)} = 1059.69 - 21.36w_1 - 192.21w_3$	0.366	0.9911
Eau(1) + AA (2) + P-xylène (3) $\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)} = 1059.69 - 25.44w_1 - 228.01w_3$	0.73	0.9882

Les coefficients de distribution (β) et la sélectivité (S) sont calculés à partir des données expérimentales pour évaluer la capacité d'extraction du solvant, selon les deux expressions suivantes :

$$\beta = \frac{x_1^{\text{solvant}}}{x_1^{\text{eau}}} \quad [\text{II.20}]$$

$$S = \frac{x_1^{\text{solvant}} \cdot x_2^{\text{eau}}}{x_1^{\text{eau}} \cdot x_2^{\text{solvant}}} \quad [\text{II.21}]$$

où (x) est la fraction molaire du constituant (i). Les indices (1) et (2) désignent respectivement le soluté (AA) et le solvant (MIBK, toluène, p-xylène ou o-xylène) dans la phase organique ou aqueuse. Pour obtenir une séparation adéquate, les valeurs de rapport de distribution du soluté doivent être supérieures à l'unité.

Pour les trois systèmes étudiés, les solvants utilisés sont caractérisés par des rapports de distribution supérieurs à l'unité, indiquant ainsi une bonne solubilité de l'acide acrylique dans ces solvants. De plus, les mesures d'équilibre liquide-liquide du système ternaire {Eau + AA + MIBK} illustre une excellente capacité de séparation car les rapports de sélectivité et des coefficients distribution du soluté sont relativement élevés. Le MIBK est le solvant le plus efficace pour l'extraction de l'acide acrylique à faible concentration. Les résultats

obtenus avec les composés aromatiques montrent que la structure de la molécule joue un rôle important sur leur performance extractive.

L'évolution des sélectivités (S) pour chaque système {Eau + AA + Solvant} en fonction de la fraction molaire du soluté (x_2) est représentée sur la figure II.4.

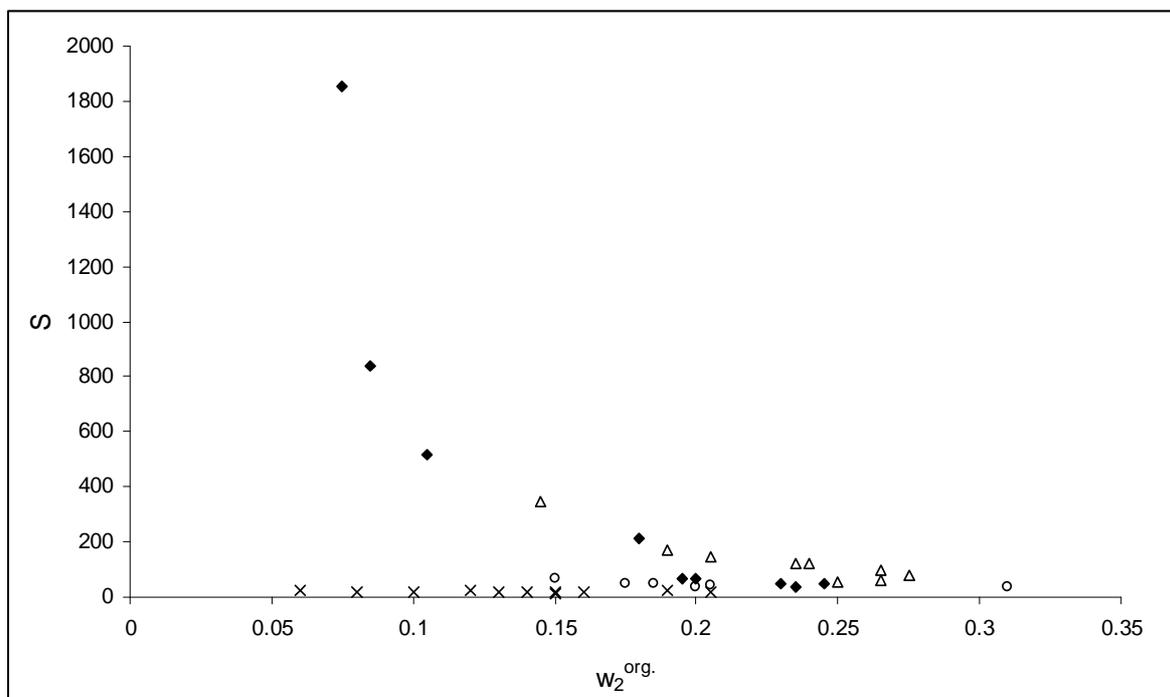


Figure II.4. Diagramme de sélectivité (S) en fonction de la fraction molaire d'acide acrylique dans la phase organique pour les quatre systèmes étudiés (\blacklozenge : MIBK ; \times : Toluène; Δ : O-xylène; \circ : P-xylène).

Les chaînes alkyles greffées sur le noyau aromatique ont une influence sur les interactions entre l'AA et le solvant organique. Les performances de trois autres solvants sont classées par ordre décroissant comme suit : **O-xylène** > **P-xylène** > **Toluène**.

Les valeurs de la sélectivité (S) et du coefficient de distribution (β) obtenues montrent que les deux xylènes peuvent être utilisés pour l'extraction de l'acide acrylique alors que le toluène a une bonne sélectivité mais un coefficient de distribution très faible et par conséquent il n'est pas recommandé pour assurer la séparation demandée.

Les données d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires étudiés sont corrélées avec les modèles d'énergie de Gibbs NTRL proposé par Renon [6] et UNIQUAC développé par Abrams [7].

Les paramètres d'interactions binaires des modèles NRTL et UNIQUAC sont obtenus en utilisant le logiciel « Aspen PlusTM ». Les paramètres du volume et de la surface de Van Der Waals [10] sont donnés en annexe A-II.

Les paramètres d'interactions obtenus pour les deux modèles thermodynamiques sont listés dans les tableaux II.2 et II.3. Les valeurs des paramètres (α_{ij}) sont fixées à 0.2 pour les systèmes binaires {Eau + Solvant} et égales à 0.3 pour tous les autres systèmes binaires.

Tableau II.2. Paramètres d'interactions binaires pour le modèle NRTL [6].

i-j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	α_{ij}
Eau(1) + AA(2) + MIBK(3)					
1-2	-1.86	4.147	-554.8317	1236.3425	0.3
1-3	1.2587	282.1266	-761.676	-12671.4629	0.2
2-3	-1.4942	-1.8912	-445.4881	-563.8511	0.3
Eau(1) + AA (2) + Toluène(3)					
1-2	0	0	-1014.4276	1155.9795	0.3
1-3	627.0528	-247.8792	-28036.478	13718.666	0.2
2-3	0.6689	-1.8929	199.426	-564.3526	0.3
Eau(1) + AA (2) + o-xylène(3)					
1-2	0	0	-1398.7872	244.9172	0.3
1-3	-1.8428	0.4458	2244.3977	5394.0216	0.2
2-3	-33.4629	-16.7692	9981.8998	3027.8392	0.3
Eau(1) + AA (2) + p-xylène(3)					
1-2	-3.70908487	3.21344733	2041.70541	-169.3308	0.3
1-3	162.4774	2.7734	-605.771113	221.741847	0.2
2-3	4.06792009	5.78042529	-549.846173	-546.54536	0.3

Tableau II.3. Paramètres d'interactions binaires pour le modèle UNIQUAC [7].

i-j	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}
Eau(1) + AA (2) + MIBK(3)				
1-2	33.785	7.326	-5841.294	-2371.904
1-3	0	0	-77.852	-468.35
2-3	-20.503	26.372	6539.399	-3999.004
Eau(1) + AA (2) + Toluène (3)				
1-2	0	0	-159.15	-4848.208
1-3	0	0	-67.051	-385.486
2-3	-1.081	-1.414	-199.081	181.232
Eau(1) + AA (2) + o-xylène(3)				
1-2	0.255	-3.977	76.159	-1185.799
1-3	0.158	-1.702	47.238	-507.415
2-3	-0.568	0.093	-169.458	27.704
Eau(1) + AA (2) + p-xylène(3)				
1-2	0	0	1525.779	-4593.997
1-3	0	0	39.612	-154.675
2-3	-0.208	-0.828	-4584.3	1692.255

Les paramètres d'interactions binaires (i-j) des systèmes binaires (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} et b_{ji}) sont déterminés de manière à minimiser la « Fonction Objectif (F_{ob}) » entre les compositions expérimentales et les compositions calculées selon la relation :

$$F_{ob} = \sum_{k=1}^N \sum_i^3 (x^{I,exp}_{i,k} - x^{I,cal}_{i,k})^2 + (x^{II,exp}_{i,k} - x^{II,cal}_{i,k})^2 \quad [II.22]$$

Avec :

- N est le nombre des droites d'équilibre liquide-liquide.
- $x^{I,exp}_{i,k}$, $x^{I,cal}_{i,k}$ sont les fractions molaires expérimentales et calculées de la première phase.
- $x^{II,exp}_{i,k}$, $x^{II,cal}_{i,k}$ sont les fractions molaires expérimentales et calculées de la deuxième phase.

L'erreur moyenne quadratique (RMSE) permettant d'évaluer la précision des corrélations est calculée à partir de la relation suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_i [(w^{I,exp}_{i,k} - w^{I,cal}_{i,k})^2 + (w^{II,exp}_{i,k} - w^{II,cal}_{i,k})^2]}{N}} \quad [II.23]$$

Les valeurs de (RMSE) indiquent un bon accord entre les valeurs expérimentales et calculés par les modèles NRTL et UNIQUAC comme le montre le tableau II.4.

Tableau II.4. Valeurs de l'erreur quadratique moyenne (RMSE).

		RMSE%					
{Eau(1) + AA(2) + MIBK (3)}		NRTL		UNIQUAC		{Eau(1) + AA(2) + Toluène(3)}	
Phase							
aqueuse	Eau	0.9798	0.8977	Phase aqueuse	Eau	0.7328	1.1953
	AA	1.3345	1.3404		AA	0.7764	1.2621
	MIBK	0.6041	0.7199		Toluène	0.3877	0.3547
organique	Eau	1.1394	1.0490	Phase organique	eau	0.4305	0.2516
	AA	3.0021	3.1390		AA	0.5384	1.1912
	MIBK	3.6609	3.7078		Toluène	0.7006	1.3013
{Eau(1) + AA (2) + o-xylène(3)}		NRTL		UNIQUAC		{Eau(1) + AA(2) + p-xylène(3)}	
Phase							
aqueuse	Eau	1.9708	0.4135	Phase aqueuse	Eau	0.6539	1.0128
	AA	1.9875	0.4175		AA	0.6116	1.1922
	O-xylène	0.3319	0.3306		P-xylène	0.0598	0.2108
organique	Eau	0.2586	0.4508	Phase organique	Eau	0.1281	0.2696
	AA	1.6152	0.8283		AA	2.0271	1.4540
	O-xylene	1.5316	1.0084		P-xylene	2.1366	1.5960

Les nouvelles valeurs expérimentales des équilibres liquide-liquide sont testées en utilisant les corrélations respectives de Hand [10] et d'Othmer -Tobias [11] :

$$\log\left(\frac{x_2^{solvant}}{x_3^{solvant}}\right) = a_H \log\left(\frac{x_2^{Eau}}{x_1^{Eau}}\right) + b_H \quad [\text{II. 24}]$$

$$\log\left(\frac{1 - x_3^{solvant}}{x_3^{solvant}}\right) = a_{OT} \log\left(\frac{1 - x_1^{Eau}}{x_1^{Eau}}\right) + b_{OT} \quad [\text{II.25}]$$

Les termes (a) et (b) sont les coefficients angulaire et linéaire obtenus à partir des deux relations [II.24] et [II.25]. Les indices (H) et (OT) réfèrent à Hand [11] et Othmer-Tobias [12]. Notons que les coefficients des relations (II.24) et (II.25), présentés dans le tableau II.5, sont obtenus par régression linéaire des valeurs expérimentales.

Tableau II.5. Valeurs des coefficients de l'équation de Hand et Othmer-Tobias (a et b) et les coefficients de la corrélation linéaire (R²) des solvants étudiés.

Solvant	Hand [11]			Othmer-Tobias [12]		
	a _H	b _H	R ²	a _{OT}	b _{OT}	R ²
MIBK	0.3652	-0.0265	0.9363	0.5571	-0.1546	0.9126
Toluène	0.9311	-0.4012	0.9720	1.1628	-0.4729	0.9646
o-xylène	0.4574	-0.1856	0.9871	0.4762	-0.1724	0.9768
p-xylène	0.5561	-0.1913	0.9276	0.5393	0.1777	0.9199

Dans cette partie, nous avons effectué des mesures des équilibres liquide-liquide pour les systèmes ternaires {Eau + AA + Solvant (MIBK, Toluène, o-xylène, p-xylène)} à 298.15 K. Nous avons démontré que les modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC peuvent être utilisés pour représenter avec précision de tels systèmes. Ces mesures expérimentales complètent les données existantes (ou inexistantes) et permettront donc de mieux simuler l'unité de purification de l'acide acrylique. Les performances de quatre solvants (MIBK, Toluène, o-xylène et p-xylène) pour l'extraction de l'AA de l'eau ont été évaluées en déterminant les valeurs des deux paramètres suivants : le rapport de distribution (β) du soluté et la sélectivité (S). Le rapport de distribution élevé du soluté dans le MIBK indique qu'il sera facile d'extraire l'acide acrylique. La sélectivité des trois autres solvants étudiés est supérieure à l'unité mais reste inférieure à celle du MIBK.

II. Mesure des équilibres liquide-vapeur

Les mesures des équilibres liquide-vapeur des mélanges constituent un moyen d'accéder au potentiel chimique dont la connaissance est indispensable pour étudier les propriétés thermodynamiques des solutions.

Nous nous sommes intéressés à mesurer les équilibres liquide-vapeur des mélanges binaires {Eau + AA}, {AAc + AP} et {AAc + AA} à des pressions modérées. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode d'ébulliométrie proposée par Rogalski [13]. Nous avons déterminé non seulement les pressions de la vapeur saturante mais également les compositions (x) et (y) des deux phases en équilibre par chromatographie en phase gazeuse.

II.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II.5. Il s'agit d'un ébulliomètre de type Swietoslawski [14] fabriqué par « Pignat » [15] qui permet la mesure de la pression et de la température.

Le mélange liquide à étudier est introduit dans le bouilleur par l'intermédiaire d'une ampoule de coulée (a). Une partie de la solution introduite est évaporée au niveau du bouilleur (b). L'équilibre entre les deux phases est établi dans une chambre adiabatique (c). La phase vapeur est condensée (d) puis redescend par gravité dans la cellule tampon (e) équipée d'un agitateur magnétique. La phase liquide, quant à elle, est envoyée par gravité dans la même cellule tampon. Ensuite, les deux phases sont mélangées et recyclées dans le bouilleur.

Deux systèmes de prise d'échantillon par prélèvement dans des tubes à essai sont disposés sur les circuits de retour des phases vapeurs condensées. Le circuit de vide (f), permettant de réaliser des mesures d'équilibre liquide-vapeur sous pressions réduites, est connecté en bas du condenseur. Un piège de carboglace (g) est également prévu afin de protéger le capteur de pression de tout contact avec les fluides étudiés. Des capteurs de températures permettent d'afficher les températures d'équilibre à une pression donnée.

II.1.1 Appareillage et annexes

La température d'équilibre est mesurée avec un thermomètre muni d'une sonde à résistance de platine de résolution 0.01°C. Les pressions sont mesurées par une jauge de précision de type « Texas Instruments ». Cet appareil permet de mesurer des pressions absolues dans le domaine 5-760 Torr avec une précision de 1 torr. La pression est ajustée manuellement en

utilisant un système de valves et de capillaires jusqu'à l'obtention de la température d'équilibre désirée de l'échantillon dans l'ébulliomètre.

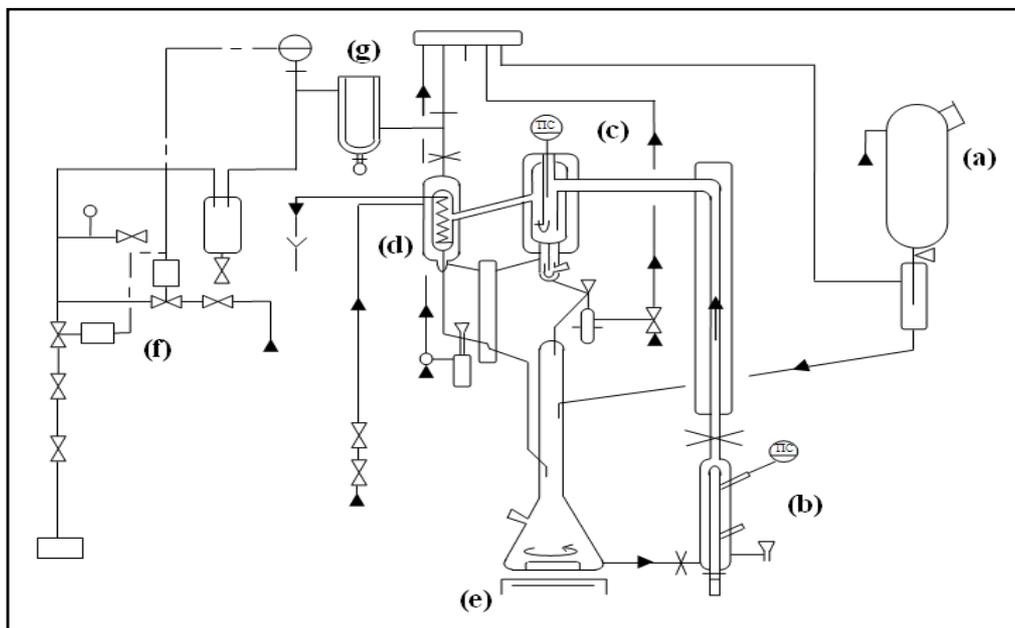


Figure II.5. Schéma de principe du dispositif expérimental [15].

Remarque

Les équilibres liquide-vapeur sont établis à pression connue et constante. L'ensemble de l'appareillage est fermé, la stabilité de la pression est affectée par plusieurs facteurs tels que les fuites éventuelles sur l'ensemble du dispositif, le dégazage des produits lors de leur ébullition, la perturbation sur les tuyauteries dues aux conditions ambiantes, etc.

Les erreurs de mesures expérimentales peuvent parvenir de :

- l'entraînement du liquide par la phase vapeur,
- le temps insuffisant pour atteindre l'équilibre,
- le temps d'échantillonnage assez important,
- la variation du débit de vapeur dans les différents points du dispositif,
- le débit de vapeur est important par rapport au débit du liquide.

Avant chaque mesure, l'ébulliomètre est rincé avec l'acétone, mis en liaison avec une pompe centrifuge afin de bien sécher le dispositif. Après y avoir introduit la solution, il est

mis en marche dans les conditions opératoires fixées au préalable (puissance de chauffage et débit). La température est maintenue constante avec une précision de ± 0.001 °C pendant 40 à 45 minutes, temps suffisant pour l'établissement de l'équilibre. La pression (P) étant fixée, on mesure la température.

II.1.2 Caractérisation des phases liquide et vapeur par chromatographie inverse en phase gazeuse

Les mesures chromatographiques ont été effectuées en utilisant une chromatographe de type « PERICHRON 4500 », équipée d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium de pureté alpha gaz. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont imposées à 523,15 K. La température du four suit le profil suivant : 323,15 K pendant 2 minutes, suivi d'un gradient de température de 5 K/minute jusqu'à 473,15 K puis stabilisation de la température à 473,15 K pendant 5 minutes. Le débit de gaz vecteur est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon et fixé à 20 ml/min par un régulateur de débit massique. Le volume injecté est de 0.1 μ l. Les temps de rétention sont collectés à l'aide du logiciel « Galaxy ».

Pour déterminer la composition des échantillons, nous avons utilisé la méthode de dosage par étalon interne (ici, il s'agit du 1-propanol). Pour chaque binaire, nous avons tout d'abord déterminé des courbes d'étalonnage en préparant des solutions à des concentrations connues sur la gamme de concentration choisie. Le principe consiste à comparer les surfaces des pics du mélange avec un étalon pris comme référence. Les conditions opératoires pour l'analyse de la composition sont regroupées dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Conditions opératoires pour l'analyse de la composition

Température de l'injecteur	du	523,15 K
Gaz vecteur		Helium
Colonne capillaire		WCOT Ulti-Metal coated with HT-SIMDIST-CB (10 m×0.53 mm× 0.53 mm).
Débit		5 mL.min ⁻¹
Températures du four	du	323,15 à 473,15 K
Température du détecteur (FID)	du	523,15 K

II.1.3 Test de validité du dispositif expérimental

Avant de procéder à la mesure des équilibres liquide-vapeur, des mesures de pression de vapeur saturante de corps purs ont été effectuées. Elles servent à comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature et à vérifier le bon fonctionnement de l'ébulliomètre. Le tableau II.7 présente les écarts relatifs entre les valeurs expérimentales des pressions de vapeur de l'éthanol et celles disponibles dans la littérature pour un intervalle de température variant de 283.15 à 343.15 K.

Tableau II.7. Valeurs mesurées et de la littérature de la pression de vapeur saturante de l'éthanol.

Point n° :	P(Pa)	Valeurs de littérature T_{litt} (K) [16]	Nos mesures T_{exp} (K)	Ecart % $ ((T_{\text{exp}} - T_{\text{litt}})/T_{\text{exp}}) $
1	3199.70	283.15	283.75	0.21
2	5946.20	293.15	293.29	0.05
3	7972.70	298.15	298.11	0.01
4	10600.00	303.15	303.03	0.04
5	18000.00	313.15	312.91	0.07
6	29500.00	323.15	322.91	0.07
7	46900.00	333.15	332.77	0.11
8	72300.00	343.15	342.36	0.23

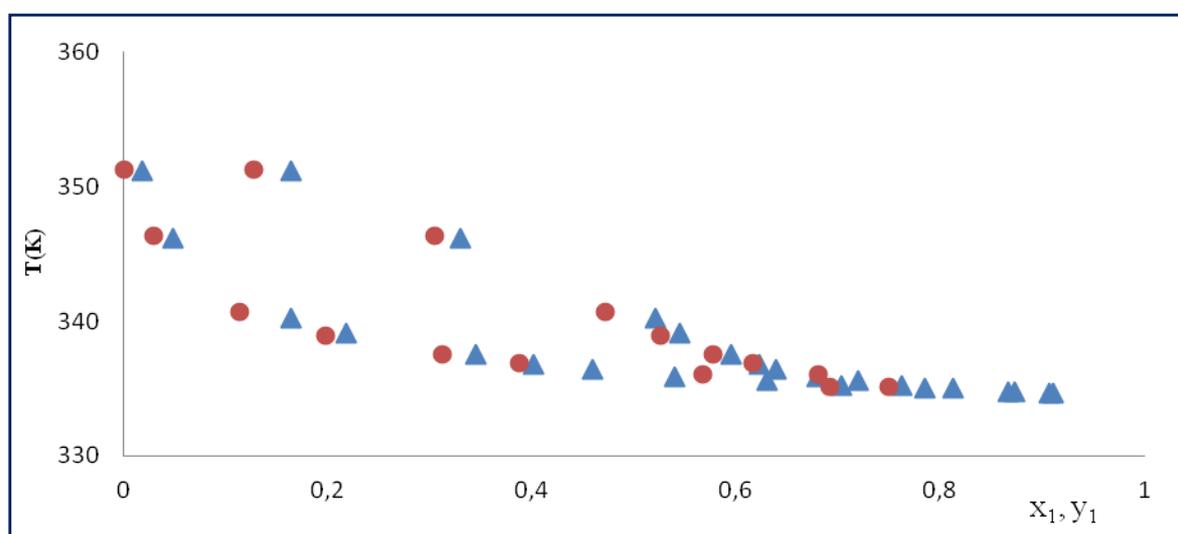


Figure II.6. Diagramme (T - y_1 - x_1) du binaire {Ethanol + Eau} à 50.66 kPa. (Points expérimentaux : ●, [Notre travail] : ▲ [17]).

L'écart relatif moyen obtenu sur 8 points expérimentaux est très faible, de l'ordre de 0.098 % et confirme le bon fonctionnement de l'ébulliomètre dans le cas des mesures à très basses pressions. Egalement, le diagramme de phases du système binaire {Eau + Ethanol}

sous une pression de 50.66 kPa a été mesuré. Les points expérimentaux sont en bon accord avec les données de la littérature [15].

II.2. Résultats et discussion

Les tableaux regroupant l'ensemble des données expérimentales mesurées dans ce travail sont présentés dans l'annexe A-II. On présentera dans ce qui suit, les principaux résultats obtenus pour les mélanges étudiés {Eau + AA}, {AA + AAc} et {AAc + AP}.

II.2.1. Résultats pour le mélange binaire {Eau + AA}

Le système {Eau + AA} est l'un des binaires clés du procédé étudié. Il est essentiel pour la simulation de la colonne de déshydratation décrite dans le chapitre I. Olson [18] a déterminé quelques diagrammes d'équilibres isobares de ce binaire et a estimé les fractions molaires de la phase vapeur par calcul pour des pressions allant de 10 kPa à la pression atmosphérique. Il a utilisé le modèle UNIQUAC - HOC pour représenter les équilibres entre phases et a confirmé qu'à faible concentration d'acide acrylique, les courbes de bulle et de rosée sont tangentes. De plus, il a montré l'absence totale d'un azéotrope dans cette zone de composition, contrairement à ce que Frolov [19] a publié pour la pression atmosphérique. Les données expérimentales d'Olson [18] sont en accord avec celles publiées par Chubarov [20] à pression atmosphérique. On trouve d'autres mesures dans la littérature, en particulier celles effectuées par Cigna [21] à 12 kPa et Linek [22] à 6.67 kPa.

La figure II.7 présente nos mesures expérimentales effectuées à des pressions de 100.44 kPa et de 50 kPa ainsi que celles d'Olson [18] et de Chubarov [20]. Les points expérimentaux obtenus (voir annexe A-II) à pression atmosphérique sont en accord avec ceux de la littérature [18, 20-22].

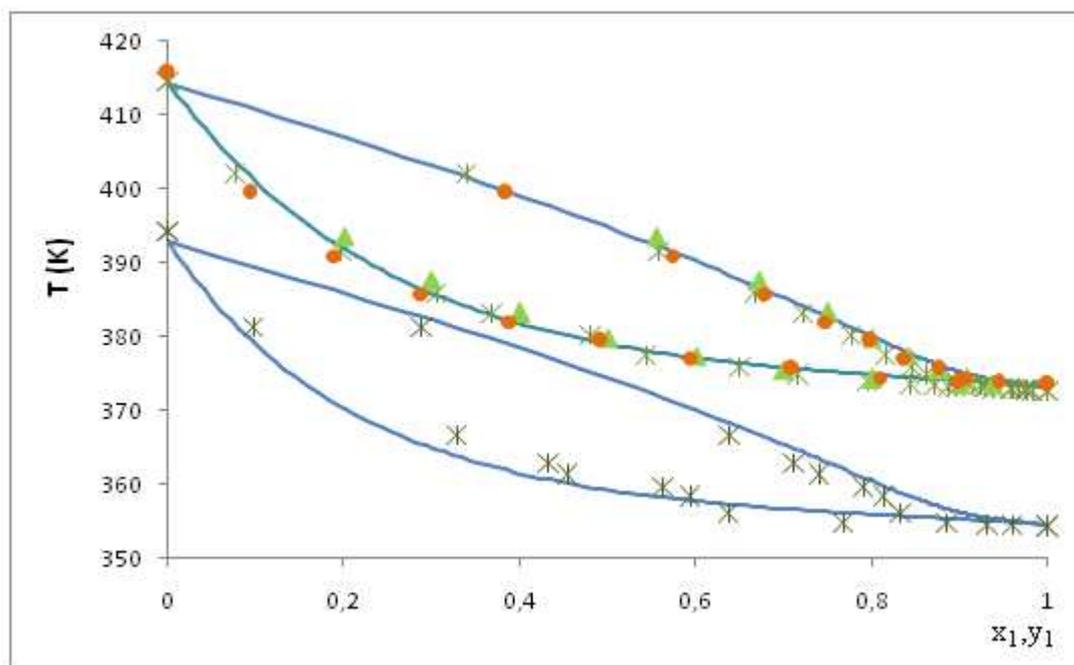


Figure II.7. Diagrammes ($T-x_1-y_1$) du système {Eau + AA} à pression atmosphérique et 50 kPa. (Points expérimentaux : *, Notre travail : ● [18] et ▲ [20] et Modèle UNIQUAC-HOC : ligne continue).

II.2.2. Résultats pour le binaire {AAc + AA}

L'acide acétique est une impureté gênante pour l'acide acrylique, qu'il faut absolument éliminer. La solution obtenue à la sortie de la colonne de déshydratation (D_1) (figure I.3 du chapitre I) est envoyée vers une colonne à distillation (D_2) opérant sous vide.

Il est à signaler que peu de données sont disponibles dans la littérature pour ce système binaire. On trouve celles de Linek [22] obtenus à 26.67 kPa et une série des données à pression atmosphérique de Chubravo [21]. Trybula [23] a déterminé des données de type (TP-x-y) à 6.67 kPa. L'objectif de nos mesures est de vérifier et d'enrichir la base de données de ce système. Les points expérimentaux obtenus sont regroupés en annexe A-II. Les diagrammes de phases (figures II.8 et II.9) montrent que nos résultats sont en bon accord avec ceux de la littérature.

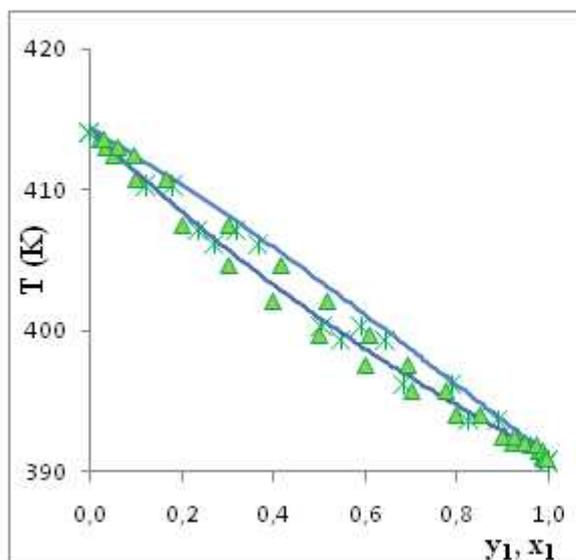


Figure II.8. Diagramme (T-x₁-y₁) du binaire {AAc(1) + AA(2)} à 100.35 kPa. (Points expérimentaux: * [ce travail], ▲ [21] et Modèle UNIQUAC-HOC : ligne continue).

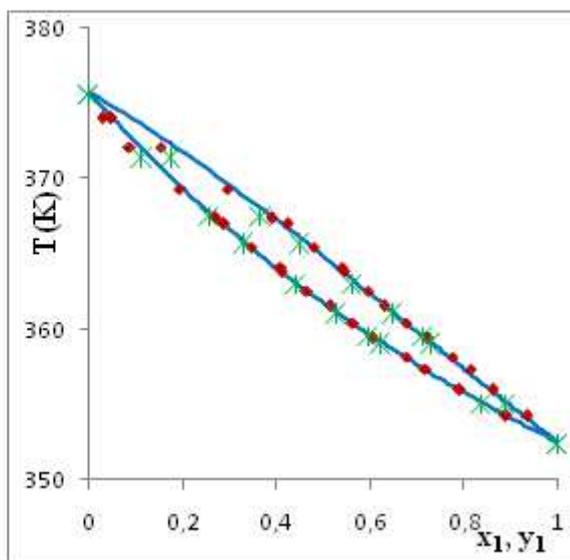


Figure II.9. Diagramme (T-x₁-y₁) du système {AAc(1) + AA(2)} à 26.5 kPa. (Points expérimentaux: * [ce travail], ◆ [22] et Modèle UNIQUAC-HOC : ligne continue).

II.2.3. Résultats de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire {AAc + AP}

Une quantité remarquable d'AP est produite à l'étape réactionnelle dans la majorité des procédés de production d'AA (figure I.3 du chapitre I). Dans l'étape de séparation, l'AP est considéré comme étant une impureté indésirable, puisqu'il est caractérisé par une température d'ébullition très proche de celle de l'AA. Dans la littérature, on trouve quelques travaux présentant les données d'équilibre liquide-vapeur pour ce système binaire : Serafimov [24] , Malijevska [25], Tamir [26] et Yuan [27] présentent des données à la pression atmosphérique alors que Mikhailova [28], Miyamoto [29] et Tamir [30] ont déterminé des diagrammes respectivement à 313.15 K, à 343.15 K et à 303.15 K.

Dans notre travail, des isobares sont mesurées par ébulliométrie; le premier est à 99.27 kPa et le deuxième est à 50 kPa (voir figure II.10).

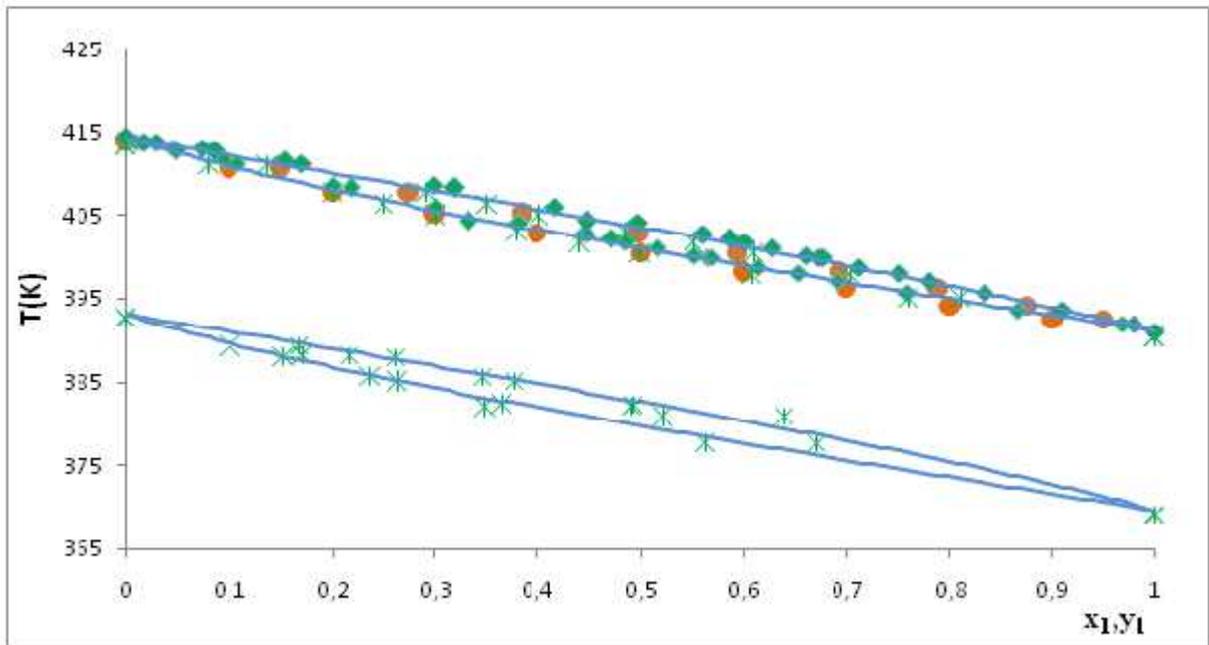


Figure II.10. Diagrammes (T-x₁-y₁) du mélange binaire {AAc(1) +AP(2)} à 99.96 kPa et 50 kPa. (Points expérimentaux :* [Notre travail], ● [24], ◆ [25] et Modèle UNIQUAC-HOC : ligne continue).

II.3. Régression des données expérimentales

Les modèles de coefficients d'activité NRTL [6] et UNIQUAC [7] permettent de représenter le comportement de la phase liquide. Nous avons déterminé les paramètres d'interactions binaires par ajustement à l'aide des points expérimentaux des équilibres liquide-vapeur. Le modèle NRTL nécessite la connaissance de trois paramètres pour chaque binaire. Dans cette étude, le paramètre (α) est considéré constant et égal à 0.3. Les modèles de coefficients d'activité du liquide évalués dans ce travail sont les modèles NRTL [6] et UNIQUAC [7]. Pour représenter la phase gazeuse, on utilisera la corrélation de Hayden et O'Connell [31]. La régression est faite en utilisant le logiciel « Aspen Plus TM ». L'ajustement est effectué en fixant des pressions et des compositions de la phase liquide et en calculant les températures et les fractions molaires de la phase vapeur. Les deux modèles considérés donnent des diagrammes de phases en parfait accord (voir figures II.6-II.10). Les tableaux II.7 et II.8 présentent les résultats de l'ajustement des données expérimentales obtenues séparément pour les deux modèles thermodynamiques couplés à la corrélation de Hayden et O'connell.

Tableau II.8. Récapitulatif des résultats d'ajustement pour le modèle de coefficient d'activité NRTL [7].

Modèle NRTL-HOC					
AAc(1) + AP(2)					
a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	$(\Delta T/T) \%$	Δy_1
0	0	- 290,326	424,5517	0,121	0,0082
Eau(1) + AA(2)					
0	0	750,101	- 120,999	3,131	0,0027
AAc(1) + AA(2)					
1,767	- 3,412	- 575,837	1606,886	0,0018	0,0514

L'erreur relative par rapport à la température ($\Delta T/T$) mesurée est de l'ordre de 3,1 %, dans le cas du binaire {Eau(1) + AA(2)}. L'examen des résultats indique que l'utilisation de la corrélation de Hayden et O'Connell conduit à des résultats satisfaisants. L'écart entre les températures d'équilibre mesurées et celles calculées par le modèle thermodynamique est inférieur à 0,03 %. Les faibles déviations entre les fractions molaires en phase vapeur mesurées et calculées ($\Delta y_1 < 0,01$) pour les deux systèmes binaires {AAc(1) + AP(2)} et {Eau(1) + AA(2)}, et ($\Delta y_1 < 0,06$) pour le binaire {AAc(1) + AA(2)}, montrent l'importance de l'utilisation de la corrélation de Hayden et O'Connell pour représenter la phase vapeur. Les deux modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC utilisés donnent des résultats très proches pour ces trois systèmes.

Tableau II.9. Récapitulatif des résultats d'ajustement en utilisant le modèle de coefficient d'activité UNIQUAC [8].

Modèle UNIQUAC – HOC					
AAc(1) + AP(2)					
a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	$(\Delta T/T) \%$	Δy_1
0	0	180,602	- 262,732	0,0012	0,0084
Eau(1) + AA(2)					
0	0	25,812	- 142,2438	0,0299	0,0027
AAc(1) + AA(2)					
0	0	10,452	- 196,34	0,0017	0,0576

III. Détermination expérimentale des grandeurs d'excès

Les grandeurs de mélange (ΔX_{mix}), représentent les variations des grandeurs thermodynamiques lors du processus de mélange de deux composés purs à température et à pression constantes. Les grandeurs d'excès (X^E) représentent, pour les systèmes réels (X), l'écart à l'idéalité (X°).

Les propriétés d'excès s'écrivent :

$$X^E = X - X^\circ \quad [\text{II.31}]$$

Dans ce travail, les grandeurs de mélanges (ΔX_{mix}), ($X = V$ ou $X = H$) sont exprimés à partir la relation suivante :

$$\Delta X_{\text{mix}} = X - \sum_i^n x_i X^\circ \quad [\text{II.32}]$$

Les grandeurs molaires d'excès s'écrivent :

$$X^E = X - \sum_i^n x_i X^\circ \quad [\text{II.33}]$$

A partir des expressions [II.32] et [II.33], nous constatons que les grandeurs de mélanges déterminées expérimentalement sont équivalentes aux grandeurs d'excès (enthalpie d'excès et volume d'excès), soit : $\Delta X_{\text{mix}} = X^E$.

III.1. Détermination expérimentale des enthalpies de mélange

Les données d'enthalpie d'excès (h^E) sont importantes pour décrire correctement la variation des coefficients d'activité en fonction de la température à partir de l'équation de Gibbs-Helmholtz [32] :

$$h^E = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad [\text{II.34}]$$

Les systèmes binaires contenant des acides carboxyliques sont très peu étudiés. Dans le tableau II.10, nous avons regroupé les mesures d'enthalpie d'excès disponibles pour ces systèmes, le nombre des points expérimentaux (N_p), les températures d'étude ainsi que les références correspondantes.

Tableau II.10. Etudes calorimétriques disponible dans la littérature pour les acides carboxyliques examinés.

Système binaire	Température (K)	Np	[Réf.]
Eau + AAc	298.55	16	(Vilcu, et al., 1974) [33]
	290.55	15	(Vilcu, et al., 1970) [34]
	307.35	10	
	290.15	17	(Steimnetz, 1972) [35]
	293.15	13	
	298.15	15	
	303.15	12	
	313.15	11	
	323.15	10	(Sabinin, et al., 1966) [36]
	313.15	13	
	333.15	8	(Khurma, et al., 1980) [37]
	353.15	10	
	298.15	17	(Haase, et al., 1983) [38]
	298.15	10	
	303.15	9	
	308.15	9	
	313.15	9	
328.15	9		
280.55	12	(Faucon, 1910) [39]	
296.95	4	(Campbell, et al., 1965) [40]	
297.15	3		
297.25	4		
Eau + AP	281.15	11	(Faucon, 1910) [39]
	298.15	15	(Vilcu, et al., 1974) [33]
	298.15	27	(Starodubtsev, et al., 1993) [42]
AAc + AP	298.15	14	(Gallego, 1986) [42]

Le tableau II.11 liste les différents systèmes étudiés. La sensibilité maximale du calorimètre utilisé se situe dans le domaine des basses températures. Les mesures avec l'eau au-delà de 333.15 K, s'avèrent très difficiles puisque le signal calorimétrique devient instable à cause de l'effet d'évaporation de l'un de deux constituants.

Tableau II.11. Températures de mesure par calorimétrie pour les systèmes binaires étudiés.

Système binaire	Température de mesure (°C)
AAc + AP	25
Eau + AAc	25, 40, 50
Eau + AP	25, 40, 50
Eau + AA	25, 40, 50
AA + AAc	25

III.1.1 Dispositif expérimental

Les mesures d'enthalpie de mélange des systèmes binaires sont effectuées pour toute la gamme de composition. Pour cela, nous avons utilisé un calorimètre rotatif différentiel fluxmétrique de type

« C80 de SETARAM » (voir figure II.11) [43]. L'appareillage comprend un bloc calorimétrique qui joue le rôle d'un thermostat et dans lequel nous pouvons placer – comme le montre la figure II.12 - deux cellules de forme cylindrique : une cellule de mesure et une cellule de référence.

Un ensemble de thermocouples connectés en série et reliés au bloc calorimétrique délivre un signal électrique proportionnel à la différence entre les flux de chaleur échangés entre chacune des cellules et le bloc. Ce signal permet alors de quantifier l'ensemble des effets thermiques se produisant dans les cellules. Ces effets peuvent être dus à une augmentation de la température de l'appareillage ou une transformation chimique ou une dissolution d'un soluté dans un solvant.

Pour que les mesures soient isothermes, une régulation de type PID (Proportionnel Intégrateur Dérivé) assure la stabilisation de la température du bloc calorimétrique à la valeur de consigne souhaitée.

Préparation des cellules

Chacune des deux cellules présente deux compartiments séparés par un clapet et deux joints d'étanchéité : un joint en caoutchouc et un joint de mercure (voir figure II.12).

Le solvant et le soluté sont introduits séparément dans des compartiments différents de la cellule de mesure. Un soin particulier est apporté lors des différentes pesées afin d'éviter tout mélange des substances pouvant se produire accidentellement avant l'introduction des cellules dans le bloc calorimétrique.

La cellule de référence est préparée identiquement à la première à la seule différence que le solvant et le soluté sont de l'eau pure. Les différentes pesées sont effectuées minutieusement et les masses des produits sont déterminées au dixième de milligramme près.

Notons que la qualité des résultats expérimentaux dépend fortement des conditions opératoires dans lesquelles les cellules sont préparées.



Figure II.11. Calorimètre de type « C80 de SETARAM » [43-44].

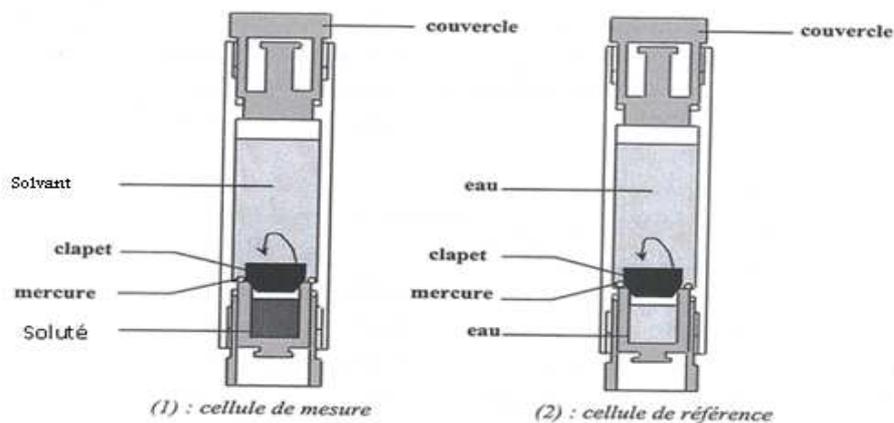


Figure II.12. Coupe transversale des deux cellules d'expérimentation [43-44].

Traitement du signal à chaque expérience

Une fois la température du bloc calorimétrique stabilisée à la valeur de consigne, la rotation du calorimètre est actionnée, ce qui permet le mélange des deux compartiments. Un signal électrique délivré à ce stade montre l'effet énergétique de cette dissolution.

Ceci se traduit graphiquement par un pic de puissance au cours du temps (voir figure II.13). Son intégration permet la détermination de l'enthalpie de mélange en l'absence de tout autre effet thermique. L'arrêt de la rotation du calorimètre se fait une fois que la courbe rejoint la ligne de base, la solution est parfaitement mélangée.

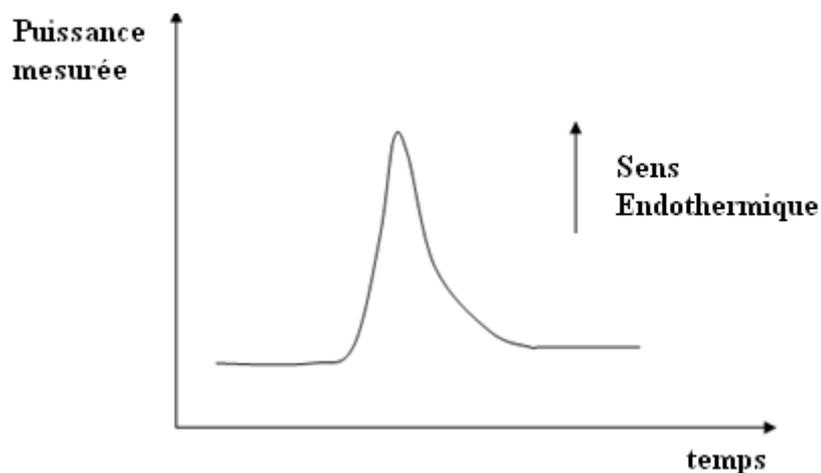


Figure II.13. Exemple d'un signal [44].

III.1.2 Validation du dispositif expérimental

La validation du dispositif expérimental a été effectuée sur le système binaire {Eau + AAC} à 313 K. Les enthalpies de mélange obtenues ont été comparées à celles de Steimnetz et al. [35]. Les deux séries de mesures sont données dans le tableau II.12.

Tableau II.12. Valeurs de l'enthalpie d'excès du système {Eau + AAC} à 313.15 K.

Steimnetz [35] à 313K		Notre travail		$\left \frac{h_{\text{mesuré}}^E - h_{\text{littérature}}^E}{h_{\text{mesuré}}^E} \right * 100$
X_1	$h^E(\text{J/mol})$	X_1	$h^E(\text{J/mol})$	
0,082	154,91	0,082	172,87	10,39
0,276	364,25	0,276	406,97	10,49
0,4	381	0,401	392,65	2,97
0,454	372,63	0,453	369,01	0,98
0,48	364,25	0,478	356,14	2,28
0,584	301,45	0,584	297,74	1,25
0,614	284,7	0,614	280,32	1,56
0,7	221,9	0,701	222,22	0,15
0,8	142,35	0,799	134,71	5,67

Ecart moyen relatif : 3,57 %

L'écart relatif moyen d'environ 3.6 % entre nos mesures et celles de la littérature, peut être considéré comme satisfaisant. Cependant, il faut souligner que l'écart maximum est observé

pour des solutions très concentrées en acide acétique (de l'ordre de 10.5 %). Pour des solutions équimolaires, l'écart moyen est compris entre 1 et 3 %.

III.1.3 Exploitation des résultats expérimentaux de l'enthalpie de mélange

Les enthalpies molaires d'excès (h^E) des systèmes binaires {Eau + Acide carboxylique} ou de deux acides carboxyliques sont mesurées en utilisant le calorimètre décrit précédemment. Les résultats expérimentaux de chaque binaire ont été lissés à l'aide d'une équation de type

$$\text{Redlich-Kister (R-K) [45]: } h^E = x_1 x_2 \sum_{i=1}^n A_i (x_1 - x_2)^{i-1} \quad [\text{II.35}]$$

La détermination des paramètres (A_i) se fait à partir de la minimisation de la fonction (σ) tel

$$\text{que : } \sigma = \left[\sum \frac{(h_{\text{mesuré}}^E - h_{\text{cal}}^E)^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad [\text{II.36}]$$

Où (N_p) et (k) représentent respectivement le nombre de points expérimentaux utilisés lors de la régression et le nombre des paramètres permettant d'avoir l'écart minimal.

III.1.3.1. Système binaire {Eau + AAc}

L'ensemble des mesures de l'enthalpie de mélange effectué à trois températures différentes : 298.15, 313.15 et 323.15 K sous la pression atmosphérique, est présentée en annexe A-II.

Les valeurs de nos mesures pour l'enthalpie d'excès sont comparées avec d'autres valeurs publiées dans la littérature (voir figure II.13). Nous constatons que les valeurs sont comparables et décrivent un comportement identique. Les paramètres obtenus du polynôme de Redlich-Kister [45] sont regroupés dans le tableau II.12. Pour des fractions molaires en acide acétique inférieures à 0.13, on observe une réaction exothermique (voir figure II.14). Pour des compositions plus importantes en acide acétique ($x > 0.13$), l'enthalpie molaire d'excès augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 380 J/mol pour $(x_2) = 0.8$. Cette valeur indique que les interactions moléculaires entre ces deux réactifs sont très faibles. Par contre, la formation de dimère d'acide acétique est favorisée pour ce système.

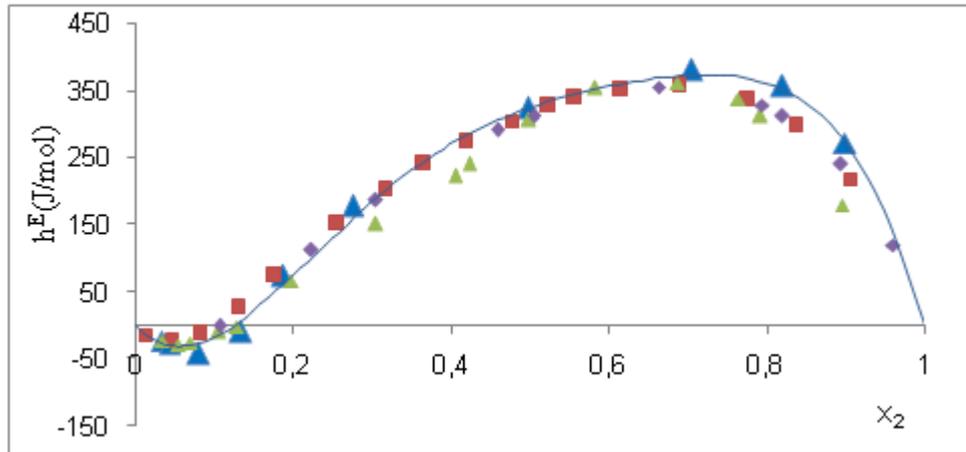
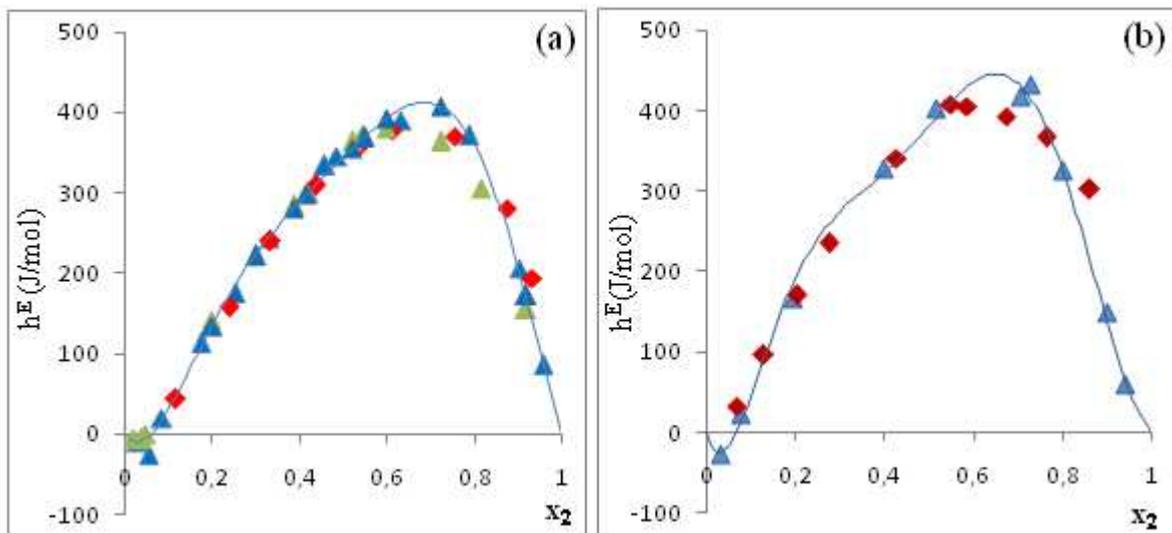


Figure II.14. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès du binaire {Eau (1) + AAc (2)} à 298.15 K (Points expérimentaux : \blacktriangle [Ce travail] ; \blacksquare [37]; \blacktriangle [35]; \blacklozenge [38] et Modèle R-K : ligne continue).



Figures II.15. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès du binaire {Eau (1) + AAc (2)} respectivement 313.15 K (a) et 323.15 K (b). (Valeurs expérimentales : \blacktriangle [Ce travail], \blacklozenge [38] ; \blacktriangle [35]; et Modèle de R-K : ligne continue).

Les figures II.15-a et II.15-b présentent la variation l'enthalpie d'excès (h^E) en fonction de la composition en acide acétique respectivement à 313.15 K et à 323.15 K. La comparaison nos résultats avec la littérature [35,37-38] montre une bonne cohérence. En augmentant la température, les valeurs de l'enthalpie molaire d'excès varient légèrement : 380 J/mol pour 298.15 K, 413 J/mol pour 313.15 K et 445 J/mol à 323.15 K. Nous remarquons ainsi, que sous l'effet de la température, la quantité de chaleur fournie augmente progressivement. L'ensemble des données expérimentales est représenté à l'aide du modèle de Redlich-Kister (R-K) [45] dont les paramètres sont donnés dans le tableau II.13. Les résultats obtenus sont satisfaisants, à l'exception de ceux correspondant à la température égale à 323.15 K.

Tableau II.13. Valeurs des paramètres du modèle R-K [45] à différentes températures.

T(K)	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	σ %
298.15	1314.18	-734.676	455.13	-2051.00	-567.79	0.000	9.729
313.15	1376.33	-1052.09	950.973	-319.715	-1557.78	0.000	6.510
323.15	1537.18	-1020.09	474.467	1 582	-533.11	-3422.85	17.639

III.1.3.2. Système binaire {Eau + AP}

Les valeurs relatives au système binaire {Eau + AP} sont rares dans la littérature. Seules des mesures à 298.15 K ont été effectuées. Nous avons réalisé une série de mesures à trois températures différentes : 298.15, 313.15 et 323.15 K sous la pression atmosphérique. Nos points expérimentaux à 298.15 K sont en accord avec ceux obtenus par Starodubtsev [41] et Vilcu [33] (voir figure II.16).

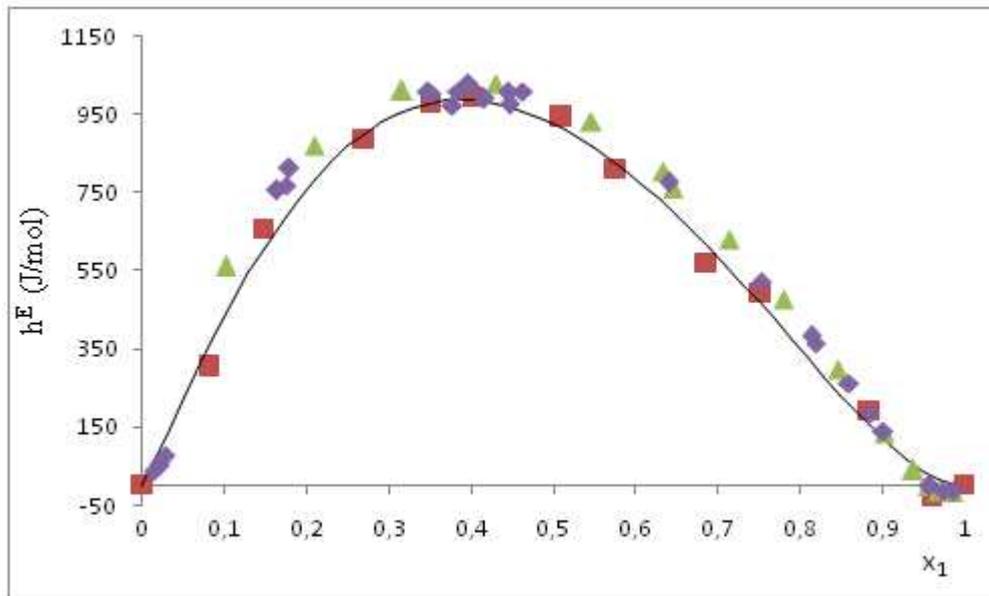
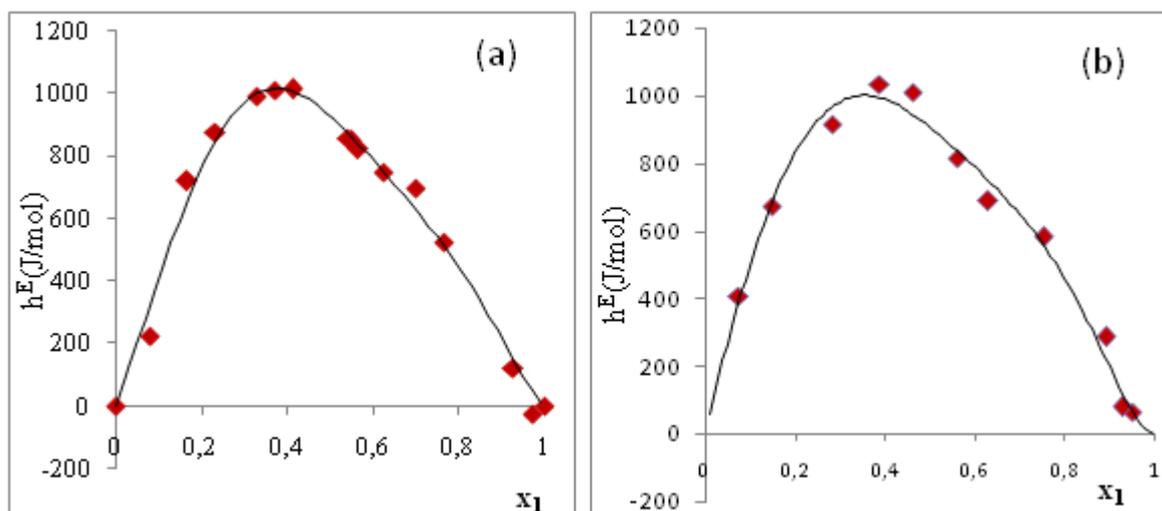


Figure II.16. Valeurs de l'enthalpie molaire de mélange du système {Eau (x_1) + AP (x_2)} à température $T = 298.15$ K. (Points expérimentaux : ■ [ce travail], ▲ [33]; ◆ [39]; et Modèle R-K : ligne continue).

Pour des solutions pauvres en AP ($x_2 < 0.05$), on enregistre des valeurs négatives de l'enthalpie molaire d'excès. La variation de l'enthalpie est dissymétrique, un maximum est obtenu à une fraction molaire en AP de l'ordre 0.4. Elle est égale à environ 1010 J/mol. Lorsque la température croît, il en résulte une faible variation de l'enthalpie d'excès. La zone exothermique disparaît à partir de 313.15 K (voir figures II.17 (a) et (b)).



Figures II.17. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire {Eau (x_1) + AP(x_2)} respectivement à une température de 313.15 K (a) et 323.15 K(b). (Valeurs expérimentales : ■ [ce travail] et Modèle R-K : ligne continue).

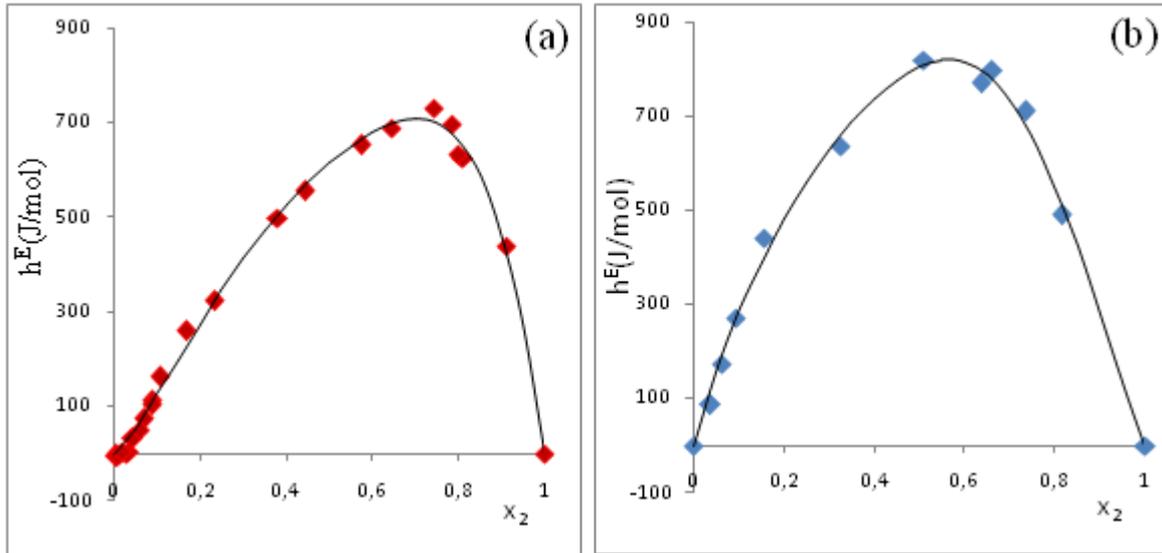
Les paramètres du modèle de R-K [45] pour différentes températures sont regroupés dans le tableau II.14. Pour ce système, les valeurs de la « Fonction Objectif (σ) » sont assez importantes (entre 31.5 % et 49,9 %).

Tableau II.14. Valeurs des paramètres du modèle R-K [45] pour le système {Eau + AP}.

T(K)	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	σ %
298,15	3707,70	-2090,50	-259,85	-113,45	-1117,10	0,00	38,11
313,15	3588,64	-2037,28	3730,18	-228,05	-7632,69	2361,98	31,58
323,15	5654,50	-12694,00	21063,00	-9880,40	4046,40	0,00	49,94

III.1.3.3. Système binaire {Eau + AA}

A ce jour, aucune donnée n'a été disponible dans la littérature pour le système binaire {Eau + AA} [18]. Les résultats des mesures du système {Eau + AA} à trois températures différentes : 298.15 K, 313.15 K et 323.15 K, et à une pression constante, sont représentés dans les figures II.18 et II.19. L'ensemble de résultats expérimentaux est donné dans l'annexe A-II.



Figures II.18. Valeurs de l'enthalpie molaire de mélange du système binaire {Eau (1) + AA (2)} respectivement à une température de 298.15 K (a) et 313.15 K (b). (Points expérimentaux : ■ [ce travail] et le modèle R-K : ligne continue).

Pour la température 298.15 K, nous observons deux zones pour l'enthalpie bien distinctes (une zone à des valeurs négatives et une zone à des valeurs positives). A des concentrations fortement diluées ($x_2 < 0.04$), une réaction exothermique a lieu. Ce système a un comportement semblable à celui de deux autres systèmes étudiés {Eau + AAc} et {Eau + AP} : un maximum est obtenu pour une fraction molaire en acide acrylique variant de 0.7 à 0.6. Par contre, la valeur maximale de l'enthalpie mesurée augmente d'une manière remarquable : 728 J/mol à 298.15 K, 820 J/mol à 313.15 K et 980 J/mol pour une température de 323.15 K. L'effet de mélange est plus important que celui observé pour le système {Eau + AAc} mais légèrement inférieur à celui du système {Eau + AP}.

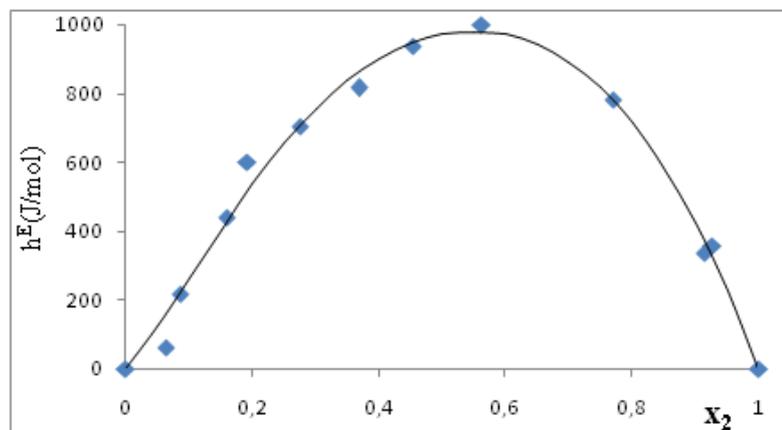


Figure II.19. Valeurs de l'enthalpie molaire de mélange du système {Eau(1) + AA (2)} respectivement à une température 323.15 K. (Points expérimentaux : ■ [ce travail] et Modèle R-K : ligne continue).

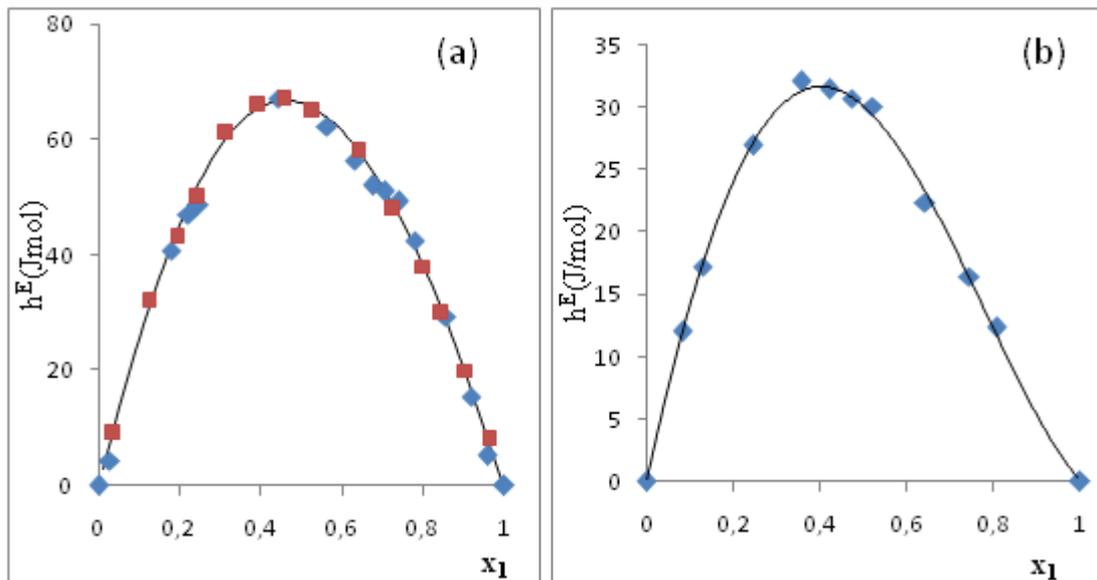
Les paramètres du modèle Redlich-Kister [45] pour représenter ce système binaire sont donnés dans le tableau II.15. Les valeurs de la « Fonction Objectif (σ) » sont assez importantes pour ce système binaire (entre 22,7% et 45,8%).

Tableau II.15. Valeurs des paramètres du modèle R-K [45] pour le système {Eau + AA}.

T(K)	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	σ %
298,15	2440,28	- 1491,48	1496,39	- 1769,93	0,00	22,66
313,15	3132,42	- 1080,62	1702,84	2510,63	- 3593,87	24,12
323,15	3356,48	154,90	2889,44	510,56	- 795,34	45,80

III.1.3.4. Mélange binaire constitué de deux acides carboxyliques

Les mesures des enthalpies molaires d'excès des systèmes binaires {AAc + AP} et {AAc + AA} ont été effectuées pour une température de 298,15 K. Les données expérimentales sont représentées sur la figure II.20. Dans le cas du système binaire {AAc + AP}, les résultats sont comparés avec ceux publiés par Gallego [42]. On observe que les courbes obtenues sont symétriques pour les deux systèmes, c'est-à-dire que l'enthalpie molaire d'excès est maximale pour un mélange équimolaire. Les deux systèmes binaires présentent des faibles valeurs d'énergie molaire d'excès. Les paramètres pour les systèmes binaires {AAc + AP} et {AAc + AA} à 298,15 K obtenus à l'aide du modèle (R-K) sont présentés dans le tableau II.16. Un polynôme à cinq paramètres est nécessaire pour représenter le binaire {AAc(1) + AP(2)} et un polynôme à trois paramètres pour le binaire {AAc(1) + AA(2)}.



Figures II.20. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès respectivement pour les mélanges binaires {AAc(1) + AP(2)} (a) et {AAc (1) + AA (2)} (b) à T = 298.15 K. (Points expérimentales : \blacklozenge [ce travail] \blacksquare [42] et Modèle R-K : ligne continue).

Tableau II.16. Valeurs des paramètres du modèle (R-K) pour les systèmes {AAc + AP} et {AAc + AA} à 298.15 K.

Système binaire	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	σ%
AAc + AP	284,53	- 35,41	- 301,44	627,23	- 380,99	6,21
AAc + AA	120,63	- 60,59	- 18,66	0,00	0,00	0,50

III.2. Mesure des volumes molaires d'excès

La connaissance des propriétés volumiques est utile à la compréhension des diverses interactions moléculaires [46-47]. Pour cela, la détermination expérimentale du volume d'excès sert en particulier à comprendre comment les molécules interagissent au sein d'un mélange. Ces mesures pour les systèmes contenant des composés polaires sont nécessaires pour développer des nouvelles corrélations ou équations d'état.

III.2.1. Rappel théorique

Rappelons que le volume molaire (V^E) peut être obtenu à partir de l'expression suivante :

$$V^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad [\text{II.36}]$$

Avec :

- (x_1) et (x_2) sont les fractions molaires des corps purs (1) et (2).
- (M_1) et (M_2) représentent les masses molaires des corps purs (1) et (2).
- (ρ_1) et (ρ_2) sont les densités des corps purs (1) et (2).

Le volume expérimental est lissé en utilisant l'expression de Redlich-Kister [45] :

$$V_{cal}^E = x_1(1-x_1) \sum_{i=1}^k A_i (2x_1 - 1)^{i-1} \quad [\text{II.37}]$$

Dans laquelle :

- (x_1) représente la fraction molaire du composé (1).
- (A_i) sont les paramètres d'ajustement obtenus par la méthode des moindres carrés.
- (k) est le degré de polynôme considéré.

La déviation standard (σ) est calculée à partir la relation :

$$\sigma = \left[\frac{\sum (V_{mesuré}^E - V_{cal}^E)^2}{(N - k)} \right]^{1/2} \quad [\text{II.38}]$$

(N) étant le nombre des points expérimentaux.

Tableau II.17. Températures des mesures expérimentales des volumes d'excès.

Système binaire	Températures de mesure [°C]
Eau + AAc	25, 40, 50
Eau + AA	25, 40, 50

III.2.2. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé est un densimètre à tube vibrant à haute précision de type « Anton Paar 601 » [9] avec une unité de contrôle comportant une cellule de mesure de type « DMA601 ». L'élément principal de ce type de densimètre est un tube en U dont les deux extrémités (entrée / sortie du fluide) sont fixées dans une masse immobile. Le principe de mesure est basé sur la détermination de la période d'oscillation de la partie du tube, soumise à une excitation électromagnétique (figure II.21).

En fait, la cellule de mesure est constituée d'un tube borosilicaté. Le tube vibrant possède une double paroi dans laquelle circule un fluide thermostaté qui permet de mettre en équilibre thermodynamique en quelques minutes contrôlables par une sonde de résistance placée dans un puit thermostatique. Un dispositif en téflon est raccordé à la cellule pour permettre les injections des produits.

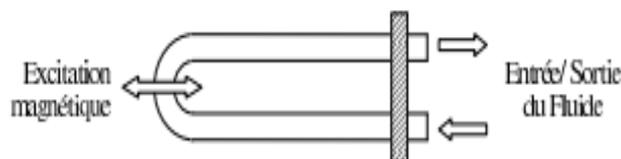


Figure II.21. Schéma de principe du densimètre à tube vibrant [9].

Remarque

La précision théorique de ce dispositif est de 10^{-6}g/cm^3 , mais dans la pratique, pour une stabilité thermique de 0.01 K, la précision obtenue est de l'ordre de 10^{-5}g/cm^3 .

III.2.3. Validation du dispositif expérimental

Afin de valider le dispositif expérimental utilisé, nous avons déterminé les volumes molaires d'excès du système binaire {Eau + AAc} à 298,15 K. Nos points expérimentaux ainsi que ceux publiés dans la littérature [48] sont regroupés dans le tableau II.18. Il ressort de ce tableau que les valeurs sont comparables.

Tableau II.18. Valeurs expérimentales et de la littérature des volumes d'excès du système {Eau + AAc} à 313.15 K.

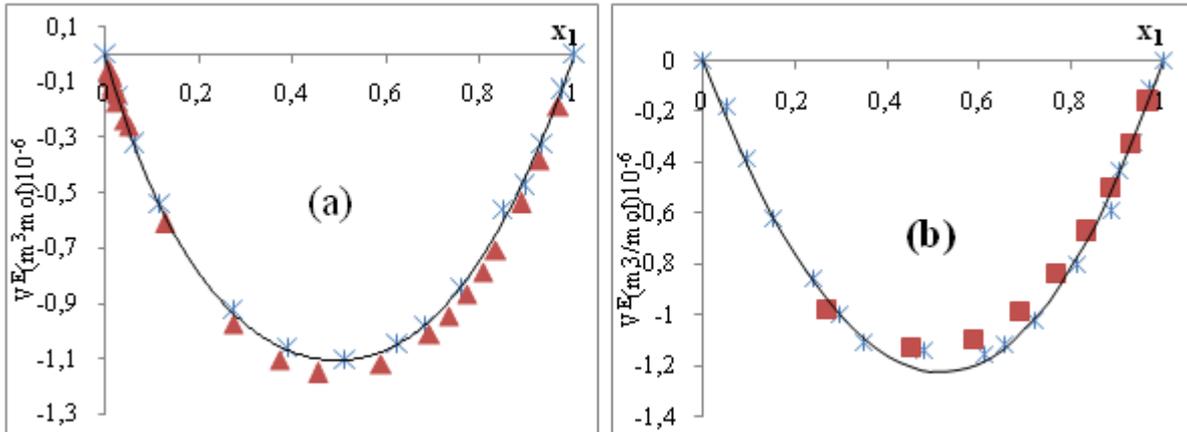
Valeurs publiées [48]		Valeurs mesurées		Erreur relative
X_1	V^E (m ³ /mol) 10 ⁻⁶	X_1	V^E (m ³ /mol) 10 ⁻⁶	
0,0258	- 0,1725	0,0269	-0,1498	0,15
0,3706	-1,1066	0,3771	-1,0484	0,05
0,7311	-0,9447	0,7267	-0,9252	0,02
0,8859	-0,5380	0,8851	-0,5433	0,01
0,9253	-0,3801	0,9378	-0,3205	0,18

III.2.4. Résultats et discussion

L'ensemble des résultats expérimentaux pour les systèmes étudiés est présenté en annexe A.II. Nous donnons dans ce qui suit les principaux résultats obtenus et les commentaires correspondants.

Système {Eau + AAc}

Une série de mesures a été effectuée pour le binaire clé {Eau + AAc}. Les figures II.22 et II.23 regroupent les points mesurés dans ce travail ainsi que ceux publiés dans la littérature [48-49]. Les volumes molaires d'excès calculés sont négatifs sur toute la gamme de composition indiquant de très fortes interactions entre l'eau et l'acide acrylique et une contraction du volume. En outre, la valeur absolue du volume molaire d'excès pour le binaire {Eau + AAc} augmente avec la température. Les courbes du volume d'excès en fonction de la composition d'eau sont symétriques. Pour les trois températures, nous observons un extremum à une composition molaire en eau de 0.5. Les paramètres du modèle de R-K listés dans le tableau II.19 permettent une bonne représentation des volumes molaires d'excès du binaire {Eau + AAc}.



Figures II.22. Volumes molaires d'excès du système {Eau(1) + AAc(2)} à 298.15 K(a) et 313.15 K(b). (Points expérimentaux : * [ce travail], ■ [48], ▲ [49] et Modèle R-K : ligne continue).

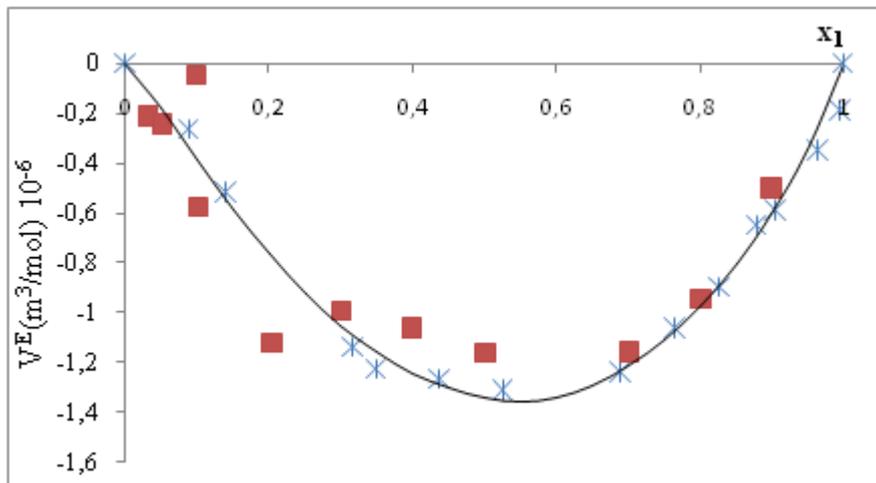


Figure II.23. Volume molaire d'excès du système {Eau(1) + AAc(2)} et à 323.15 K. (Points expérimentaux : * [ce travail], ■ [48] et Modèle R-K : ligne continue).

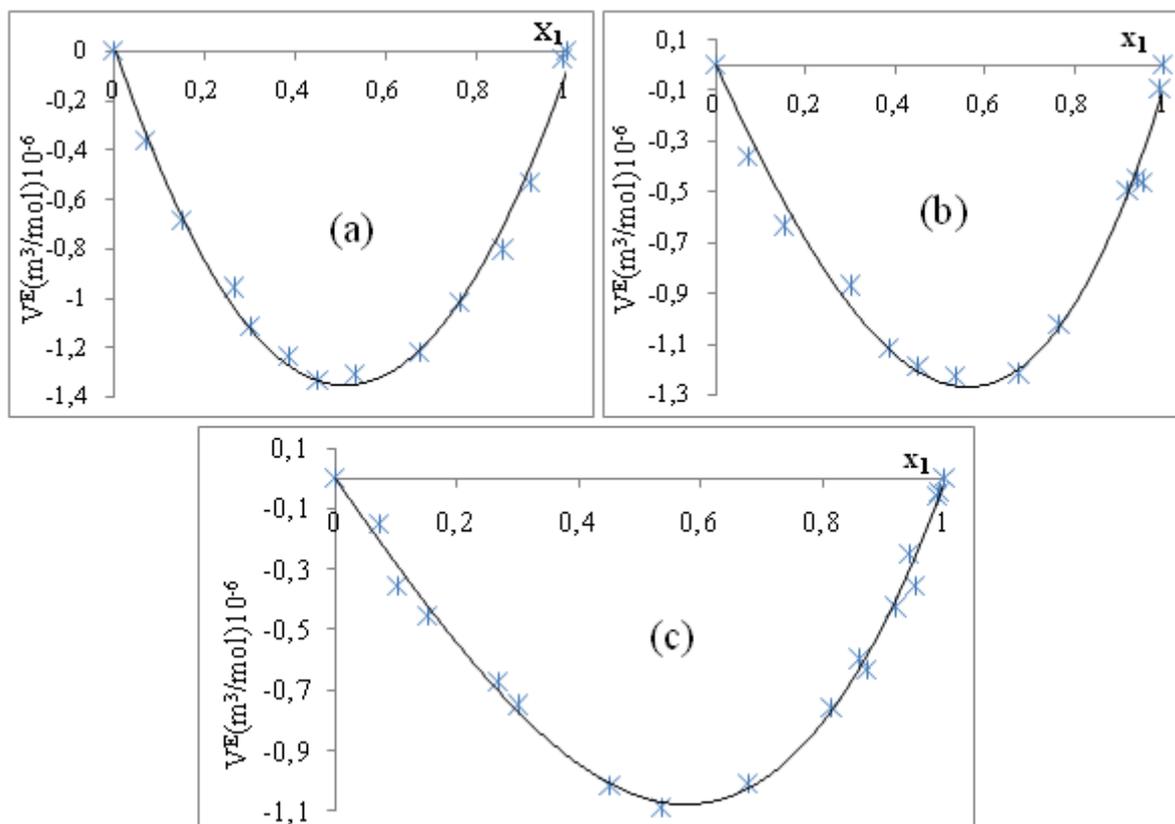
Tableau II.19. Valeurs des paramètres du polynôme R-K [45] pour les systèmes {Eau + AAc} et 298.15 K.

T (K)	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	σ%
298,15	-4,4275	0,2763	-1,134	0,4761	0	0	2,127
313,15	-4,897	-0,349	-0,013	-0,198	0	0	2,410
323,15	-5,375	-1,062	-0,139	0,896	-0,076	-2,495	6,795

Système binaire {Eau + AA}

Le système binaire {Eau + AA} est un binaire clé dans le procédé de purification d'acide acrylique. Les données relatives aux grandeurs d'excès correspondantes sont inexistantes dans la littérature. Les figures II.24 (a, b et c) représentent les valeurs expérimentales du volume d'excès (V^E) en fonction de la composition d'eau (x_1). La variation du volume

d'excès en fonction de la composition d'eau n'est pas symétrique. Pour les trois températures, nous observons un extremum à une composition en eau de 0.6. L'allure de la courbe est semblable à celle du binaire {Eau + AAc}. La valeur absolue du volume molaire d'excès pour le binaire {Eau + AA} diminue avec la température. Le modèle de R-K à six paramètres permet une bonne représentation du volume d'excès du système binaire {Eau + AA}. Le tableau II.20 liste l'ensemble des valeurs des paramètres du modèle de (R-K).



Figures II.24. Volume molaire d'excès du système binaire {Eau(1) + AA (2)} respectivement à 298,15K (a); 313,15K (b) et 323.15 K(c). (Points expérimentaux : * [ce travail] et Modèle R-K: ligne continue).

Tableau II.20. Valeurs des paramètres du polynôme R-K [45] pour le binaire {Eau + AA}.

T(K)	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	σ%
298.15	-5,409	-0,442	0,286	1,731	-0,969	-3,132	8,391
313.15	-5,265	0,779	-0,513	-0,731	3,136	3,232	12,648
323.15	-4,505	-2,099	0,051	-0,31	-4,181	-3,52	30,564

IV. Conclusion

Ce chapitre constitue une base de données expérimentale relative aux systèmes étudiés. En effet, nous avons déterminé les données d'équilibre liquide-liquide pour quatre mélanges

ternaires {Eau + AA + Solvant} à une température constante de 298,15 K et à la pression atmosphérique afin de comparer ces différents solvants. Les résultats expérimentaux obtenus sont corrélés en utilisant les deux modèles de coefficients d'activité NRTL et UNIQUAC : les résultats obtenus sont satisfaisants.

Nous avons évalué également, les mesures publiées des équilibres liquide-vapeur, en particulier, ceux qui contiennent de l'acide acrylique tels que les mélanges {Eau + AA}, {AA + AAc} et examiné les données relatives au mélange {AP + AAc}. Des paramètres d'interactions binaires des deux modèles de coefficients d'activité (NRTL-HOC) et (UNIQUAC-HOC) sont obtenus en faisant l'ajustement uniquement sur des données expérimentales.

Ainsi, nous avons contribué à l'établissement et à l'enrichissement d'une base de données expérimentale relative aux grandeurs d'excès (enthalpie d'excès et volume d'excès) et des diagrammes d'équilibres entre phases pour les systèmes contenant de l'acide acrylique. Ces données expérimentales seront d'une grande utilité pour l'étude des modèles thermodynamiques, présentée dans le chapitre III.

IV. Nomenclature

Symboles latins

a,b et c :	Paramètres d'interactions binaires
a :	Activité
f :	Fugacité
h :	Enthalpie molaire (J/mol)
P :	Pression (Pa)
R :	Constante des gaz parfaits (J/mol.K)
T :	Température (K)
V :	Volume molaire (m ³ /mol)
w :	Fraction massique liquide
x :	Fraction molaire en phase liquide
y :	Fraction molaire en phase vapeur

Symboles grecs

Δ :	Différence/écart
γ :	Coefficient d'activité
ϕ :	Coefficient de fugacité
η :	Paramètre d'association de Hayden et O'connell
ρ :	Densité molaire (kg/m ³)
σ :	Déviatoin standard

Abréviations

AA :	Acide acrylique
AAc :	Acide acétique
AP :	Acide propanoïque
ELV :	Equilibre Liquide-Vapeur
ELL :	Equilibre Liquide-liquide
HOC :	Hayden et O'connell
NRTL :	Non-RandomTwo Liquid Model
MIBK :	4-Méthyl-2-pentanone
UNIQUAC :	Universal Quasi-Chemical Approach

Exposants

E :	Excès
gaz :	Phase gaz
liq :	Phase liquide
sat :	Saturation
vap :	Phase vapeur

Indices

c :	Critique
i :	Constituant
H :	Hand
mix :	Mélange
OT :	Othmer-Tobias

V. Références Bibliographiques

- [1] Linek, J.; Hlavaty, K.; Wichterle, I. Liquid-liquid equilibriums in the ternary acrylic acid-extraction solvent-water systems. *Collect. Czech.Chem. Commun.* **1973**, 38, 1840–1845.
- [2] Chubarov, G. A.; Danov, S. M.; Logutov, V. I.; Obmelyukhina, T.N. Liquid-liquid equilibrium in ternary systems formed during acrylic acid extraction from aqueous solutions by aliphatic carboxylic acids or their methyl esters. *Zh. Prikl. Khim.* **1984**, 57, 1805–1808.
- [3] Batistell, M. C.; Alves, T. C.; Guadagnini, T. R.; de Oliveira, L. H.; Aznar, M. (Liquid + liquid) equilibria in {water + acrylic acid + (1-butanol, or 2-butanol, or 1-pentanol)} systems at $T = 293.2$ K, $T = 303.2$ K, and $T = 313.2$ K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn.*, **2011**, 43, 1381–1388.
- [4] Pinto, G. M. F.; Machado, A. B.; Ardila, Y. C.; Aznar, M.; Wolf-Maciel, M. R. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water +Acrylic Acid + 4-Methyl-2-pentanone at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, **2008**, 53, 659–662.
- [5] Zumdahl, Chimie générale, 2e édition, éd. de Boeck, **1998**, 270.
- [6] Renon,H.; Prausnitz, J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE J.*, **1968**, 14, 135–144.
- [7] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, **1975**, 21 (1), 116–128.
- [8] Treybal R. Mass transfer operations - Singapore : Mac Graw Hill Book Company, **1981**.
- [9] <http://www.anton-paar.com>
- [10] Van Der Waals, J.D. "The equation of state for gases and liquids". *Nobel Lectures in Physics: 254–265* , **1910**.
- [11] Hand, D. B. Dimeric Distribution. *J. Phys. Chem.* **1930**, 34, 1961–2000.
- [12] Othmer, D. F.; Tobias, P. E. Liquid-Liquid Extraction Data, The Line Correlation. *Ind. Eng. Chem.* **1942**, 34, 693–696.
- [13] Rogalski M et Malanowski S Ebullimeters modified for the accurate determination of vapor liquid equilibrium, *Fluid Phase Equilibr.* **1980**. 5, 97–112.
- [14] Swietoslowski W., Ebullimetric Measurements., *New York : Reinhold*, **1945**.
- [15] www.pignat.com
- [16] Wilhoit, R.C.; Zwolinski. B.J. Physical and Thermodynamic properties of Aliphatic Alcohols. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2 Suppl. No. 1, **1973**.
- [17] Stabnikov, V. N.; Protsyuk, T. B.; Yushchenko, N. M. Liquid-vapor equilibriums of the ethanol-water system at various pressures, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Pishch. Tekhnol.* **1972**, 3, 149-151.
- [18] Olson, J. D.; Morrison, R. E.; Wilson, L. C. Thermodynamics of Hydrogen-Bonding Mixtures. 5.GE. HE. and TSE and Zeotropy of Water + Acrylic acid, *Ind. & Eng. Chem. Research.*, **2008**, 47. 5127–5131.

- [19] Frolov, A. F.; Loginova, M. A., Liquid-vapor equilibrium in the system acrylic acid-water, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1967**, 41, 1121.
- [20] Chubarov, G. A.; Danov, S. M.; Brovkina, G. V., Liquid-vapor equilibrium in butyl alcohol-acrylic acid, propyl alcohol-acrylic acid, water-acrylic acid, and acetic acid-acrylic acid systems, *Zh. Prikl. Khim.*, **1976**, 49 (6), 1413-1415.
- [21] Cigna R et Sebastiani E Liquid-vapor equilibrium of the wateracrylic acid system at low pressure, *Ann. Chim. (Rome)*, **1964**, 54, 1038.
- [22] Linek J et Wichterle I Liquid-Vapor Equilibrium LX. The System Acetic Acid - Acrylic Acid at 200 Torr, *collect. cz. chem. Commun.*, **1973**, 38(7), 1853-1857.
- [23] Trybula, S.; Bandrowski, J., Liquid-vapor equilibrium in water-acrylic acid system at 50 mm Hg, *Inz. Chem.*, **1974**, 4, 351-359.
- [24] Serafimov, L.A.; Kushner, T.M.; Lvov, S.V, Liquid-Vapor Equilibrium in the Acetic Acid - Propionic Acid System at Atmospheric Pressure, *Russ. J. Phys. Chem.* **1962**, 36. 992-993.
- [25] Malijevska, I.; Sysova, M.; Vlckova, D., Vapor-Liquid Equilibrium in Strongly Associated Systems. The Systems Acetic Acid - Propionic Acid and Acetic Acid - Trifluoroacetic Acid, *Collect. Czech. Chem. Commun*, **1986**, 51, 194-205.
- [26] Tamir, A.; Wisniak J.; Vapor-Liquid Equilibria in Associating Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **1975**, 30, 335-342.
- [27] Yuan, Q. ; Chang, Y.C.; Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Acetic - Propionic Acid, Propionic - Butyric Acid and Acetic - Butyric Acid and Liquid Liquid Equilibria for Ternary Systems of Acids - Ethyl Acetate - Water, *Ranliao Huaxue Xuebao*, **1959**, 4(2), 164-172.
- [28] Mikhailova, O.K.; Markuzin, N.P. Study of liquid-associated vapor equilibrium in the formic acid-acetic acid-propionic acid system at 40 °C , *Zh. Obshch. Khim.*, **1983**, 53, 713.
- [29] Miyamoto, S.; Nakamura, S.; Iwai, Y.; Arai, Y., Measurement of Isotherm Vapor-Liquid Equilibria for Monocarboxylic Acid + Monocarboxylic Acid Binary Systems with a Flow-Type Apparatus, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46(2), 405-409.
- [30] Tamir A. Heats of Vaporization and Vapor-Liquid Equilibria in Associated Solutions Containing Formic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid and Carbon Tetrachloride, *Fluid Phase Equilib.*, **1983**, 10.
- [31] Hayden. J. G., O'Connell. J. P., Generalized method for predicting second virial coefficients., *Ind Eng Chem Process Des Dev.* **1975**, 14, 209.
- [32] Physical chemistry, P.W. Atkins, *Oxford University Press*, **1978**.
- [33] Vilcu, R.; Lucinescu, E.; Enthalpies of mixing of the carboxylic acid-water systems, *Revue Roumaine de Chimie*, **1974**, 19, 791-799.
- [34] Vilcu, R.; Lucinescu, E. Excess thermodynamic functions in aqueous solutions of acetic acid , *Buletinul Institutului Politehnic din Iasi* , **1970** , 16.29-39.
- [35] Steimnetz, P., thesis, Wuppertal, **1972**.
- [36] Sabinin, V. E.; Belousov, V. P. ; Morachevskii, A. G. Heat of miscibility and heat of evaporation in an acetic acid-water system, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. T.*, **1966** , 9, 889-91.

- [37] **Khurma J. R. et Fenby D. V.** Calorimetric study of deuterium isotope effects in water-acetic acid systems, *Australian J. Chem*, **1980**, 33, 2349-55.
- [38] **Haase R, Jansen H.J et Winter B** Enthalpies of mixing of binary liquid mixtures of acids, *Z. Naturforsch. Sec. A.* **1983**, 38, 1400-1401.
- [39] **Faucon M.A** *Ann. Chim. phys. Ser.*, **1910**, 719, 70.
- [40] **Campbell A. N. et Gieskes J. M. T.M.z** Heats of mixing and heat capacities in the system: acetic acid-chloroform-water at 25°, *Canadian J. Chem.*, **1965**, 43(5), 1004-11.
- [41] **Starodubtsev A.M. [et al.]** enthalpy of mixing of propionic acids with water and cyclohexane at 298.15 K, *Zh. Prikl.khim.*, **1993**, 66, 2811-2813.
- [42] **Gallego A. A.** Excess Enthalpies of binary mixtures of monocarboxylic acids *An.Quim.Ser.A.* **1986**, 82, 241-244.
- [43] **Calvet E. et Prat H.** Microcalorimétrie, Paris : Masson et Cie, **1956**.
- [44] www.setaram.com/C80.
- [45] **Redlich, O.; Kister, A.T.;** *Ind. Eng. Chem.* 40, **1948**, 345–348.
- [46] **Maham Y., Boivineau M. et Mather A. E.** Density and excess molar volumes of aqueous solutions of morpholine and methylmorpholine at temperatures from 298.15 K to 353.15 K, *J. Chem. Thermod.*, **2001**, 12, 33, 1725-1734.
- [47] **A. Estrada-Baltazar, A. De Leon-Rodriguez, K. R. Hall, M. Ramos-Estrada and Gustavo A. Iglesias-Silva** “Experimental Densities and Excess Volumes for Binary Mixtures Containing Propionic Acid, Acetone, and Water from 283.15 K to 323.15 K at Atmospheric Pressure” *J. Chem. Eng. Data.*, **2003**, 48, 1425-1431.
- [48] **Haar, L., Gallagher, J.S., Kell, G.S.**, NBS/NRC Steam Tables. Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units. **1984**, *Hemisphere Publishing Corporation*, Washington.
- [49] **Timmermans, J.**, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Substances, Vol II, *Elsevier, New York* (**1965**); Supplement to Vol I published in 1950.

Chapitre III

Modélisation thermodynamique

La qualité des résultats de simulation d'un procédé est fortement liée au choix du (des), modèle(s) thermodynamique(s) utilisé(s) pour la prédiction et le calcul des propriétés thermodynamiques des constituants présents dans le procédé étudié.

Les domaines d'application de ces modèles thermodynamiques sont généralement limités à cause de plusieurs contraintes telles que la présence de phénomènes liés aux propriétés physico-chimiques des constituants et de leurs mélanges souvent complexes (azéotropes, dimérisation,...), des conditions opératoires (températures et pressions très faibles ou trop élevées), de la présence des impuretés dans les composés étudiés, etc).

L'objectif de cette partie de travail est de déterminer des nouvelles valeurs pour les paramètres d'interactions binaires et de les utiliser dans certains modèles thermodynamiques existants afin d'améliorer leurs performances dans la prédiction et le calcul des propriétés thermodynamiques, et plus particulièrement les grandeurs de mélanges et des équilibres entre phases des mélanges contenant des acides carboxyliques.

Pour la détermination des nouvelles valeurs des paramètres relatifs aux systèmes étudiés sous formes de corps purs et de mélanges, nous avons effectué une série de mesures expérimentales des propriétés non disponibles dans la littérature, à savoir : le volume d'excès, l'enthalpie d'excès et des données d'équilibre entre phases (x-y à P et T donnés).

A partir de ces résultats présentés dans le chapitre II, nous avons calculé les valeurs des paramètres qui sont introduits dans les modèles thermodynamiques choisis : les équations d'état PC-SAFT [1-2] et le modèle thermodynamique UNIQUAC [3] associée à la corrélation de Hayden et O'Connell [4]. Des calculs comparatifs sont effectués pour tester la validité de ces équations ainsi ajustées.

I. Etude comparative des modèles thermodynamiques appliqués aux mélanges contenant des acides carboxyliques

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une étude comparative des équilibres liquide-vapeur de divers systèmes binaires contenant de l'acide acrylique et/ou divers sous-produits majeurs obtenus lors de sa synthèse tels que l'eau, l'acide acétique (AAc) et l'acide propanoïque (AP). Au niveau fondamental, ces systèmes présentent également une difficulté particulière à cause de l'existence des phénomènes de dimérisation et d'association qui éloignent sensiblement la phase vapeur du modèle du gaz parfait même sous des pressions modérées.

I.1. Modèles thermodynamiques sélectionnés

Les modèles retenus dans notre travail, sont classés généralement suivant deux approches :

- l'approche symétrique (ϕ - ϕ),
- l'approche dissymétrique (γ - ϕ).

I.1.1. L'approche symétrique (ϕ - ϕ)

Rappelons que dans cette approche, le même modèle thermodynamique représente à la fois la phase liquide et la phase vapeur, en prenant comme référence le gaz parfait pur. La relation d'équilibre liquide-vapeur s'écrit sous la forme :

$$x_i \phi_i^{liq} = y_i \phi_i^{vap} \quad \text{[III.1]}$$

Avec :

- (x_i) et (y_i) sont respectivement les fractions molaires du constituant (i) en phases liquide et vapeur.
- (ϕ_i^{liq}), (ϕ_i^{vap}) sont les coefficients de fugacité du constituant (i) calculés avec la même équation d'état utilisée simultanément en phases liquide et vapeur.

Notons que cette approche est plutôt réservée aux fluides à hautes pressions. Cependant, il peut être intéressant de l'utiliser sous basses pressions. En effet, de nombreuses équations d'état contiennent un terme modélisant les associations moléculaires, par exemple l'équation d'état SAFT [5-6] qui a été appliquée à des systèmes contenant des molécules polaires telle que l'acide acétique [1-2]. Par contre, l'implantation de ces modèles dans les simulateurs de procédés commerciaux (Aspen PlusTM, Prosim, ProII...) est encore en phase de développement. Aussi avons-nous préféré utiliser l'équation d'état cubique de Peng-Robinson [7], plus répandue, même si elle n'est pas vraiment indiquée dans le cas des composés associés. Cette équation nécessite l'ajustement des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}), censés représenter les interactions entre les constituants (i) et (j) d'un binaire, sur des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur. Le paramètre (k_{ij}) est exprimé sous la forme :

$$k_{ij} = A + B/T \quad \text{[III.2]}$$

où (A) et (B) sont des coefficients ajustés pour chaque mélange binaire étudié.

I.1.2. L'approche dissymétrique (γ - ϕ)

Il est à noter que cette approche classique appliquée pour les pressions modérées consiste à choisir une équation d'état pour la phase gaz et un modèle d'activité pour la phase liquide. Dans notre cas, la relation d'équilibre entre phases s'écrit :

$$y_i P \phi_i^{vap}(T, P, y) = x_i \gamma(T, P, x) P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left[\int_{P_i^{sat}}^P \frac{v_i^{liq}}{RT} dP\right] \quad [\text{III.3}]$$

Dans laquelle :

- (ϕ^{vap}_i) est le coefficient de fugacité en phase vapeur du constituant (i).
- (γ_i) est le coefficient de d'activité du constituant (i) en phase liquide.
- (P^{sat}_i) est la pression de vapeur saturante du constituant (i).
- (ϕ^{sat}_i) est le coefficient de fugacité du constituant (i) à la pression de vapeur saturante.

Le calcul des coefficients de fugacité (ϕ_i), lié aux phénomènes d'association en phase vapeur, est basé essentiellement sur la théorie chimique (voir chapitre I). Cette dernière rappelle le, met en évidence le phénomène de dimérisation et/ou d'association en phase vapeur, notamment dans le cas des acides carboxyliques :



Les coefficients de fugacité des espèces apparentes (eau, acides...) sont calculés à partir des coefficients de fugacité des espèces vraies (monomères, dimères) en considérant la constante d'équilibre de dimérisation (travaux de Abbott et Van Ness [8]). Les méthodes les plus répandues, sont proposées par Hayden et O'Connell [4] et Nothnagel [9] permettant de calculer les coefficients de fugacité des espèces apparentes en phase vapeur notamment dans les applications complexes. La non idéalité en phase liquide à été évaluée à l'aide de trois modèles de coefficient d'activité, à savoir : UNIQUAC [3], NRTL [11] et Van Laar [10].

Une étude de sensibilité, nous a montré qu'on peut se limiter aux paramètres énergétiques d'interactions binaires obtenus par l'expression suivante :

$$\tau_{ij} = a_{ij} + b_{ij}/T \quad [\text{III.5}]$$

Les coefficients (a_{ij}), (b_{ij}) sont ajustés sur des données expérimentales d'équilibre liquide-vapeur pour chaque binaire étudié.

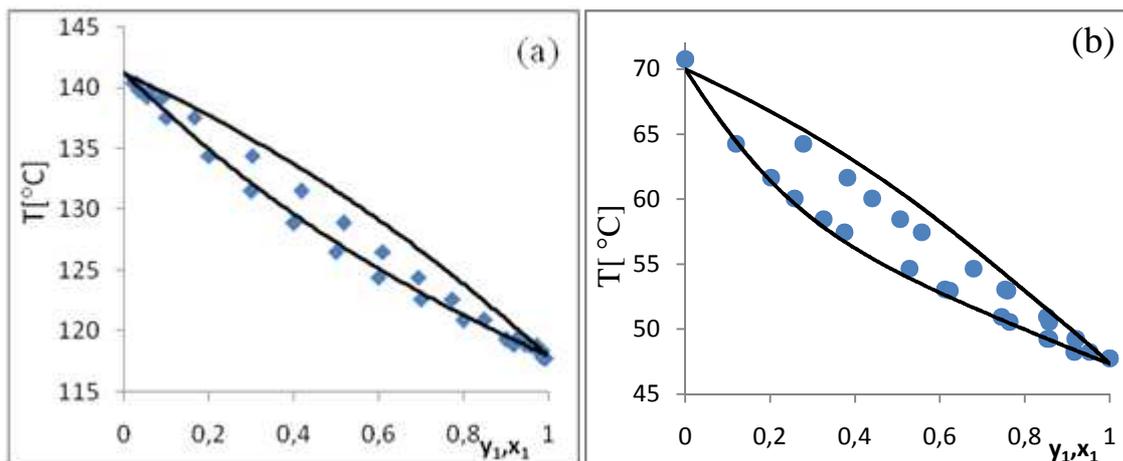
Dix modèles différents sont testés : trois modèles de coefficients d'activités associées respectivement à trois modèles de coefficients de fugacité en phase gaz : gaz parfait ($\phi_i=1$), Hayden et O'Connell (HOC) [4] et Nothnagel (NTH) [9] ainsi que l'équation de Peng-Robinson (P-R) [7] par l'intermédiaire de l'approche symétrique ($\phi-\phi$).

I.2. Résultats obtenus et discussion

Les paramètres caractéristiques des divers modèles ont été ajustés à l'aide du logiciel « Aspen Plus TM » [12] sur l'ensemble des données expérimentales des équilibres liquide-vapeur et ont été comparés avec les valeurs calculées par ce logiciel lorsque celles-ci sont disponibles. De sorte, il est possible d'améliorer la validité des paramètres déjà présents dans le logiciel et de compléter ceux qui manquaient. La « Fonction Objectif (OF) » adoptée par « Aspen Plus TM » est de type « MAXIMUM-LIKELIHOOD » [13]. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme des écarts relatifs entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. Les résultats correspondants aux 4 systèmes binaires {Eau + AP}, {AAc + AA}, {Eau + AA} et {AAc + AA} sont rapportés sur les figures III.1 à III.14. L'ensemble des paramètres obtenus pour les différents modèles est regroupé en annexe A-III.

I.2.1. Résultats du binaire {AAc + AA}

Les figures III.1 représentent le diagramme de phases du binaire {AAc + AA} à deux pressions différentes ($P = 101,325$ kPa (figure III.1.a) et ($P = 6,66$ kPa (figure III.1.b)). Ces résultats sont établis en supposant la phase vapeur régie par le modèle du gaz parfait.



Figures III.1. Diagrammes (T - x_1 - y_1) d'équilibre liquide-vapeur du binaire {AAc + AA} sous 101.325 kPa (a) et 6.67 kPa (b). (Points expérimentaux : \blacklozenge [14] et \bullet [15], Modèle UNIQUAC (a) et Van-Laar (b)).

La figure III.2 relative au diagramme de phases isobare à $P = 26,66$ kPa permet, de comparer les résultats obtenus par les 3 modèles de coefficients d'activité (UNIQUAC [3], Van-Laar [10] et NRTL [11]) en phase liquide associés à la corrélation de Nothnagel [9] en phase vapeur.

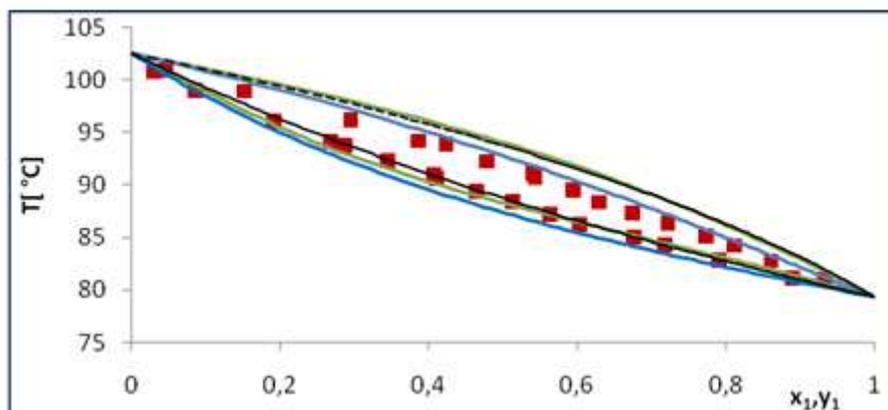
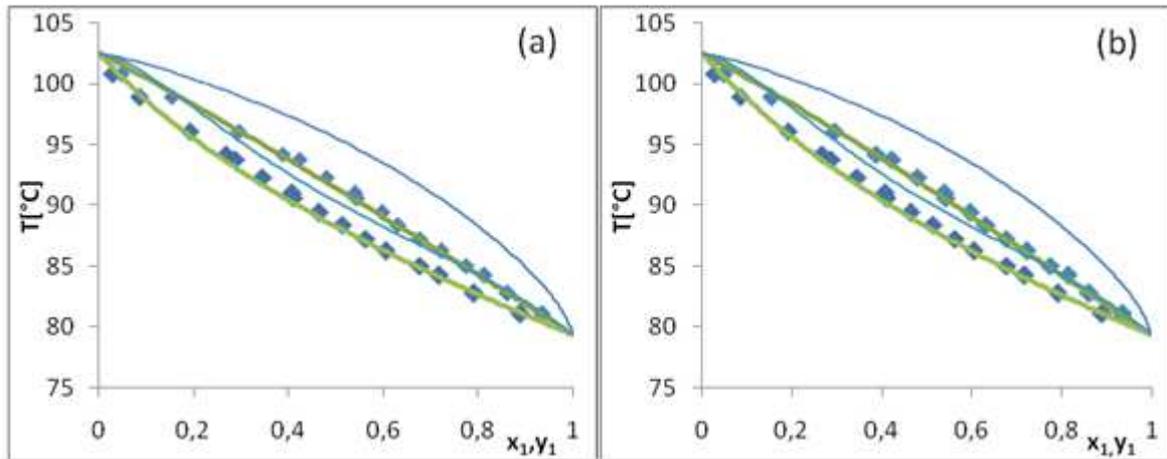


Figure III.2. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) du binaire {AAc + AA} sous $P = 26,66$ kPa. (Points expérimentaux \blacksquare [16] et Modèles du coefficient d'activité (UNIQUAC, Van-Laar (ligne discontinue), NRTL) associés à la corrélation de Nothnagel (NTH)).

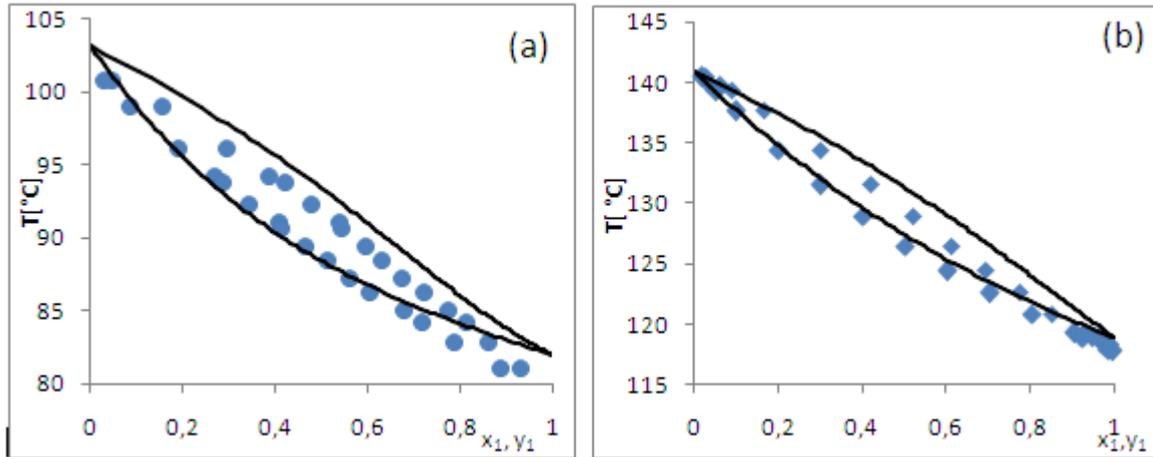
Les figures III.3 permettent de montrer que l'utilisation de la corrélation de Hayden et O'connell [4] conduit à des très bons résultats en phase vapeur, meilleurs que ceux obtenus avec la corrélation de Nothnagel [9] (figure III.2). D'autre part, on peut constater que l'utilisation des paramètres obtenus par le logiciel « Aspen PlusTM » conduit à une grande imprécision pour le calcul des courbes de rosée et de bulle : le réajustement des paramètres est donc nécessaire.



Figures III.3. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) du binaire {AAc + AA} sous 26.66 kPa. (Les points expérimentaux : \blacklozenge [16], (ligne continue) : les modèles d'activité (UNIQUAC(a), NRTL(b)) associés à la corrélation de Hayden O'Connell (HOC) et ceux fournis par Aspen Plus (ligne discontinue)).

Quelque soit le modèle utilisé en phase liquide, UNIQUAC (figure III.3.a) ou Van Laar [4] (figure III.1.b), l'écart entre la courbe d'ébullition calculée et les valeurs expérimentales est faible. En revanche, la courbe de rosée est mal représentée. Ceci nous oriente vers l'utilisation d'une autre équation d'état pour la phase vapeur afin de mieux représenter les phénomènes d'associations en phase vapeur. On peut constater que le recours à la corrélation HOC [4] permet d'améliorer la représentation de la courbe de rosée. D'autre part, le modèle UNIQUAC [3] semble fournir les meilleurs résultats.

Les figures III.4 présentent également les résultats obtenus pour le diagramme de phases en utilisant l'équation d'état cubique P-R [7] sous une pression de 26,66 kPa (figure (III.4-a) et sous la pression atmosphérique (figure (III.4-b)). On peut y constater qu'il est possible d'utiliser une équation d'état cubique P-R [7] pour représenter l'allure générale du diagramme de phases mais que l'écart observé entre les valeurs calculées et celles expérimentales est assez important (à titre d'exemple : $\Delta T = 1,02$ K et $\Delta y_1 = 0.0458$).



Figures III.4. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) du binaire {AAc + AA} sous 26.66kPa (a) et 101.325 kPa (b). (Les points expérimentaux : ● [16], ◆ [14] et Modèle P-R [7] : ligne continue).

Le problème majeur rencontré dans ce cas, est la mauvaise représentation de la température d'ébullition des corps purs obtenus par l'équation d'état cubique P-R [7]. Ceci provient principalement du choix de la fonction (α) dans le terme attractif (voir le chapitre I) qui n'est pas capable de calculer correctement les pressions de vapeur saturante des acides acrylique et acétique. Une étude préliminaire et un choix judicieux de la fonction (α) devrait permettre de régler ce problème. Notons enfin, que les valeurs des paramètres critiques de l'acide acrylique sont indispensables pour le logiciel « Aspen PlusTM » [12], qui utilise des valeurs estimées. Le tableau III.1 récapitule les écarts statistiques obtenus par l'ensemble des 10 modèles testés lors de la régression des données de la littérature (voir annexe A-III).

Tableau III.1. Résultats statistiques des régressions du binaire {AAc + AA} avec les différents modèles d'activité et pour l'équation d'état de P-R [7].

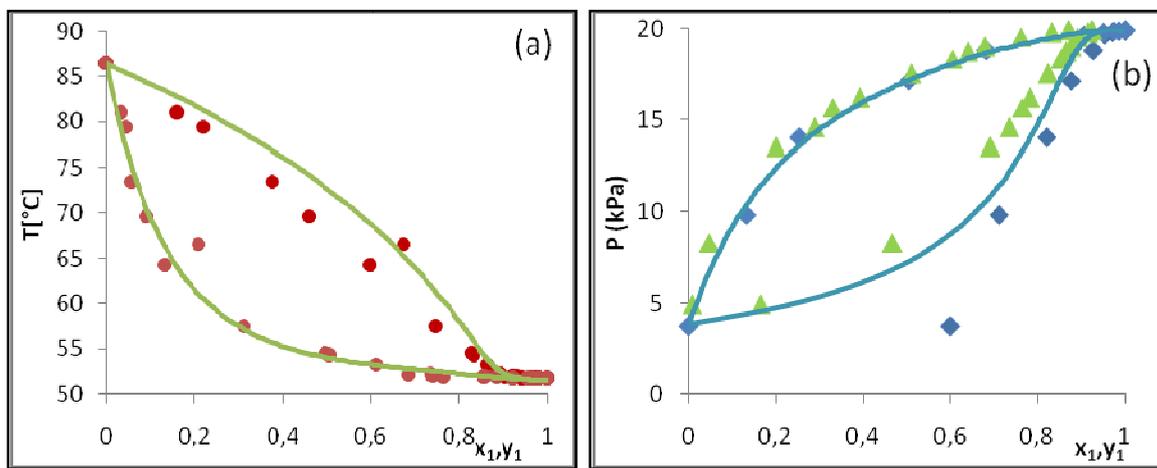
Modèle thermodynamique [Réf.]	OF	ΔT (K)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx_1	Δy_1
P-R [7]	0,2280	1,0234	0,0157	0,0024	0,0003	0,0458
UNIQUAC [3]-HOC [4]	0,0697	0,4318	0,0056	0,0011	0,0001	0,0086
UNIQUAC [3]	0,2452	0,5555	0,0067	0,0015	0,0005	0,0490
UNIQUAC [3]-NTH [9]	0,2452	0,5555	0,0067	0,0015	0,0005	0,0490
NRTL [11]	0,2397	0,5355	0,0063	0,0015	0,0005	0,0501
NRTL [11]-NTH [9]	0,2652	0,5563	0,0069	0,0014	0,0004	0,0588
NRTL [11]-HOC [4]	0,2280	0,4335	0,0572	0,0024	0,0003	0,0458
Van Laar [10]	0,2358	0,6787	0,0074	0,0019	0,0005	0,0497
Van laar [10]-NTH [9]	0,2573	0,5465	0,0068	0,0014	0,0004	0,0564
Van laar [10]-HOC [4]	0,2871	0,5493	0,0262	0,0046	0,0002	0,0469

L'analyse des résultats confirme les tendances observées précédemment, à savoir :

- L'association à une équation d'état à un modèle d'activité conduit toujours à des meilleurs résultats, en particulier pour la représentation de la phase vapeur.
- Le modèle UNIQUAC [3] associé à l'expression d'Hayden et O'Connell [4] conduit à des résultats globalement plus satisfaisants.
- Les résultats obtenus en utilisant l'équation d'état P-R [7], sont les moins bons. En effet, ce modèle est incapable de calculer correctement les températures de bulle des corps purs.

I.2.2. Résultats du binaire {Eau + AP}

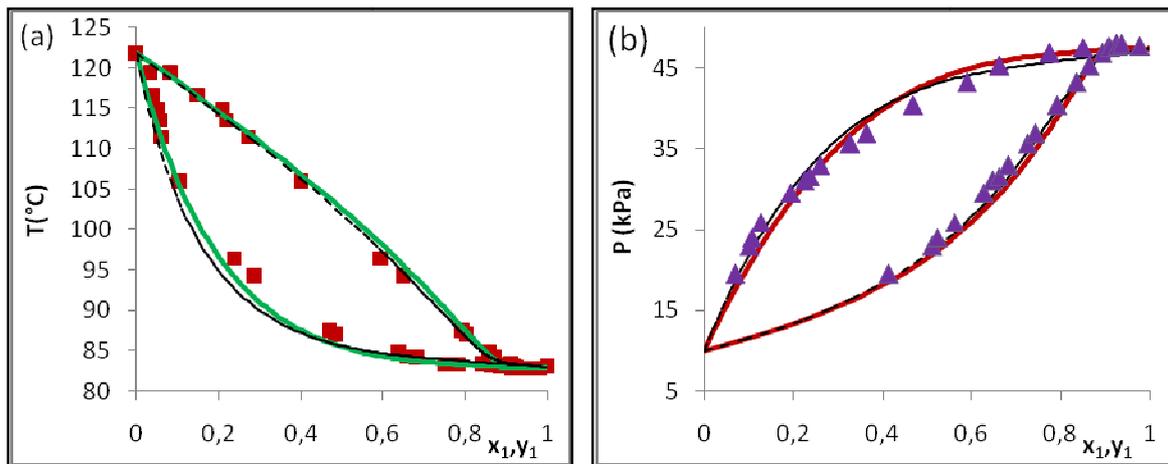
Le mélange binaire {Eau + AP} n'est pas fortement associé. Quelque soit le modèle de coefficient d'activité utilisé (NRTL, UNIQUAC et Van-Laar), une valeur est choisie pour le paramètre d'association croisée (η_{12}) de la corrélation de Hayden et O'connell [4] égale à 2.5. Les figures III.5 correspondantes aux diagrammes de phases sous l'isobare $P = 13.33$ kPa (figure III.5.a) et à l'isotherme $T = 333,15$ K (figure III.5.b), permettant de comparer les résultats obtenus par les modèles de coefficient d'activité (Van-Laar [10] et NRTL [11]) en phase liquide et le modèle du gaz parfait en phase vapeur.



Figures III.5. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AP} sous 13.33kPa (a) et $T=333,15$ K (b). (Points expérimentaux : ● [17] ▲ [18] ◆ [19], Modèle NRTL (a) et Van-Laar (b): ligne continue).

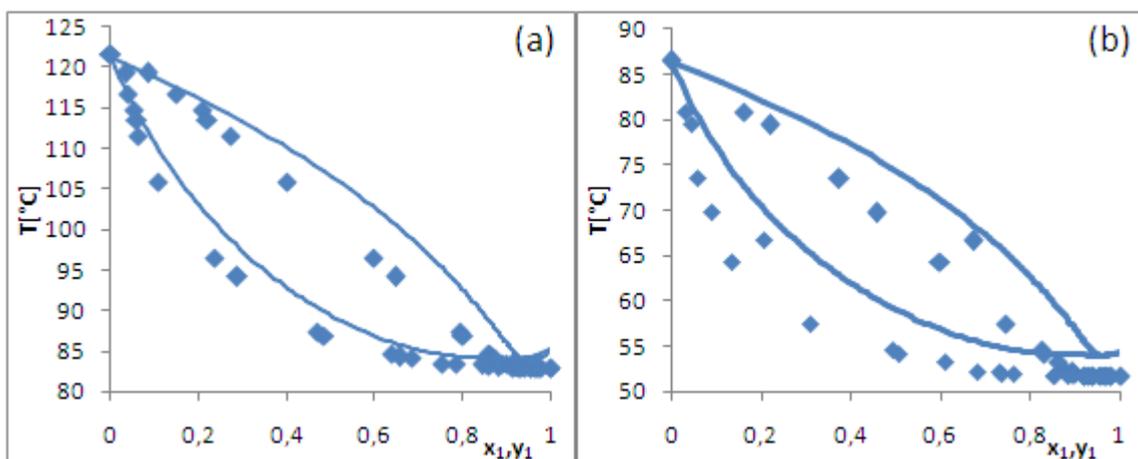
On peut y constater que la courbe de bulle est bien représentée par les modèles d'activité étudiés. Par contre, la phase vapeur n'est pas bien représentée par le modèle du gaz parfait comme dans le cas du binaire précédent {AA + AAc}.

Les diagrammes de phases isobare sous $P = 53.33 \text{ kPa}$ et isotherme à $T = 353,15 \text{ K}$ sont rapportés dans les figures III.6. L'utilisation du modèle UNIQUAC [3] en phase liquide et de la corrélation de Hayden et O'connell [4] en phase vapeur permet d'obtenir à la fois une très bonne représentation des courbes de rosée et de bulle. Nous constatons également que l'utilisation des paramètres préconisés par « Aspen PlusTM » conduit également à des bons résultats. Ainsi pour le binaire {Eau + AP}, le ré-ajustement des paramètres n'est pas forcément nécessaire.



Figures III.6. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) du binaire {Eau + AP} sous 53.33kPa (a) et $T = 353.15 \text{ K}$ (b). (Points expérimentaux : \blacklozenge [17], \blacktriangle [18] et Modèle UNIQUAC-HOC: ligne continue).

Les figures III.7 présentent les résultats obtenus en utilisant l'équation d'état de P-R [7] pour le diagramme de phases sous une pression $P = 53.33 \text{ kPa}$ (figure (III.7.a) et sous la pression atmosphérique (figure (III.7.b)).



Figures III.7. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (TP - x_1 - y_1) du binaire {Eau + AP} sous 53.33kPa (a) et 13.33kPa (b), (Les points expérimentaux \blacklozenge [17] et Equation d'état PR : ligne continue).

De même que dans le cas précédant, l'équation d'état P-R [7] permet de représenter seulement de manière qualitative les diagrammes de phases. Son utilisation conduit à l'apparition d'un azéotrope qui n'existe pas réellement. Le calcul des températures d'ébullition et des pressions de vapeur saturante des corps purs peut être amélioré par un choix plus judicieux de la fonction (α). L'ensemble des écarts obtenus par les 10 modèles testés lors de la régression sont récapitulés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Résultats statistiques des régressions du système {Eau + AP} avec les différents modèles d'activité et pour l'équation d'état de PR [7].

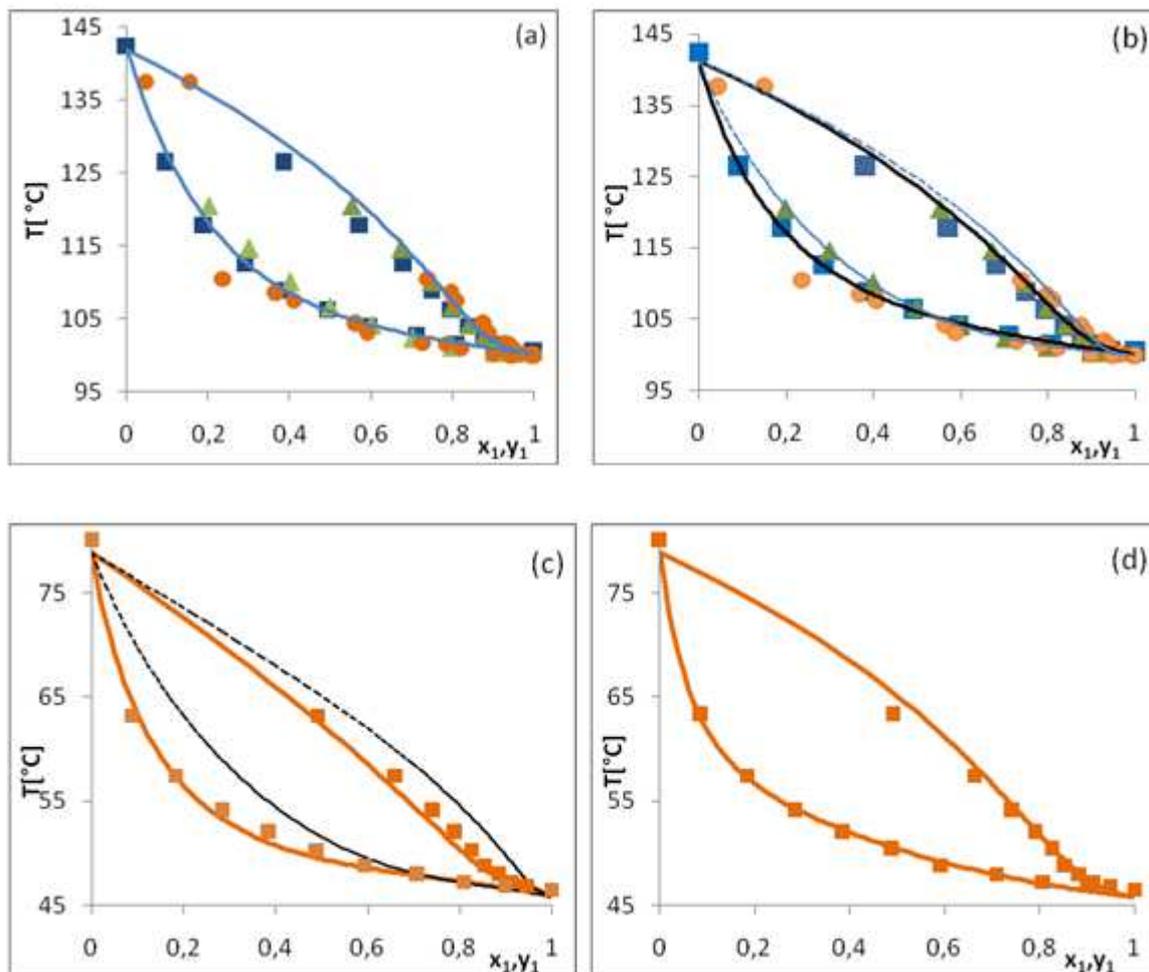
Modèle thermodynamique [Réf]	OF	$\Delta T(K)$	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx_1	Δy_1
NRTL [11]	0,2096	0,8890	0,0096	0,0027	0,0003	0,0273
NRTL [11]-HOC [4]	0,1775	0,9694	0,0109	0,0028	0,0003	0,0201
NRTL [11]-NTH [9]	0,2420	13,1137	0,0926	0,0027	0,0003	0,0191
UNIQUAC [3]	0,2089	0,8605	0,0093	0,0026	0,0003	0,0271
UNIQUAC [3]-HOC [4]	0,1706	0,9222	0,0102	0,0027	0,0003	0,0189
UNIQUAC [3]-NTH [9]	0,1632	0,8791	0,0096	0,0026	0,0002	0,0178
VAN Laar [10]	0,2086	0,8995	0,0097	0,0027	0,0002	0,0271
Van Laar [10]-HOC [4]	0,1439	0,7900	0,0083	0,0024	0,0002	0,0149
Van Laar [10]-NTH [9]	0,1476	0,7981	0,0084	0,0024	0,0002	0,0155
P-R [7]	0,4054	3,1285	0,0429	0,0076	0,0006	0,0309

L'examen du tableau III.2, nous permet de faire les remarques suivantes:

- Pour la représentation de la phase vapeur à l'aide du modèle du gaz parfait, les écarts des fractions molaires (Δy_1) sont considérables (environ : 0,0271 et 0,0273).
- Le modèle Van-laar [10] associé à l'expression d'Hayden et O'Connell [4] conduit à des résultats globalement plus satisfaisants.
- L'équation d'état de P-R [7] n'est pas capable de calculer les équilibres liquide-vapeur pour le binaire {Eau + AP}, étant donné que les écarts enregistrés sont les plus importants ($OF = 0,4054$, $\Delta y_1 = 0,0309$, $\Delta x_1 = 0,0006$).
- Les paramètres des modèles NRTL [11] et UNIQUAC [3] associé à la corrélation d'Hayden et O'Connell [4] donnés par le logiciel « Aspen Plus TM » sont également satisfaisants.

I.2.3. Résultats pour le binaire {Eau + AA}

Les figures III.8 et III.9 représentent les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur sous la pression atmosphérique et sous $P = 10$ kPa. Elles permettent de comparer les résultats obtenus par l'équation d'état cubique P-R [7] et les modèles de coefficient d'activité (NRTL [11], UNIQUAC [3] et Van-Laar [10]). Les valeurs des écarts des tests des 10 modèles utilisés sont listées dans le tableau III.3.



Figures III.8. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AA} sous la pression atmosphérique (a et b) et 10 kPa (c et d). (Points expérimentaux : ■ [20], ▲ [14] ● [21]; les valeurs calculées par les modèles Van Laar (a), NRTL(b), NRTL-HOC(c) et UNIQUAC-NTH(d) : ligne continue, les résultats obtenus en utilisant les paramètres fournis par Aspen Plus™ (VLE-IG) (b) et (VLE-HOC) (c) : ligne discontinue).

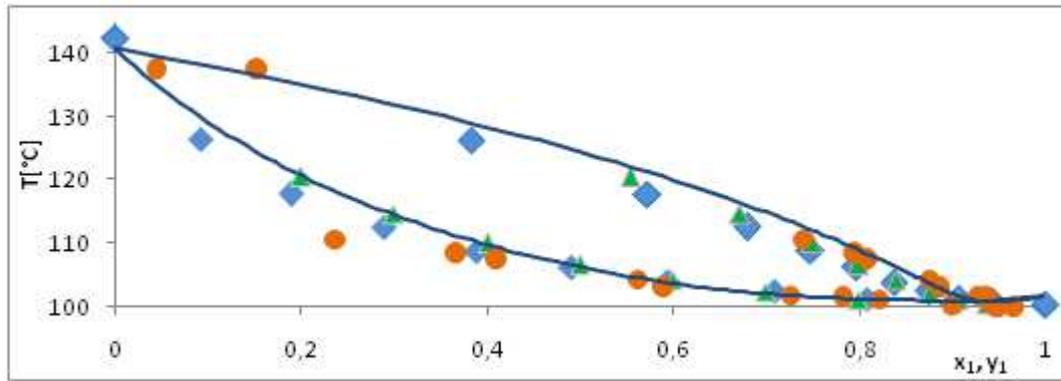


Figure III.9. Diagramme d'équilibre (T - x_1 - y_1) du mélange binaire {Eau + AA} sous 101.325 kPa. (Points expérimentaux : \blacklozenge [20] \blacktriangle [14] \bullet [21] et Equation d'état P-R [7]).

Tableau III.3. Résultats statistiques des régressions du binaire {Eau + AA} avec les différents modèles d'activité et par l'équation d'état de P-R [7].

Modèle thermodynamique [Réf.]	OF	ΔT (K)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx_1	Δy_1
NRTL [11]	0,1222	0,5694	0,0069	0,0015	0,0002	0,0190
NRTL [11]-NTH [9]	0,1135	0,5690	0,0068	0,0016	0,0002	0,0174
NRTL [11]-HOC [4]	0,1091	0,7749	0,0097	0,0021	0,0003	0,0135
UNIQUAC [3]-HOC [4]	0,0930	0,6418	0,0080	0,0017	0,0003	0,0114
UNIQUAC [3]	0,2108	1,6839	0,0199	0,0048	0,0008	0,0325
UNIQUAC [3]-NTH [9]	0,0833	0,3711	0,0040	0,0010	0,0002	0,0133
Van Laar [10]-HOC [4]	0,1103	0,7489	0,0094	0,0020	0,0004	0,0142
Van Laar [10]	0,1124	0,4977	0,0060	0,0014	0,0002	0,0179
P-R [7]	0,5727	2,2821	0,0346	0,0053	0,0007	0,0262

L'examen de ces résultats confirme les tendances observées précédemment à savoir :

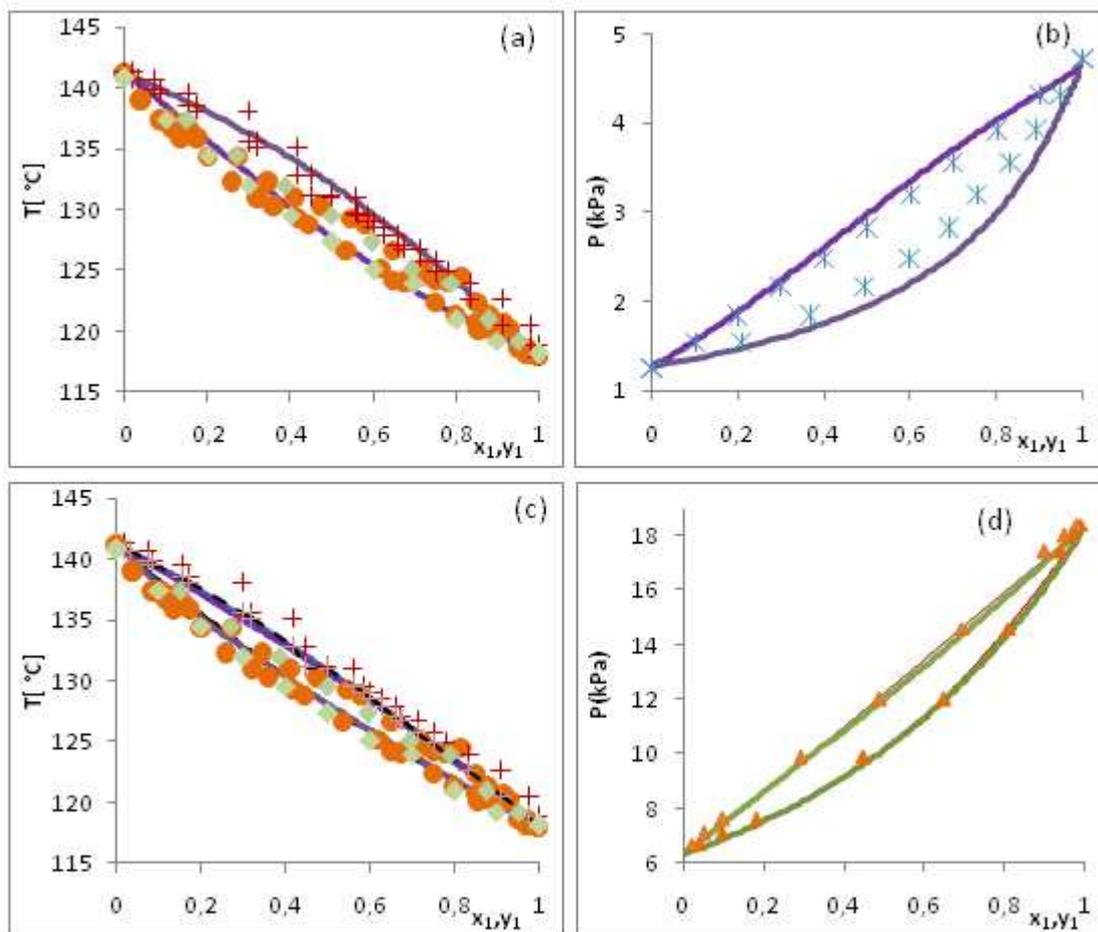
- Quelque soit le modèle d'activité utilisé, la phase liquide est parfaitement représentée par les modèles d'activité examinés (des écarts très faibles de composition en phase liquide : (Δx_1) variant de 0,0002 à 0,0008).
- L'association du modèle UNIQUAC [3] et la corrélation de Nothnagel [9] donne les résultats les plus satisfaisants pour le binaire {Eau + AA}.
- Il est à noter que les écarts les plus importants sont enregistrés lors de l'utilisation de l'équation d'état P-R [7].

I.2.4. Résultats pour le binaire {AAc + AP}

Les figures III.10 à III.12 représentent les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire {AAc + AP}. Les figures III.10-a, III.10-c et III.12-a donnent les isobares à

la pression atmosphérique. Les figures III.10-b, III.10-d, III.12-b et III.11 représentent respectivement les isothermes 343,15 K et 313,15 K.

Les déviations calculées pour les 10 modèles testés lors de la régression des données expérimentales sont regroupées dans le tableau III.4.



Figures III.10. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {AAc + AP} sous pression atmosphérique (a, c) et $T=343,15$ K (b, d). (Points expérimentaux : * [22], ● [23], ◆ [24], × [25], ▲ [26], Modèles NRTL(a,b), NRTL-HOC et UNIQUAC-HOC (c,d): ligne continue et Valeurs calculées en utilisant les paramètres fournis par Aspen (VLE-HOC)(c):ligne discontinue).

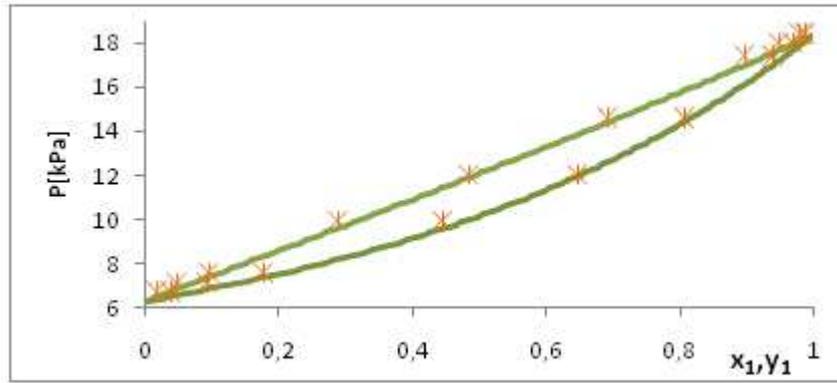
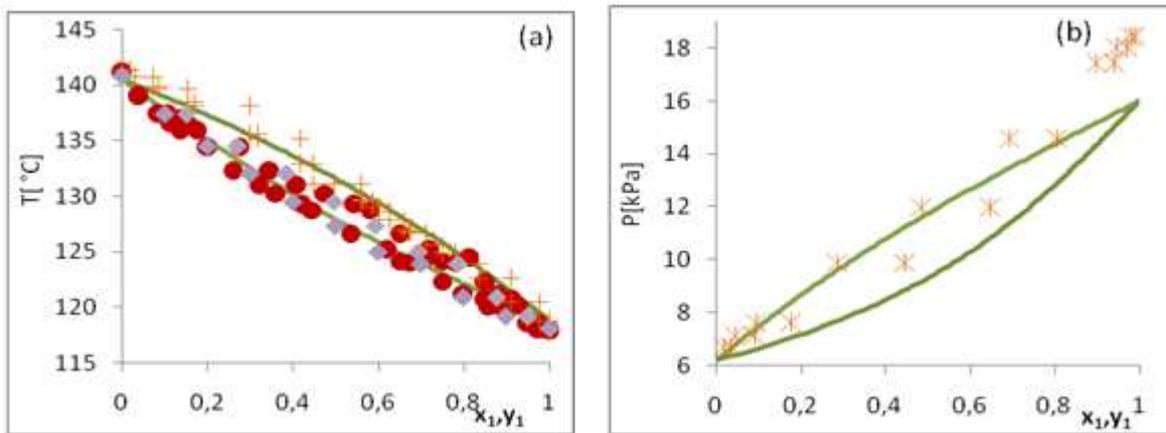


Figure III.11. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire (P-x₁-y₁) {AAc + AP} à T = 313,15 K. (Points expérimentaux : * [26] et Modèle Van laar associé à la corrélation de Hayden et O'Connell : ligne continue).



Figures III.12. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (TP-x₁-y₁) du binaire {AAc+AP} sous pression atmosphérique (a) et T=343,15 K (b). (Points expérimentaux : ● [23], ◆ [24], × [25], * [26] et Equation d'état PR : ligne continue).

Tableau III.4. Résultats des régressions du système {AAc + AP} avec les différents modèles d'activité ainsi l'équation d'état de P-R [7].

Modèle thermodynamique [Réf.]	OF	ΔT (K)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx_1	Δy_1
NRTL [11]	0,2166	0,5282	0,0035	0,0012	0,0004	0,0290
NRTL [11]-NTH [9]	0,0770	0,3869	0,0027	0,0010	0,0001	0,0108
NRTL [11]-HOC [4]	0,0761	0,4122	0,0029	0,0010	0,0001	0,0108
UNIQUAC [3]	0,2165	0,5245	0,0034	0,0012	0,0004	0,0286
UNIQUAC [3]-NTH [9]	0,2201	40,4311	0,2132	0,0010	0,0001	0,0107
UNIQUAC [3]-HOC [4]	0,0760	0,4126	0,0029	0,0010	0,0001	0,0108
Van laar [10]	0,2029	0,6532	0,0045	0,0016	0,0003	0,0259
Van laar [10]- NTH [9]	0,0790	0,3944	0,0027	0,0010	0,0001	0,0113
Van laar [10]-HOC [9]	0,0751	0,4026	0,0028	0,0010	0,0001	0,0111
P-R [7]	0,3243	12,4518	0,0677	0,0017	0,0003	0,0244

L'examen de ces résultats nous permet de faire les commentaires suivants :

- La phase vapeur n'est pas bien représentée par le modèle du gaz parfait ce qui nécessite une association avec une corrélation plus adaptée pour mieux la représenter.
- De même que dans le cas des binaires précédents, l'équation d'état P-R [7] permet uniquement de donner l'allure des diagrammes de phases. Le calcul des températures d'ébullition et des pressions de vapeur saturante des corps purs doit être amélioré pour permettre une représentation plus satisfaisante.
- Le modèle NRTL [11] associé à l'expression de Nothnagel [9] conduit aux résultats globalement les plus satisfaisants.
- Les valeurs des paramètres des modèles NRTL [11] et UNIQUAC [3] associé à la corrélation d'Hayden et O'Connell données par « Aspen Plus TM » conduisent à des représentations correctes des diagrammes d'équilibre entre phases liquide-vapeur.

En guise de conclusion, cette étude préliminaire nous a permis d'examiner certains modèles thermodynamiques utilisés pour décrire des systèmes contenant des espèces associées ou polaires (Acides carboxyliques, Eau) rencontrées dans le procédé de synthèse et de purification de l'acide acrylique. Ces résultats montrent qu'il est préférable d'utiliser le modèle de coefficient d'activité UNIQUAC [3] en phase liquide couplé avec l'équation d'état d'Hayden et O'Connell[4] en phase vapeur. Ce couplage d'équations d'état permet de calculer correctement les coefficients de fugacité des espèces polaires ou associées.

Dans ce qui suit, nous allons en particulier :

- déterminer les paramètres du modèle UNIQUAC [3]- HOC [4] à partir des nouvelles mesures expérimentales effectuées et vérifier s'il est capable de calculer correctement simultanément les équilibres entre phases et les volatilités relatives,
- tester la possibilité d'appliquer l'équation d'état de type SAFT (PC-SAFT) [1-2] qui contient un terme d'association moléculaire étant donné que l'équation d'état cubique P-R [7] présente des limites lors du calcul à des pressions modérées, des équilibres liquide-vapeur pour les acides carboxyliques.

II. Détermination des nouvelles valeurs des paramètres d'interactions binaires

II.1. Equation d'état PC-SAFT

Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à l'amélioration des modèles thermodynamiques utilisés pour les systèmes contenant des mélanges complexes opérant à des pressions modérées. Parmi ces travaux, nous citons l'amélioration apportée par Wertheim [27-28] aux équations d'état cubiques basées sur l'approche thermodynamique symétrique (ϕ - ϕ), en introduisant un nouveau terme pour tenir compte des phénomènes d'association. D'autres travaux [29-34,85-89] ont conduit en particulier à l'amélioration des équations d'état utilisés pour la modélisation des équilibres entre phases des mélanges contenant des acides carboxyliques.

On se limite dans cette partie à la présentation et à l'étude d'une variante des équations d'état PC-SAFT [1-2], très utilisée actuellement dans l'étude des mélanges d'acides carboxyliques. La détermination des valeurs de ses paramètres sera effectuée en deux étapes : la première sera consacrée à la détermination des paramètres correspondants aux corps purs, la deuxième portera sur la détermination des paramètres d'interactions binaires des mélanges.

L'équation d'état PC-SAFT [1-2] est généralement décrite sous forme des contributions microscopiques d'énergie résiduelle libre de Helmholtz (\tilde{a}). Son expression générale est [37] :

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} + \tilde{a}^{assoc} \quad \text{[III.6]}$$

Dans cette expression, les exposants (hc), (disp) et (assoc) désignent respectivement les contributions de la chaîne de sphère dure (terme de référence), de la dispersion et du phénomène d'association. Les différents termes de cette équation ont déjà été présentés dans le chapitre I.

Pour pouvoir utiliser cette variante de l'équation d'état PC-SAFT [1-2], il est indispensable de déterminer les valeurs des paramètres illustrés sur la figure III.13, soient :

- le nombre de segment (μ),
- le paramètre d'énergie de segment (ε/k),
- le diamètre de segment (σ),

- l'énergie d'association (ϵ^{AB}/k),
- le volume d'association (k^{AB}).

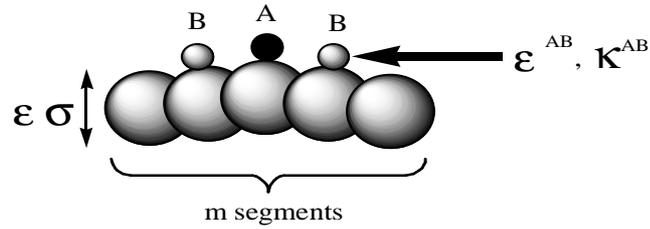


Figure III.13. Schéma explicatif des différents paramètres caractérisant l'équation d'état PC-SAFT [1-2].

Remarques :

- Les paramètres (μ , ϵ/k , σ , ϵ^{AB} , k^{AB}) sont nécessaires pour accéder aux propriétés thermodynamiques des corps purs telles que la densité et la pression de vapeur saturante. Dans une première approximation, les paramètres de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] peuvent être estimés à partir des données des pressions de vapeur saturante pour chaque corps envisagé.
- Les lettres (A) et (B) sur la figure III.13 désignent respectivement les deux sites associés dont les valeurs sont données dans l'annexe A-III. Dans ce travail, nous avons retenu le schéma d'association de type « 2B », recommandé par Huang et Radosz [34]. En général, la méthode de calcul pour ce type d'association est capable de décrire en même temps la réaction chimique « monomère - dimère » et le processus de dimérisation en phase vapeur [1-2,4-5, 34].

Les règles de mélanges utilisées pour calculer (ϵ_{ij}) et (σ_{ij}) sont :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad \text{[III.7]}$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}) \quad \text{[III.8]}$$

Où (k_{ij}) est le paramètre d'interaction binaire.

Les règles de mélanges proposées par Wolbach et Sandler [36-39] pour obtenir ($\epsilon^{A_i B_i}$) et ($k^{A_i B_i}$) sont :

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad \text{[III.9]}$$

$$k^{A_i B_j} = \sqrt{k^{A_i B_i} k^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{0.5(\sigma_i + \sigma_j)} \right)^3 \quad \text{[III.10]}$$

II.1.1. Détermination des paramètres des corps purs

Pour déterminer les valeurs des paramètres de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] de chaque corps pur étudié (Eau, AA,...), nous avons utilisé les résultats présentés dans le chapitre II. Les calculs ont été effectués en se référant à la recommandation de Huang et Radosz [34] qui consiste à fixer les valeurs des deux paramètres : énergie d'association ($\varepsilon^{A_i B_j}$) et volume d'association ($k^{A_i B_j}$) aux valeurs caractéristiques de l'acide acétique [34], soient : $\varepsilon^{A_i B_j} = 3044.4 \text{ K}$ et $k^{A_i B_j} = 0.075550 \text{ A}^{\circ 3}$ et de déterminer les valeurs de trois autres paramètres (σ , ε/k et μ) à partir des données expérimentales des corps purs en minimisant la « Fonction Objectif (OF) » donnée ci-après :

$$OF = \sum_{i=1}^{npts} \left(\frac{P_i^{sat,exp} - P_i^{sat,cal}}{P_i^{sat,exp}} \right)^2 \quad \text{[III.11]}$$

Le tableau III.5 présente pour ces corps purs, les valeurs calculées des différents paramètres ainsi que les écarts enregistrés en comparaison avec des travaux similaires obtenus par d'autres chercheurs [40-41].

Tableau III.5. Valeurs calculées des paramètres de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] pour les corps purs étudiés.

Corps pur	σ	ε	μ	κ^{AB}	ε^{AB}/κ	OF	[Réf.]
AAc	38.582	211.59	13.403	0.07555	3044.4	2.21	[Notre travail, 40,41]
AP	33.900	204.7	25.200	0.07555	3044.4	0.72	[Notre travail]
AA	38.500	180.2	28.900	0.07555	3044.4	2.41	[Notre travail]
Eau	30.007	366.51	10.656	0.034868	2500.7	-	[40]

L'examen des résultats obtenus, nous conduit à faire les remarques suivantes :

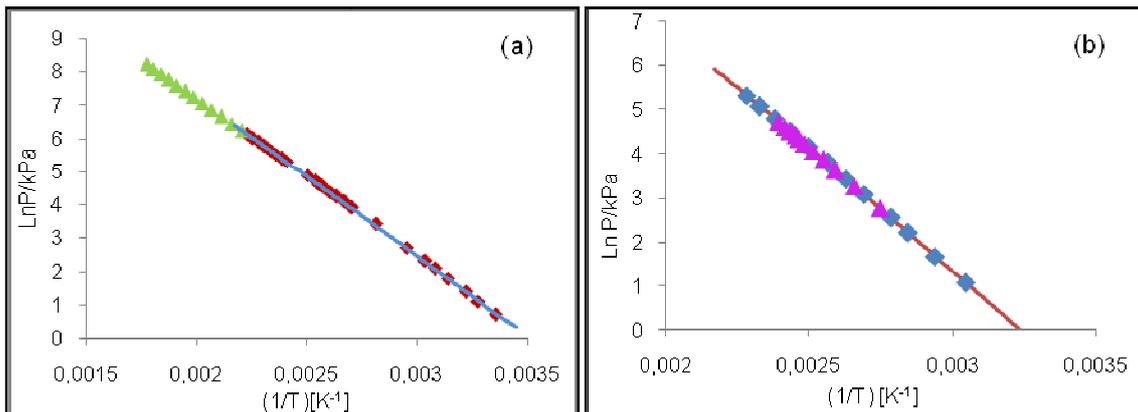
- Les valeurs du volume d'association (σ) de l'AAc et de l'AA sont presque identiques. Par contre, les valeurs du nombre de segment (μ) et de l'énergie du segment (ε) sont différentes pour les trois acides étudiés.

- Les pourcentages des écarts enregistrés montrent un bon accord entre les valeurs obtenues à partir des données expérimentales et celles estimées : l'écart maximum étant de 2.41 %.
- Les valeurs des paramètres ainsi obtenues ont été utilisées pour déterminer les variations des pressions de vapeur saturante pour plusieurs valeurs de température comme le montre les figures III.16 et III.17. on y constate, en particulier une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et celles calculées.

Avec la procédure d'ajustement des paramètres utilisés, les propriétés critiques des constituants ne sont pas respectées (puisqu'elles ne sont pas incluses dans la « Fonction Objectif » servant à l'ajustement de ces paramètres) : c'est l'un des principaux inconvénients de l'équation d'état SAFT [1-2]. Une fois les paramètres obtenus, les grandeurs critiques (T_C , P_C , v_C) peuvent être calculées par résolution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T(v_c) = 0 \\ \left(\frac{\partial P}{\partial v^2}\right)_T(v_c) = 0 \end{cases} \quad \text{[III.12]}$$

Il convient alors de vérifier que les valeurs calculées ne sont pas trop éloignées des valeurs expérimentales. Les valeurs des températures et des pressions critiques calculées à l'aide de l'équation PC-SAFT [1-2] sont regroupées dans le tableau III.6.



Figures III.14. Variation de $\ln(P)$ vs $(1/T)$ de l'AAc (a) et de l'AP(b). (Résultats PC-SAFT : ligne continue et Données expérimentales : \diamond [42], \blacktriangle [43], \blacktriangle [44] et \blacklozenge [45]).

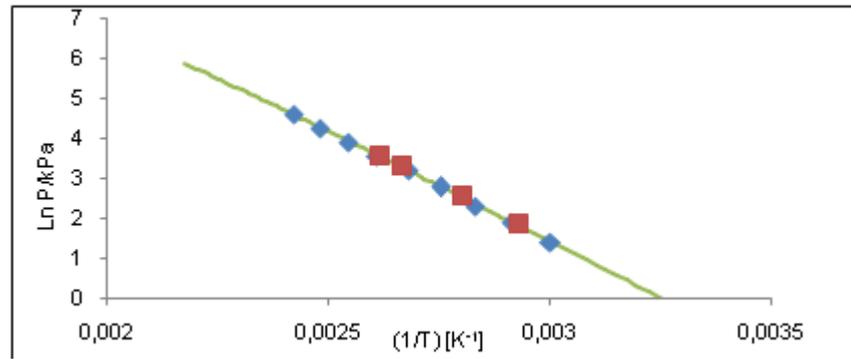


Figure III.15. Variation de $\ln(P)$ vs $(1/T)$ de l'AA. (Résultats PC-SAFT : Ligne continue, Données expérimentales : ■ [48] et ◆ [47]).

Tableau III.6. Valeurs des propriétés critiques (T_c et P_c) et de la température d'ébullition (T_b) en utilisant l'équation d'état PC-SAFT [1-2].

Corps pur	Valeurs calculées par PC-SAFT			Littérature [Réf.]		
	T_c (K)	P_c (atm)	T_b (K)	T_c (K)	P_c (atm)	T_b (K)
A Ac	618,83	75,1838	392,04	594,786 [48]	57,862 [48]	391,05 [49]
AP	619,69	62,9558	414,19	603,96 [50]	41,000[51]	414,32[49]
AA	578,83	32,0849	414,43	615,00[49]	55,8599[49]	414,15[49]
Eau	675,38	293,2643	373,27	647,13[49]	217,666[49]	373,15[49]

Les résultats obtenus permettent de faire les commentaires suivants :

- L'équation d'état PC-SAFT [1-2] est capable d'estimer les températures d'ébullition avec une bonne précision en comparaison avec les valeurs expérimentales (un écart maximal de l'ordre de 1,01 K).
- L'équation d'état PC-SAFT n'est pas recommandée pour l'estimation des températures et des pressions critiques des corps purs étudiés : des écarts importants sont observés par rapport aux valeurs de la littérature [48-49]. Ceci peut être expliqué par le fait que les températures utilisées pour l'estimation des paramètres de l'équation sont inférieures à $1,2 * T_b$ [2.a].

II.1.2. Détermination des paramètres des mélanges

Nous donnons dans le tableau III.7, les valeurs des paramètres des interactions binaires (k_{ij}) de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] calculées à partir des données expérimentales relatives aux équilibres liquide-vapeur (ELV) (voir le chapitre II) en minimisant la « Fonction Objectif (OF) » donnée par l'expression suivante :

$$OF = \frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}}{T_{\text{exp}}} \right) \quad [\text{III.13}]$$

Tableau III.7. Valeurs des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) de l'équation d'état PC-SAFT [1-2].

Mélange binaire	k_{ij}		k_{ij}	
	Isobare P = 101,325 kPa	OF	Isotherme	OF
Eau + AAc	-0,111	3,79	-0,152 (T = 303,15 K)	7,13
Eau + AP	-0,042	13,2	-	-
Eau + AA	-0,163	16,32	-	-
AAc + AP	0,021	4,76	-0,018 (T = 313,15 K)	0,74
AAc + AA	0,011	4,21	-	-

Les diagrammes des équilibres liquide-vapeur des mélanges étudiés {Eau + AAc}, {Eau + AA}, {Eau + AP}, {AAc + AA} et {AAc + AP} sont représentés dans les figures III.16 à III.22. Les variations à pression atmosphérique des volatilités relatives (α_{12}) pour les mélanges {Eau + AAc}, {Eau + AP} et {Eau + AA} sont données dans la figure III.23. La figure III.24 illustre les tendances de la volatilité relative pour le système binaire {Eau + AAc} à trois températures différentes : T = 293,15 K, T = 412,6 K et T = 502,9 K.

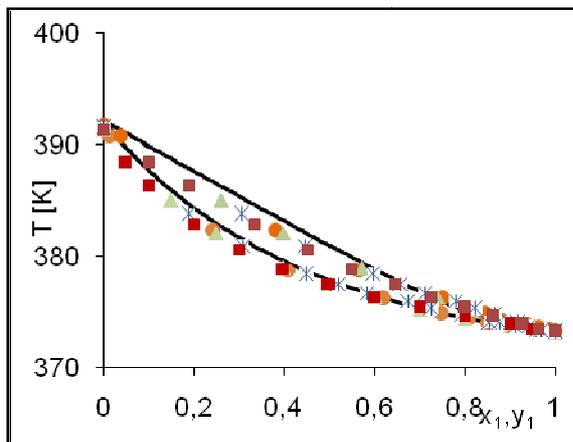


Figure III.16. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AAc} à P=1,013 bar. (Points expérimentaux: ● [52], ■ [53], ▲ [54], * [55] et Modèle PC-SAFT: ligne continue, $k_{ij}=-0.111$).

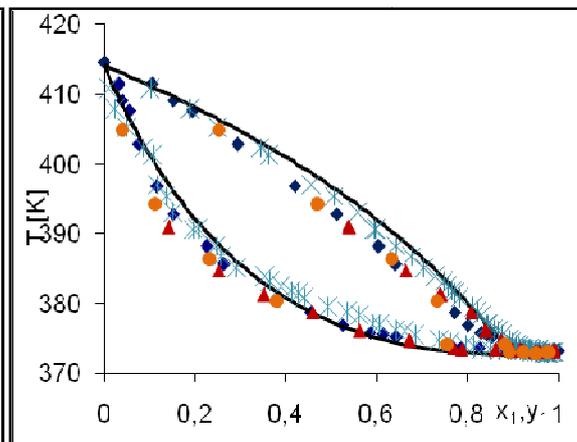


Figure III.17. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du système binaire {Eau+AP} à P=,013 bar. (Points expérimentaux: ● [17], ◆ [56], ▲ [57], * [58] et Modèle PC-SAFT: ligne continue, $k_{ij}=-0.042$).

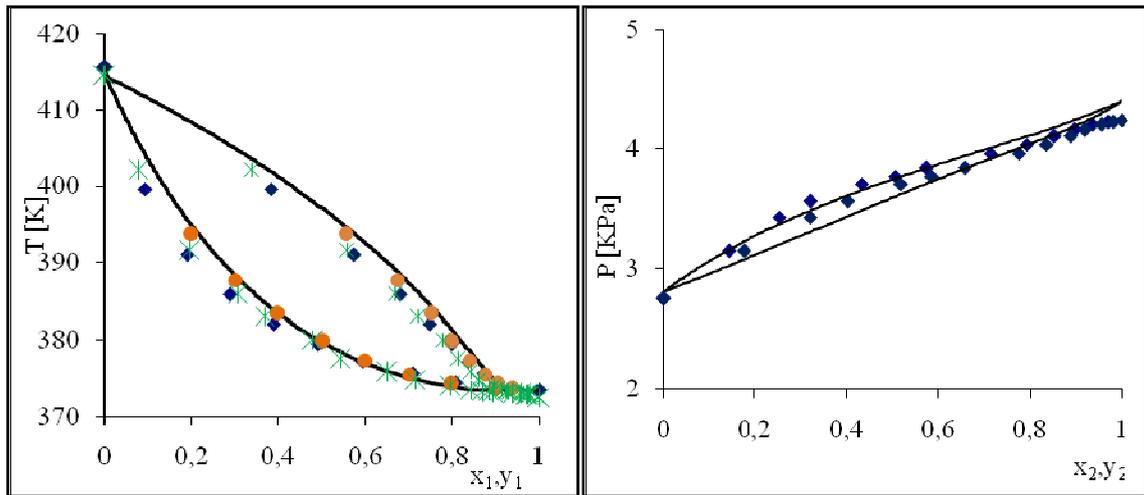


Figure III.18. Diagramme $(T-x_1-y_1)$ d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {Eau+AA} à $P=1,013$ bar. (Points expérimentaux: \blacklozenge [14], \bullet [20], $*$ [59] et Modèle PC-SAFT : ligne continue, $k_{ij}=-0.163$).

Figure III.19. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur $(P-x_1-y_1)$ du système binaire {Eau+AAc} à $T=303,15$ K. (Points expérimentaux \blacklozenge [60] et Modèle PC-SAFT : ligne continue, $k_{ij}=-0,152$).

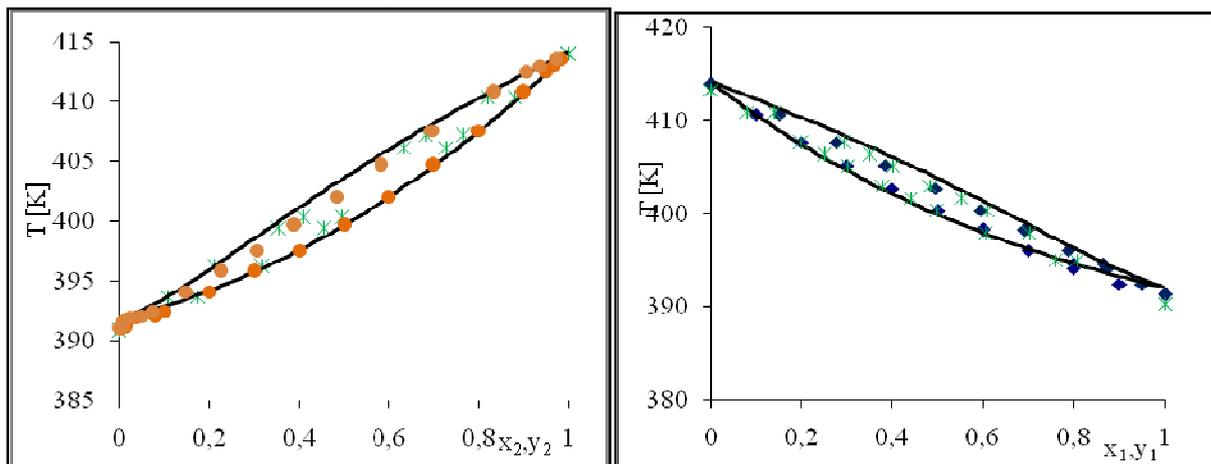


Figure III.20. Diagramme $(T-x_1-y_1)$ d'équilibre liquide-vapeur du système {AAc+AA} à $P=1,0044$ bar. (Points expérimentaux : \bullet [14], $*$ [59] et ligne continue: Modèle PC-SAFT: ligne continue , $k_{ij}=0.011$).

Figure III.21. Diagramme $(T-x_1-y_1)$ d'équilibre liquide-vapeur du binaire {AAc+AP} à $P=1,0133$ bar. (Points expérimentaux: \blacklozenge [41], $*$ [25] et Modèle PC-SAFT: ligne continue, $k_{ij}=0.021$).

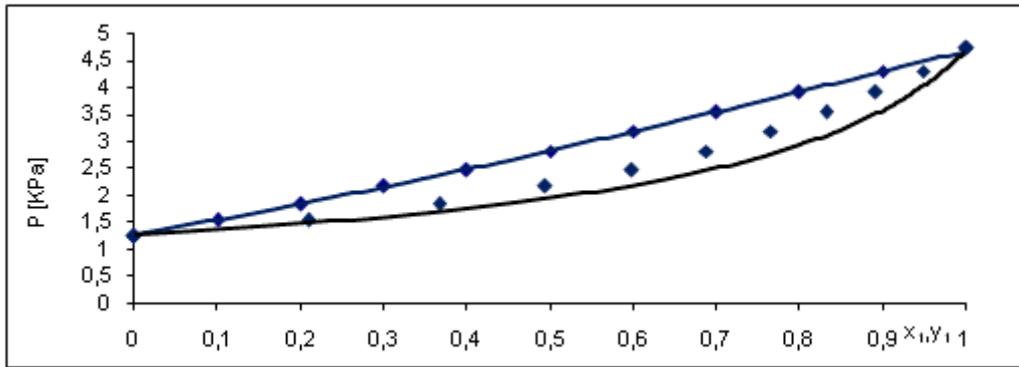


Figure III.22. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($P-x_1-y_1$) du système {AAc + AP} à $T=313,15$ K. Points expérimentaux: \blacklozenge [61] et Modèle PC-SAFT: ligne continue, $k_{ij}=-0,018$.

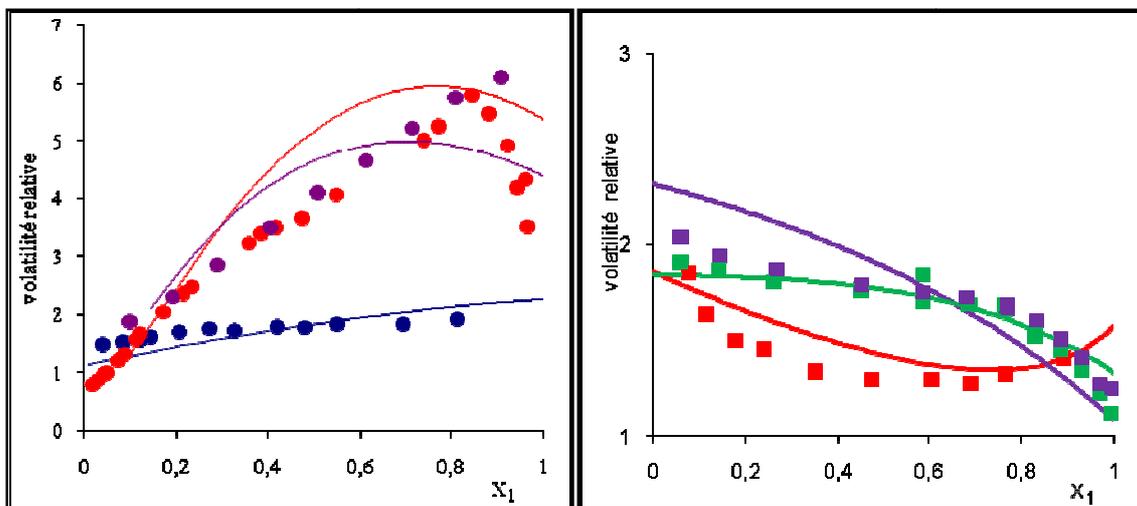


Figure III.23. Volatilités relatives des binaires {Eau + AAc} [55], {Eau + AP} [56] et {Eau+AA} [20] à pression atmosphérique. Points expérimentaux: \bullet et les valeurs prédites en utilisant le modèle PC-SAFT: ligne continue.

Figure III.24. Volatilités relatives expérimentales: carrés et volatilités relatives calculées: ligne continue, PC-SAFT pour le binaire {Eau + AAc} à différentes températures $T=293,15$ K [62], $T=412,6$ K [63] et $T=502,9$ K [63].

A partir du tableau III.7 et des figures III.16 à III.24, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- Pour l'ensemble des mélanges étudiés, les valeurs des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) sont inférieures à l'unité en valeur absolue. Pour les mélanges binaires {Eau + acide carboxylique}, les valeurs estimées de (k_{ij}) sont négatives : ceci peut être imputé à la présence d'un composé polaire dans le mélange (dans ce cas : c'est l'eau). Par contre, les valeurs de (k_{ij}) sont positives pour les mélanges binaires formés par deux acides carboxyliques.

- Les paramètres d'interactions binaires de deux mélanges {Eau + AA} et {AAc + AA} n'ont pas pu être déterminés que pour la pression atmosphérique. Ceci est dû, en particulier, aux difficultés d'accès aux données expérimentales, liées au caractère instable de l'AA.
- Pour les équilibres liquide – vapeur, des écarts de la « Fonction Objectif (OF) » inférieurs à 5% sont observés pour les mélanges {Eau + A Ac}, {AAc + AA} et {AAc + AP}. Par contre, ces écarts sont plus élevés (> 13 %) pour les mélanges {Eau + AA} et {Eau + AP}, ce qui constitue dans ce cas une limite d'utilisation de l'équation d'état PC-SAFT [1-2].
- Dans le cas des mélanges binaires {Eau + AP} et {Eau + AA}, les écarts sur les fractions molaires calculées en phases liquide et vapeur sont supérieurs à 10 %. Ils peuvent être expliqués par le fait que le paramètre d'interaction (k_{ij}) est supposé constant pour les deux mélanges étudiés. Pour réduire ces écarts, il faudrait tenir compte par exemple de la variation des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) avec la température.
- Pour le mélange {Eau + AAc}, l'équation d'état PC-SAFT [1-2] donne pour la volatilité relative des valeurs avec une précision variant de 3 % à 16 %. Pour ce même mélange, Breil et al. [32] utilisant l'équation d'état CPA [30-31] obtiennent des écarts plus faibles, variant de 3 % à 6 %.

En guise de conclusion, les nouvelles valeurs des paramètres des corps purs (σ , ϵ , μ , κ^{AB}) et celles des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] ainsi déterminés ont été testés sur des systèmes contenant des acides carboxyliques en particulier pour la prédiction des équilibres liquide–vapeur et des volatilités relatives. Les résultats obtenus nous permettent de dire que l'équation d'état PC-SAFT [1-2] décrit convenablement les mélanges {Eau + AAc}, {AAc + AA} et {AAc + AP}. Pour les mélanges {Eau + AA} et {Eau + AP}, il est vivement recommandé de refaire le calcul des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) en calant la prédiction sur des données expérimentales d'équilibre isothermes.

II.2. Détermination des nouvelles valeurs des paramètres du modèle UNIQUAC-HOC

A partir des résultats présentés dans le chapitre II, nous déterminons les nouvelles valeurs des paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC [3] associé à la corrélation de Hayden et O'connell [4] pour les principaux composés présents dans le procédé de purification de l'acide acrylique en suivant une démarche constituée des trois étapes suivantes :

a) Détermination des nouvelles valeurs des paramètres de l'équation d'Antoine [64] et calcul des valeurs de l'enthalpie de vaporisation pour les corps purs étudiés.

b) Détermination des paramètres d'interactions binaires (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} ...) et des coefficients d'association croisée (η_{12}) pour les mélanges concernés. Ces paramètres sont déterminés en minimisant la « Fonction Objectif (OF) » ayant l'une des expressions suivantes :

- Ecart relatif pour les températures ($\Delta T/T$) :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}})}{T_{\text{exp}}} \right| \quad [\text{III.14}]$$

- Ecart relatif pour les pressions ($\Delta P/P$) :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{(P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})}{P_{\text{exp}}} \right| \quad [\text{III.15}]$$

- Variation de la fraction molaire en phase vapeur (Δy) :

$$\Delta y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})| \quad [\text{III.16}]$$

- Variation de la volatilité relative ($\Delta \alpha$) :

$$\Delta \alpha = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |(\alpha_{\text{exp}} - \alpha_{\text{cal}})| \quad [\text{III.17}]$$

c) Prédiction des équilibres liquide-vapeur et des volatilités relatives pour les mélanges examinés et comparaison avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

II.2.1. Détermination des paramètres de l'équation d'Antoine

L'équation d'Antoine [64] est une équation d'état qui permet le calcul de la pression de vapeur saturante en fonction de la température pour un corps pur. Cette équation dérive de la relation de Clausius-Clapeyron [65]. Son expression générale est :

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T + C} \quad [\text{III.18}]$$

Avec :

P : Pression de vapeur saturante (Pa).

T : Température (K).

A, B et C : Constantes spécifiques au corps pur étudié.

L'ajout dans cette expression d'autres constantes telles que (D, E, F,..) augmente sa flexibilité et permet d'étendre son domaine d'application. Différentes expressions sont proposées parmi les quelles, nous indiquons l'expression la plus couramment utilisée [64]:

$$\ln P = A + \frac{B}{T + F} + C \ln(T) + DT^E \quad [\text{III.19}]$$

Généralement, la valeur de la constante (F) est très faible, voir négligeable ainsi cette expression se réduit à :

$$\ln P = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \quad [\text{III.20}]$$

A partir des pressions de vapeur saturante données dans le chapitre II, nous déterminons les valeurs des constantes de l'équation étendue d'Antoine (A, B, C, D, E) pour les corps purs étudiés. Les résultats obtenus sont condensés dans le tableau III.8 et exploités sur les figures III.25 à III.28. Les détails des calculs sont donnés dans l'annexe A-III.

Tableau III.8. Valeurs calculées des constantes de l'équation étendue d'Antoine ($\ln P = A + B/T + C \ln T + DT^E$).

<i>Composé</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
<i>A Ac</i>	46,3622	-6304,5	-4,2985	$8,88 \cdot 10^{-18}$	6
<i>AA</i>	40,7143	-6738,33	-3,22080	$5,22 \cdot 10^{-7}$	2
<i>AP</i>	47,6442	-7149,40	-4,277	$1,18 \cdot 10^{-18}$	6
<i>Eau</i>	66,7412	-7258,20	-7,3037	$4,16 \cdot 10^{-6}$	2
<i>Acroléine</i>	131,492	-7122,70	-19,638	0,026447	1
<i>Furfural</i>	87,662	-8372,10	-11,130	$8,815 \cdot 10^{-3}$	1
<i>Toluène</i>	70,0372	-6729,800	-8,179	$5,302 \cdot 10^{-6}$	2

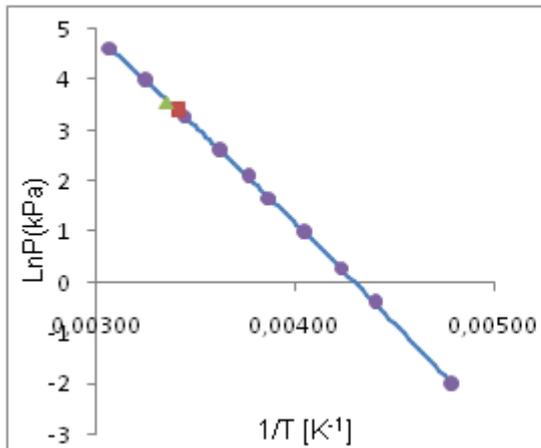


Figure III.25. Variation de la pression de vapeur saturante d'acroléine en fonction de $(1/T)$. (Points expérimentaux : ● [66], ■ [47], ▲ [67] et Equation d'Antoine : ligne continue).

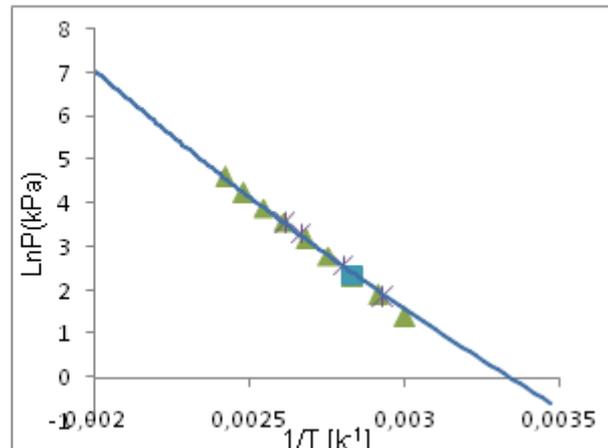


Figure III.26. Variation de la pression de vapeur saturante d'AA en fonction de $(1/T)$. (Points expérimentaux : ▲ [48], * [47], ■ [50] et Equation d'Antoine : ligne continue).

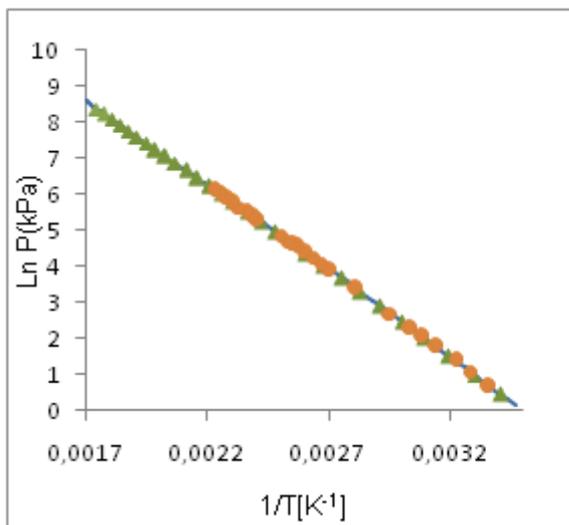


Figure III.27. Variation de la pression de vapeur saturante d'AAc en fonction de $(1/T)$. (Points expérimentaux: ▲ [43], ● [42], Equation d'Antoine : ligne continue).

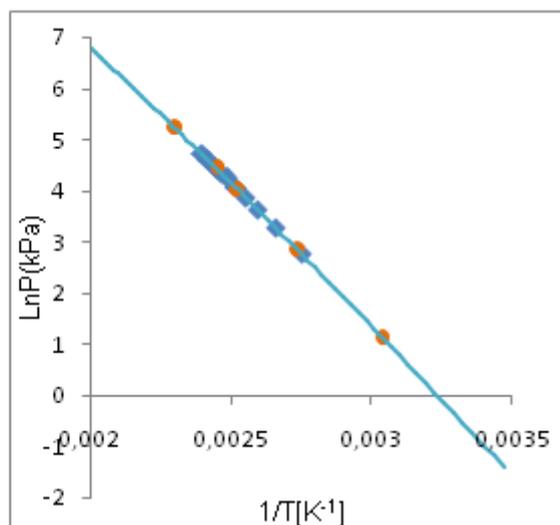


Figure III.28. Variation de la pression de vapeur saturante d'AP en fonction de $(1/T)$. (Points expérimentaux : ■ [44] ● [45], Equation d'Antoine : ligne continue).

L'examen de ces résultats permet de faire les deux commentaires suivants :

- Les valeurs calculées des constantes de l'équation étendue d'Antoine [64] pour l'AAc, l'AP, le furfural, l'eau et l'acroléine sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et celles disponibles dans la littérature.
- Pour l'AA, des nouvelles valeurs pour les constantes de l'équation étendue d'Antoine sont déterminées ($A = 40.7143$, $B = - 6738.33$, $C = - 3.22080$, $D = 5.22 \cdot 10^{-7}$, $E = 2$), testées et comparées avec les valeurs de la littérature [20]: les résultats sont satisfaisants.

II.2.1. Enthalpie de vaporisation

L'établissement des bilans énergétiques pour les opérations impliquant des transitions liquide-vapeur nécessite la connaissance des enthalpies de vaporisation des composés concernés. En général, l'accès expérimental à cette grandeur est difficile et on a recours le plus souvent à des méthodes simplifiées d'estimation telle que l'application de la relation de Clapeyron [65] ou l'utilisation des corrélations empiriques/semi-empiriques telle que la corrélation polynomiale de Watson [68].

Pour le procédé de purification de l'acide acrylique, la majorité des composés en présence subissent des changements de phases qui s'accompagnent le plus souvent par des réactions de dimérisation en phase vapeur. Pour ces composés, les enthalpies de vaporisation sont recueillies dans la littérature à l'exception des valeurs de l'enthalpie de vaporisation de l'acide acrylique qui sont fournies par la société « Arkema » [69].

Dans ce qui suit, nous allons comparer les différentes sources des valeurs des enthalpies de vaporisation des acides carboxyliques et choisir celle(s) qui correspond (ent) au mieux aux phénomènes observés lors de leur vaporisation. Les valeurs disponibles et recueillies dans la littérature sont regroupées dans l'annexe A-III. Les calculs ont été effectués en utilisant les deux moyens suivants :

- Le logiciel « Aspen PlusTM », qui fait appel à l'équation de Clapeyron [65], soit :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta S^{vap}}{\Delta V^{vap}} \quad \text{[III.21]}$$

Où (ΔH^{vap}) est la chaleur latente de vaporisation donnée par :

$$\Delta H^{vap} = T \Delta S^{vap} \quad [\text{III.22}]$$

Ainsi l'équation [III.21] devient :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T \Delta V^{vap}} \quad [\text{III.23}]$$

En remplaçant dans cette équation, (ΔV^{vap}) par ($\frac{RT \Delta Z}{P}$), on obtient :

$$\frac{dP^{sat}}{PdT} = \frac{\Delta H^{vap}}{RT^2 \Delta Z} \quad [\text{III.24}]$$

- Un calcul direct basé sur une expression simplifiée de l'équation de Clapeyron [65], soit :

$$\frac{dP^{sat}}{PdT} = \frac{\Delta H^{vap}}{RT^2} \quad [\text{III.25}]$$

Cette expression simplifiée est basée essentiellement sur le fait que la variation du facteur de compressibilité ($\Delta Z = Z_{\text{gaz}} - Z_{\text{liquide}}$) est considérée égale à l'unité (Z_{liquide} est supposé négligeable et le gaz à l'état parfait).

A titre d'exemple, les résultats relatifs à l'AA présentés dans la figure III.29 nous permettent de faire les remarques suivantes :

- Les valeurs expérimentales de l'enthalpie de vaporisation pour l'acide acrylique sont dispersées. Des travaux publiés [70] indiquent des valeurs moyennes de l'ordre de 28 kJ/mol qui sont différentes de celles fournies par l'industriel [69] égales à environ 45 kJ/mol. Un écart moyen de l'ordre de 36 % est observé entre les valeurs calculées et celles recueillies dans la littérature [70]. A titre d'exemple, à une température $T = 409,15$ K, les valeurs de l'enthalpie de vaporisation sont respectivement égales à 37.258 kJ/mol pour l'industriel [69], 28.404 kJ/mol pour « Aspen PlusTM » et une valeur de 27.65 kJ/mol à 411 K [70].
- Les valeurs calculées de l'enthalpie de vaporisation sont différentes des celles fournies par l'industriel. Des écarts de l'ordre de 36 % sont observés pour les valeurs fournies par le logiciel « Aspen PlusTM » en utilisant le polynôme de Watson [68]. Ces écarts

sont de l'ordre de 7,69 % pour les valeurs obtenues avec l'équation simplifiée de Clapeyron [65].

- Pour des pressions modérées proches de la pression atmosphérique, le comportement des acides carboxyliques à l'état gazeux est complètement différent de celui des gaz parfaits.

En fin, nous pouvons dire que l'expression de l'équation de Clapeyron utilisée par le logiciel « Aspen PlusTM » [12] ne décrit pas correctement l'enthalpie de vaporisation de l'AA.

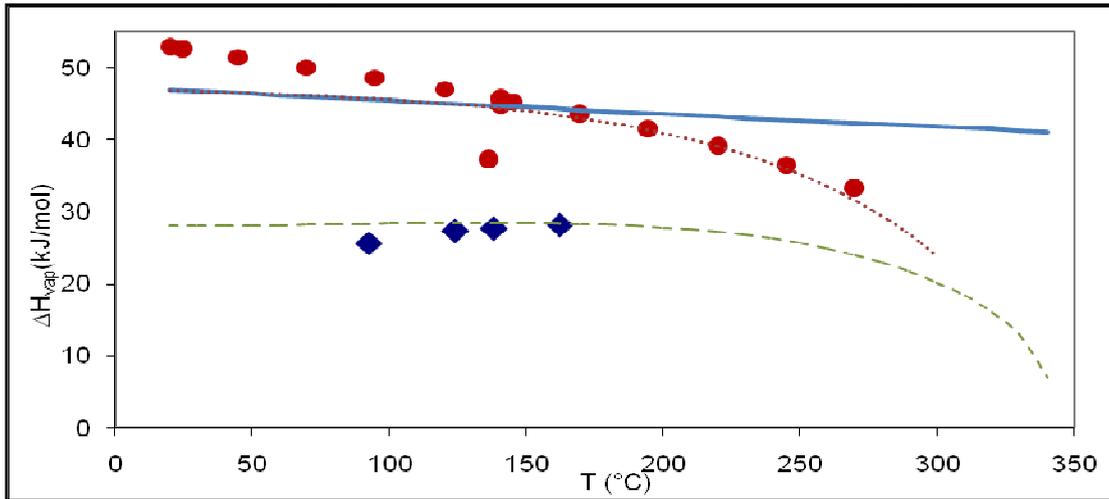


Figure III.29. Différentes valeurs de l'enthalpie de vaporisation pour l'AA (♦ [70], [69] ●, Equation de Clapeyron simplifié : ligne continue, Clapeyron-Aspen PlusTM : ligne discontinue, Equation Watson : (ligne discontinue)).

En se basant sur ces résultats et dans l'objectif de contribuer à l'amélioration des méthodes de calcul des enthalpies de vaporisation des acides carboxyliques en tenant compte, en particulier de leur comportement en phase gazeuse, nous avons élaboré un code de calcul (voir annexe A-III) basé sur les hypothèses suivantes :

- La prise en considération de la réaction de dimérisation (en déterminant la constante d'équilibre correspondante (K_p)).
- L'application de la « théorie chimique » [70] pour la corrélation du coefficient de compressibilité (Z).
- La détermination du second coefficient du Viriel (soit $B_{chimique}$) [71].

La figure III.30 présente les résultats obtenus en comparaison avec les données expérimentales de Wilson [70].

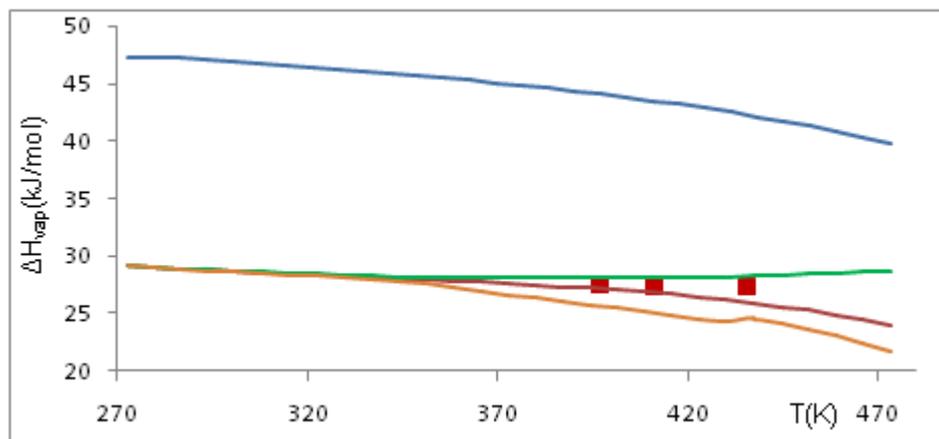


Figure III.30. Variation de l'enthalpie de vaporisation d'acide acrylique calculée en utilisant différentes méthodes (gaz parfait, Théorie chimique, Coefficient du Viriel, théorie chimique corrigée) : ligne continue et Points expérimentaux : ■ [70]).

A partir de la figure III.30, nous pouvons faire les commentaires suivants :

- La valeur moyenne de l'enthalpie de vaporisation pour l'acide acrylique est environ 28 kJ/mol et non pas 48 kJ/mol comme indiqué par la société « Arkema » [69].
- En phase gaz sous basses pressions, le comportement des acides carboxyliques est complètement différent du celui des gaz parfaits. On observe en particulier qu'il est indispensable de déterminer le coefficient de compressibilité chimique (Z_{chimique}) pour tenir compte des phénomènes d'association en phase gaz et obtenir une bonne corrélation des enthalpies de vaporisation. C'est également pour cette raison qu'on a eu recours à la corrélation de Hayden et O'Connell [4] pour prédire les interactions en phase gazeuse.

Tableau III.9. Valeurs des paramètres caractéristiques des corps purs nécessaires pour la corrélation de Hayden O'Connell [4]

Composé	$T_c(K)$	$P_c(kPa)$	$V_c(m^3.kmol^{-1})$	w	$RD . 10^{-10}(m)$	$DM^*10^{-30}(C.m)$
A Ac	591,95	5786	0,1797	0,2640	2,61	5,498
A A	615	5660	0,230	0,4665	2,978	4,617
AP	600,81	4668	0,235	0,5383	3,11	5,536
Eau	647,096	2212	0,056	0,345	0,615	5,85
Toluène	591,75	4108	0,118	0,264	3,47	9,859
Acroléine	506	5000	0,197	0,3198	2,44	1,137
Furfural	670,15	5660	0,252	0,3678	3,35	11,37

Nous donnons dans le tableau III.9, les valeurs fournies par « Aspen Plus TM » des propriétés critiques (T_c , P_c et V_c), du facteur acentrique (w), du rayon de giration (RD) et du moment

dipolaire (DM) pour les différents composés étudiés. Ces paramètres sont nécessaires pour le calcul du second coefficient de l'équation d'état de Viriel [71].

II.2.2. Détermination des nouveaux paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC-HOC

L'application de l'approche symétrique (φ - φ) dans le cas des mélanges contenant des acides carboxyliques présente des limites et l'approche dissymétrique (γ - φ) reste privilégiée. Dans ce paragraphe, nous mettons l'accent sur les mélanges binaires clés retenus dans le procédé étudié (voir le chapitre I).

Les paramètres relatifs au modèle du coefficient d'activité UNIQUAC [3] associé à la corrélation d'Hayden et O'connell [4] sont déterminés par deux méthodes d'ajustement. Pour chaque méthode de calcul, nous avons suivi la démarche suivante :

- i. Rassembler toutes les données expérimentales relatives à chaque mélange binaire à des pressions modérées.
- ii. Faire les calculs pour chaque mélange binaire en suivant la procédure suivante :
 - o ajustement série par série les données expérimentales disponibles ou mesurées,
 - o sélection des données fiables et vérification de leur cohérence,
 - o ajustement sur l'ensemble de données sélectionnées,
 - o évaluation de données rejetées en utilisant les paramètres obtenus.

Dans la première méthode de régression, les paramètres sont obtenus en se basant sur des données d'équilibre de type (T-x-y) et dans la deuxième, l'ajustement des paramètres est fait à partir des données des volatilités relatives. Les données utilisées sont les mesures effectuées (voir chapitre II) et d'autres mesures disponibles dans la littérature.

Remarque : Le caractère gras, dans les tableaux qui regroupent les différents écarts calculés entre les valeurs expérimentales et celles calculées, correspond aux séries utilisées pour le calcul.

II.2.3.1. Etude de l'équilibre liquide-vapeur du binaire {Eau + AA}

Le modèle de coefficient d'activité UNIQUAC [3] à six paramètres a été retenu pour le calcul des diagrammes des équilibres liquide-vapeur et des volatilités relatives pour le mélange binaire {Eau + AA}. A partir des données expérimentales obtenues dans le chapitre

II, ces paramètres sont valables dans des intervalles des pressions variant de 6.67 à 101.325 kPa et à des températures variant de 311,3 à 414,5 K (tableau III.10).

Il est à signaler que le paramètre permettant de définir le degré d'association entre deux composés est appelé "coefficient d'association croisée (η_{ij})" dont la valeur est supposée égale à 2.8. Les paramètres (a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , a_{ji} , b_{ji} , c_{ji}) sont ajustés en utilisant uniquement nos résultats (voir le chapitre II) et ceux obtenus par Trybula [15]. Les valeurs des paramètres présentées dans le tableau III.10 sont obtenues par les deux méthodes de régression décrites précédemment.

Les résultats relatifs à la première méthode de calcul par le modèle UNIQUAC [3]-HOC [4] sont regroupés dans le tableau III.11.

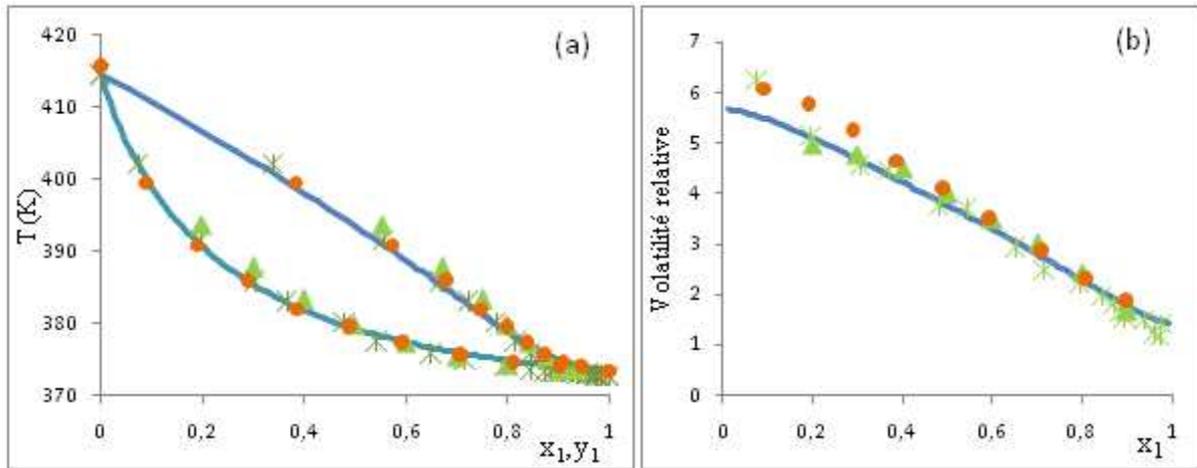
Tableau III.10. Paramètres ajustés du modèle d'activité UNIQUAC [3].

Paramètre	Valeurs des paramètres à partir :	
	Données d'équilibre (TP-x-y)	Volatilité relative (α_{12})
a_{ij}	2,6099	0
a_{ji}	-3,609	0
b_{ij} (K ⁻¹)	-789,7015	-559,1731
b_{ji} (K ⁻¹)	958,1004	699,997
c_{ij}	0	0,3044
c_{ji}	0	-0,4534

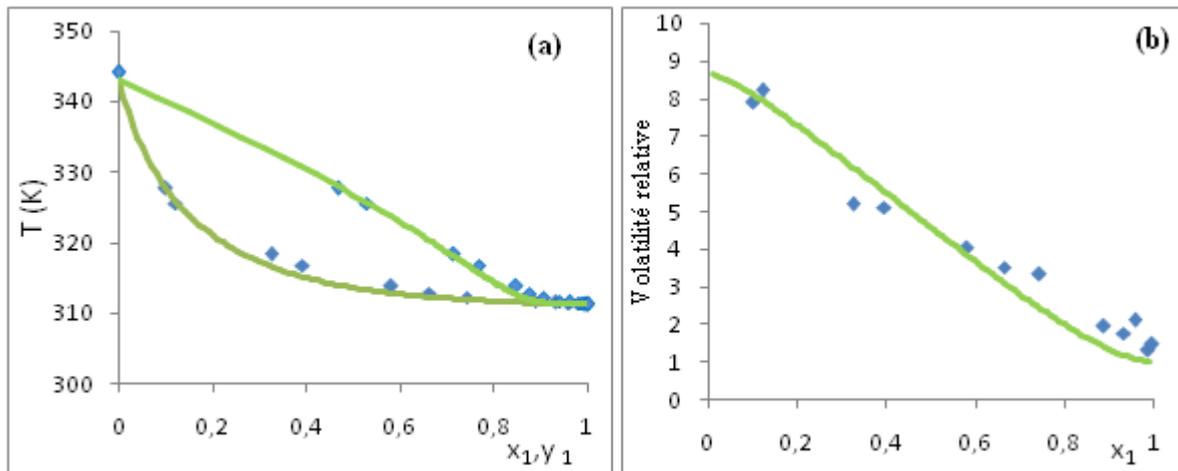
Tableau III.11. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC [3]-HOC [4] en se basant sur des données d'équilibres (T-x-y).

Source des résultats [Réf.]	Isobare (P) (kPa)	$\Delta T/T$	Δy_1	$\Delta \alpha_{12}$
Trybula [15]	6,67	0,0013	0,0100	0,4605
Cigna [72]	12	0,0052	0,0332	1,7047
Chubarov [14]	101,325	0,0027	0,0037	0,1013
Notre travail	100,35	0,0016	0,0097	0,3573
	50	0,0052	0,0250	0,7889

Les figures III.31 et III.32 représentent les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et les volatilités relatives du mélange binaire {Eau + AA}. Les valeurs calculées sont obtenues en utilisant les paramètres ajustés du modèle UNIQUAC [3] -HOC [4] avec la première méthode d'ajustement.



Figures III.31. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) (a) et la volatilité relative (b) du système binaire {Eau +AA} à pression atmosphérique. (Points expérimentaux : \blacktriangle [14], \bullet [20], $*$ [Notre travail] et Modèle UNIQUAC-HOC : ligne continue).



Figures III.32. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau+AA} à 6.67 kPa. (Points expérimentaux : \blacksquare [15] et Modèle UNIQUAC-HOC: ligne continue).

L'examen de ces résultats, nous permet de dire que :

- Les écarts relatifs aux températures ($\Delta T/T$) sont assez faibles et varient de 0.13 % à 0.52 %. Les écarts des (Δy) varient de 0,0250 à 0,0037.
- Les écarts des volatilités relatives ($\Delta \alpha$) calculés sont inférieurs à 0.7. Une forte augmentation des valeurs de volatilité relative (α) à des faibles compositions en eau est remarquée. Elle atteint une valeur maximale de 9 sous la pression de 6.67 kPa.

Remarque

La deuxième méthode de calcul considérée pour la détermination des paramètres binaires consiste à caler la régression sur des valeurs de volatilités relatives (α) d'origine expérimentale. Les déviations obtenues sont regroupées dans le tableau III.12.

Pour le mélange {Eau + AA}, les résultats sont relativement comparables pour les deux méthodes de régression. Toutefois les paramètres obtenus par la deuxième méthode d'ajustement sont plus satisfaisants. Les déviations calculées sur les volatilités et les fractions molaires en phase vapeur sont inférieures à celles obtenues en utilisant des données d'équilibre liquide-vapeur. Il est alors intéressant de choisir les paramètres qui donnent simultanément le minimum de déviation par rapport aux fractions molaires en phase vapeur et aux volatilités relatives. Ainsi, nous retiendrons la deuxième méthode de calcul pour la suite de notre travail.

Tableau III.12. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données de la volatilité relative.

Source des résultats [Réf.]	Isobare (P) (kPa)	$\Delta T/T$	Δx_1	Δy_1	$\Delta \alpha_{12}$
Trybula [15]	6,67	0,0049	0,0064	0,0091	0,3402
Cigna [72]	12	0,0177	0,1421	0,0267	7,9771
Chubravo [14]	101,325	0,0008	0,0098	0,0063	0,5745
Notre travail	100,35	0,0022	0,0048	0,0055	0,2601
	50	0,0231	0,0650	0,0179	2,1688

II.2.3.2. Etude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire {AAc + AA}

Rappelons que le mélange binaire {AAc + AA} fait partie des binaires clés dans la modélisation thermodynamique de la colonne de séparation du procédé de purification d'acide acrylique. Le tableau III.13 regroupe les paramètres obtenus lors de la régression des données expérimentales en utilisant des données d'équilibre de type (TP-x-y) et les volatilités relatives (α_{12}).

Les déviations enregistrées sont données dans les tableaux III.14 et III.15. Le calcul des paramètres du modèle UNIQUAC [3]-HOC [4] est basé uniquement sur nos résultats de mesures effectuées à 100.44 kPa et à 26.7 kPa. Les autres isobares retenues de la littérature [14-16] sont évaluées avec les paramètres obtenus.

Tableau III.13. Paramètres d'ajustement du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC [3] pour le mélange {AAc + AA}.

Paramètre	Valeurs des paramètres en utilisant :	
	Données d'équilibre (TP-x-y)	Volatilités relatives (α_{12})
a_{ij}	0,0000	-0,0099
a_{ji}	0,0000	0,0648
$b_{ij} (K^{-1})$	169,5972	122,2054
$b_{ji} (K^{-1})$	-204,1590	-191,6953
η_{ij}	4,6628	4,5000

Tableau III.14. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données d'équilibres (T-x-y) pour le mélange {AAc + AA}.

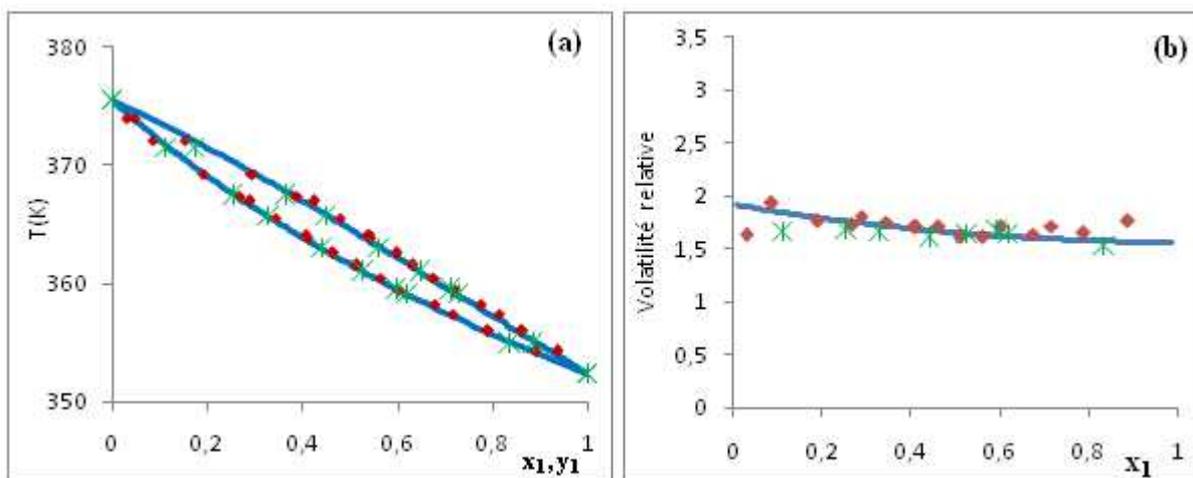
Source des résultats	Isobare(P) (kPa)	$\Delta T/T$	Δy_1	$\Delta \alpha_1$
Trybula [15]	101,325	0,0427	0,0225	0,2852
Chubarov [14]	101,325	0,0114	0,0108	0,2203
Linek [16]	26,7	0,0193	0,0095	0,1026
Notre travail	100,44	0,0021	0,0110	0,1246
	26,5	0,0009	0,0034	0,0299

Tableau III.15. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des volatilités relatives pour le mélange {AAc+AA}.

Source des résultats [Réf.]	Isobare(P) (kPa)	$\Delta T/T$	Δx_1	Δy_1	$\Delta \alpha_1$
Trybula [15]	P = 101,325	0,0028	0,0052	0,0081	0,1581
Chubarov [14]	P = 101,325	0,0011	0,0022	0,0022	0,1247
Linek [16]	P = 26,7	0,0051	0,0056	0,0046	0,1035
Notre travail	P = 100,44	0,0004	0,0071	0,0097	0,1575
	P = 26,5	0,0007	0,0057	0,0068	0,1111

En examinant les différents résultats, nous remarquons que les paramètres recueillis du modèle UNIQUAC [3]-HOC [4] en utilisant les deux méthodes d'ajustement, donnent a priori des résultats comparables (les écarts sont relativement faibles). A titre d'illustration, nous avons représenté les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et les volatilités relatives à 26.7 kPa (figure III.33) en utilisant les paramètres du type (TP-x-y) correspondant à la première méthode d'ajustement.

L'analyse des évolutions des volatilités relatives (α_{12}) de l'acide acétique en fonction de la composition en phase liquide, nous permet de dire que le système binaire {AAc + AA} présente des difficultés lors de la séparation. En effet, les volatilités à des pressions constantes varient légèrement entre les deux extrémités de la colonne de distillation : ces valeurs varient entre 1.5 et 2.



Figures III.33. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {AAc + AA} à 26.67 kPa. (Points expérimentaux : ■ [16], * [Notre travail] et Modèle UNIQUAC-HOC:(ligne continue)).

II.2.3.3. Etude de l'équilibre liquide vapeur du mélange binaire {AAc + AP}

Les valeurs expérimentales des équilibres liquide-vapeur du mélange {AAc + AP} ont été déterminées pour des pressions modérées dans un intervalle de pression variant de 6.67 kPa à 101.325 kPa et un domaine de température variable de 303 K à 414.5 K. Les résultats sont regroupés dans le tableau III.16.

Tableau III.16. Paramètres d'ajustement du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC pour le binaire {AAc + AP}

Paramètre	Valeurs des paramètres en utilisant :	
	(TP - x - y)	Volatilités relatives (α_{12})
a_{ij}	1,9743	16,63
a_{ji}	-2,9701	6,60
b_{ij} (K^{-1})	-574,6244	-1535,80
b_{ji} (K^{-1})	865,4845	612,60

Pour l'ajustement des paramètres, nous avons utilisé nos mesures effectués à 99,26 kPa et 50 kPa ainsi que les isothermes mesurés par Miyamoto [26] à une température constante égale à 343.15 K, Mikhailova [22] à 313.15 K et ceux de Malijevska [24] mesurés à la pression atmosphérique. Les autres données listées dans les tableaux III.15 et III.16 sont évaluées en utilisant les nouveaux paramètres ajustés. Les déviations ($\Delta T/T$, $\Delta P/P$, Δy et $\Delta \alpha_{12}$) du modèle obtenu par rapport aux points expérimentaux sont regroupées dans les tableaux III.17 et III.18.

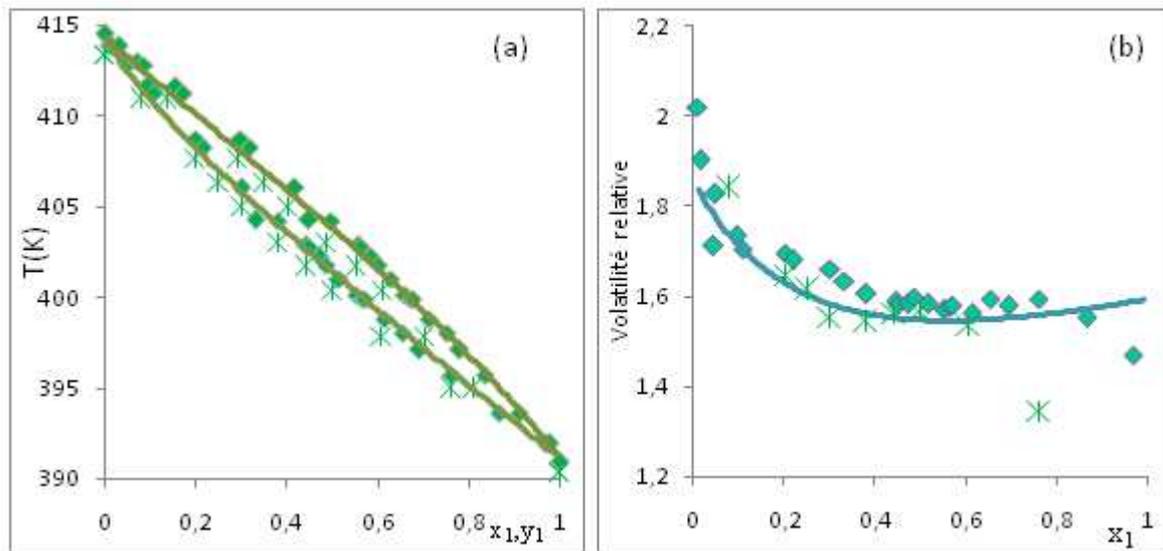
En examinant ces tableaux, nous constatons que les valeurs obtenues sont comparables. Dans le cas, par exemple, de l'isotherme 343.15 K [26], on constate que les écarts sur la fraction molaire en phase vapeur (Δy_1) sont identiques avec les deux méthodes d'ajustement (de l'ordre de 0,0048). Il en est de même avec les écarts relatifs sur la pression de bulle (1.2 % dans le tableau III-17 et 1.3 % dans le tableau III-18) ainsi qu'avec les écarts sur la volatilité relative (respectivement 0.0966 et 0.0913).

Tableau III.17. Résultats d'ajustement sur des données de type (TP-x-y).

Source des résultats [Réf.]	Isobare(P)/ isotherme (T)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δy_1	$\Delta \alpha_{12}$
Serafimov [25]	P=101,325 kPa	0,0316		0,0605	0,5575
Tamir [23]	P=101,325 kPa	0,0290		0,0590	1,7762
Yuan [73]	P=101,325 kPa	0,0246		0,0530	2,0392
Malijska [24]	P=101,325 kPa	0,0006		0,0041	0,0495
Mikhailova [22]	T=313,15 K		0,0080	0,0045	0,0551
Miyamoto [26]	T=343,15 K		0,0128	0,0048	0,0966
Notre travail	P=99,26 kPa	0,0006		0,0050	0,0486
	P=50 kPa	0,0008		0,0131	0,1106

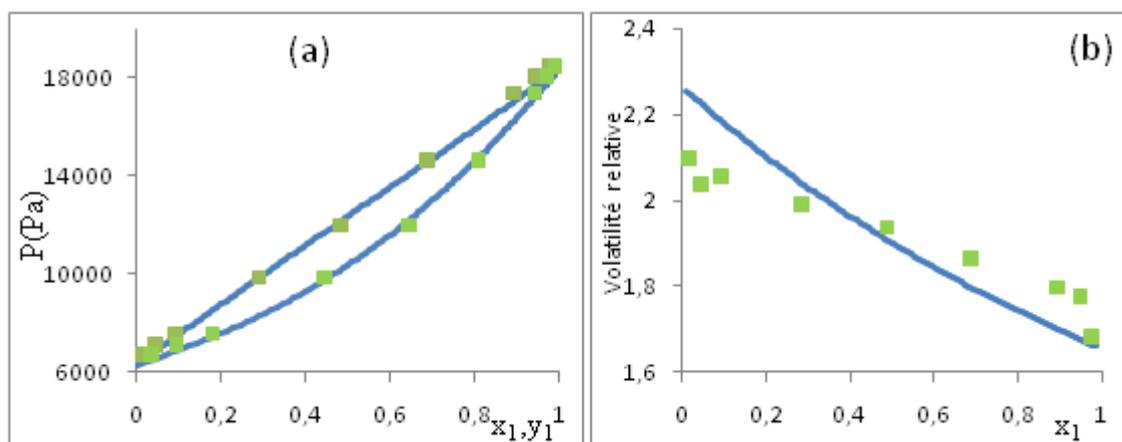
Tableau III.18. Résultats d'ajustement sur des données de type volatilités relatives (α_{12}).

Source des résultats [Réf.]	isobare (P) /Isotherme (T)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx	Δy	$\Delta \alpha_{12}$
Serafimov[25]	P=101,325 kPa	0,0158		0,0016	0,0264	0,3853
Tamir [23]	P=101,325 kPa	0,0166		0,0022	0,0241	0,7904
Yuan[73]	P=101,325 kPa	0,0121		0,0008	0,0212	0,5982
Malijska [24]	P=101,325 kPa	0,0006		0,0001	0,0040	0,0458
Mikhailova [22]	T=313,15 K		0,0084	0,0003	0,0034	0,0432
Miyamoto [26]	T=343,15 K		0,0133	0,0004	0,0048	0,0913
Notre travail	P=99,26 kPa	0,0006		0,0001	0,0040	0,0385
	P=50 kPa	0,0013		0,0002	0,0134	0,1138



Figures III.34. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$ (a)) et courbe de la volatilité relative (b) du système binaire {AAc(1) + AP(2)} à pression atmosphérique. (Points expérimentaux : ■ [24] et* [Notre travail], UNIQUAC-HOC: (ligne continue)).

Les résultats obtenus avec les deux méthodes de calcul conduisent à des valeurs comparables. Nous présentons, à titre d'exemple, le diagramme de l'équilibre liquide-vapeur et les courbes de volatilités relatives à la pression atmosphérique (voir les figures III.34 (a) et (b)), en utilisant les paramètres calculés par la deuxième méthode d'ajustement.



Figures III.35. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($P-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {AAc(1) + AP(2)} $T = 343.15\text{K}$. (Points expérimentaux : ■ [26], Modèle UNIQUAC-HOC:(ligne continue)).

Dans le cas des courbes isothermes, nous représentons l'isotherme d'équilibre liquide-vapeur (voir les figures III-35(a) et (b)) à une température de 343.15 K. Les paramètres obtenus permettent de bien décrire les points expérimentaux pour le faisceau d'équilibre ainsi que les volatilités relatives.

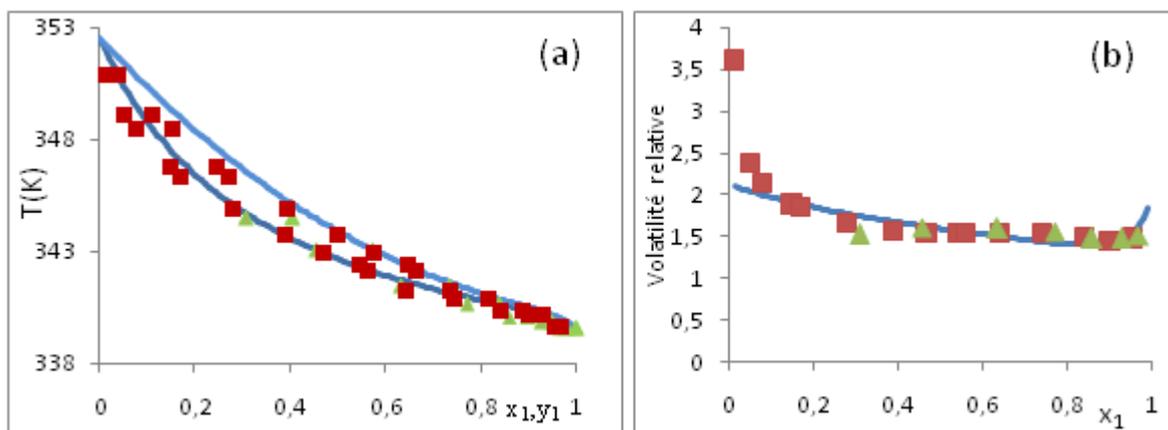
II.2.3.4. Etude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire {Eau + AAc}

Pour le binaire {Eau + AAc} nous avons utilisé les deux méthodes d'ajustement. Les paramètres résultants sont présentés dans le tableau III-19. Un ensemble contenant de nombreuses mesures expérimentales est disponible dans la littérature [52-55, 60, 62-63, 75-77]. Les divers écarts obtenus pour des isobares et des isothermes, pour les deux méthodes d'ajustement, sont regroupées dans les tableaux III.20 et III.21.

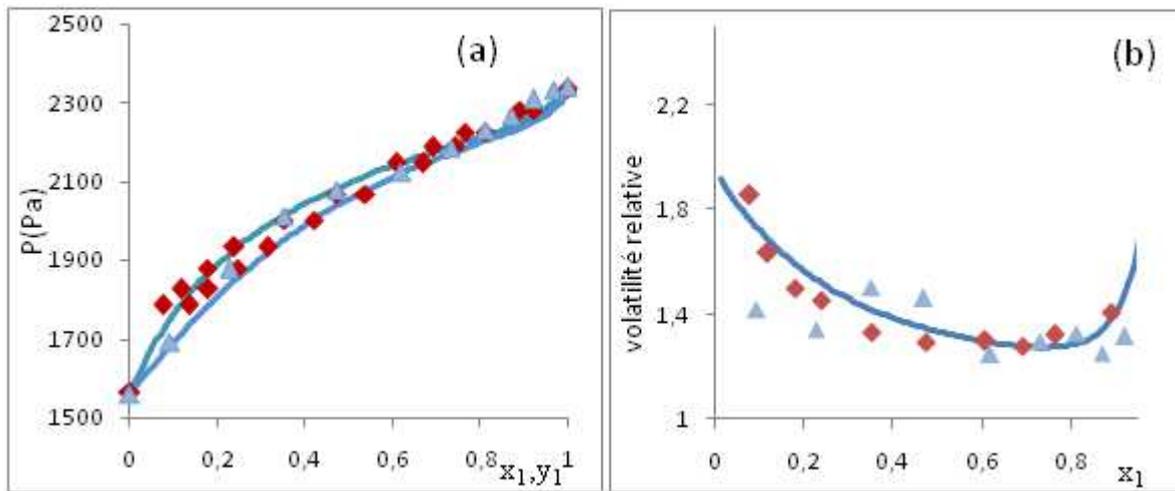
Les deux figures III.36 et III.37 représentent respectivement l'isobare du système {Eau + AAc} à $P = 26.7$ kPa et l'isotherme $T = 293,15$ kPa ainsi que les courbes des volatilités relatives correspondantes, déterminées en utilisant la première méthode du calcul.

Tableau III.19. Paramètres de régression du modèle d'activité UNIQUAC-HOC du système {Eau + AAc}.

Paramètre	Valeurs des paramètres en utilisant :	
	Données d'équilibre (TP-x-y)	volatilité relative (α_{12})
a_{ij}	-0,0207	0,0462
a_{ji}	0,6229	0,6266
$b_{ij} (K^{-1})$	187,5782	182,1513
$b_{ji} (K^{-1})$	-528,9573	-571,4677
η_{ij}	2.5	



Figures III.36. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$ (a)) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau(1) + AAc(2)} à $P = 26.7$ kPa. (Points expérimentaux: ■ [60], ▲ [53] et Modèle UNIQUAC-HOC: ligne continue).



Figures III.37. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) (a) et courbe de la volatilité relative (b) en du système binaire {Eau(1) + AAc (2)} à $T = 293,15$ K. (Points expérimentaux: \blacktriangle [60], \blacklozenge [62] et Modèle UNIQAC-HOC: ligne continue).

Les volatilités relatives varient d'une manière constante en fonction de la fraction molaire d'eau dans la phase liquide. Ces valeurs sont comprises entre 1,2 et 2. Une forte augmentation de volatilité est observée pour des solutions diluées en eau.

Tableau III.20. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données d'équilibre (TP-x-y) pour le mélange {Eau + AAc}.

Source des résultats [Réf.]	isotherme (T)/Isobare (P)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δy_1	$\Delta \alpha_{12}$
Haddad [75]	T=343,15K	0,0099		0,0117	0,1264
Lazeeva [62]	T=293,15K		0,0099	0,0053	0,0430
	T=313,15K		0,0120	0,0097	0,0765
	T=353,15K		0,0104	0,0094	0,0825
Freeman [63]	T=372,8K		0,0235	0,0075	0,0996
	T=412,6K		0,0068	0,0064	0,0841
	T=462,1K		0,0151	0,0081	0,0927
	T=502,9 K		0,0103	0,0125	0,1288
	P=2,666 kPa	0,0006		0,0039	0,0649
Othmer [53]	P=9,332 kPa	0,0006		0,0070	0,0589
	P=26,664 kPa	0,0008		0,0078	0,0764
	P=101,325 kPa	0,0007		0,0060	0,0783
	P=273,71 kPa	0,0009		0,0048	0,0672
	P=790,735 kPa	0,0009		0,0035	0,0500
	P=2169,155 kPa	0,0013		0,0047	0,0576
Shangghai College,[55]	P=101,325 kPa	0,0003		0,0039	0,0454
Busset [54]	P=101,325 kPa	0,0006		0,0069	0,0815
Bonauguri[76]	P=101,325 kPa	0,0006		0,0089	0,1294
Povarnin [77]	P=101,325 kPa	0,0006		0,0065	0,0866
	P=13,33 kPa	0,0011		0,0031	0,1031
Gillmont[52]	P=101,326 kPa	0,0002		0,0024	0,0615
	P=101,327 kPa	0,0004		0,0087	0,1067
	P=101,328 kPa	0,0005		0,0085	0,1558
	T=293,15 K		0,0101	0,0095	0,0970
	T=298,15 K		0,0081	0,0073	0,0929
	T=303,15K		0,0084	0,0087	0,0916
	T=308,15 K		0,0079	0,0093	0,0865
	T=313,15 K		0,0074	0,0083	0,0809
Marek[60]	T=318,15K		0,0075	0,0117	0,1114
	T=323,15 K		0,0064	0,0109	0,0956
	P=53,329 kPa	0,0003		0,0073	0,1040
	P=99,765 kPa	0,0007		0,0073	0,1097
	P=9,766 kPa	0,0011		0,0103	0,4069
	P=26,66448 kPa	0,0012		0,0083	0,0948
	P=101,325 kPa	0,0006		0,0069	0,0791

Tableau III.21. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des volatilités relatives (α_{12}) pour le mélange {Eau + AAc}.

Source des résultats [Réf]	Isotherme (T)/Isobare(P)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx	Δy	$\Delta \alpha_{12}$
Haddad [75]	T=343,15K	0,0089		0,0041	0,0060	0,1301
Lazeeva [62]	T=293,15K		0,0085	0,0019	0,0025	0,0367
	T=313,15K		0,0094	0,0031	0,0045	0,0599
	T=353,15K		0,0093	0,0040	0,0052	0,0814
Freeman [63]	T=372,8 K		0,0228	0,0037	0,0040	0,1067
	T=412,6K		0,0066	0,0030	0,0036	0,0879
	T=462,1K		0,0179	0,0034	0,0047	0,0950
	T=502,9 K		0,0086	0,0062	0,0066	0,1318
Othmer [53]	P=2,666 kPa	0,0007		0,0017	0,0018	0,0709
	P=9,332 kPa	0,0006		0,0033	0,0035	0,0585
	P=26,664 kPa	0,0008		0,0038	0,0040	0,0757
	P=101,325 kPa	0,0007		0,0033	0,0032	0,0817
	P=273,71 kPa	0,0009		0,0026	0,0027	0,0743
	P=790,735 kPa	0,0008		0,0019	0,0019	0,0541
	P=2169,155 kPa	0,0013		0,0025	0,0029	0,0654
Shanghai College, [55]	P=101,325 kPa	0,0002		0,0027	0,0021	0,0482
Busset [54]	P=101,325kPa	0,0004		0,0032	0,0025	0,0604
Bonauguri [76]	P=101,325 kPa	0,0006		0,0046	0,0046	0,1284
Povarnin [77]	P=101,325kPa	0,0007		0,0036	0,0041	0,1043
	P=13,33kPa	0,0011		0,0023	0,0018	0,1070
Gillmont [52]	P=101,326 kPa	0,0003		0,0020	0,0022	0,0744
	P=101,327 kPa	0,0005		0,0064	0,0047	0,1207
	P=101,328 kPa	0,0006		0,0057	0,0044	0,1583
Marek [60]	T=293,15K		0,0114	0,0045	0,0060	0,1094
	T=298,15K		0,0094	0,0037	0,0041	0,0901
	T=303,15 K		0,0092	0,0042	0,0047	0,0969
	T=308,15 K		0,0085	0,0045	0,0044	0,0835
	T=313,15 K		0,0083	0,0033	0,0038	0,0744
	T=318,15 K		0,0076	0,0051	0,0060	0,1097
	T=323,15K		0,0066	0,0044	0,0055	0,0949
	P=53,329 kPa	0,0002		0,0052	0,0044	0,1188
	P=99,765 kPa	0,0007		0,0034	0,0038	0,1116
	P=9,766 kPa	0,0010		0,0036	0,0051	0,3890
	P=26,668 kPa	0,0011		0,0030	0,0041	0,0842
P=101,325 kPa	0,0005		0,0032	0,0039	0,0840	

Les deux méthodes d'ajustement donnent des résultats satisfaisants et comparables. Les deux ensembles des valeurs des paramètres sont fiables pour la représentation des diagrammes d'équilibre ainsi que des volatilités relatives.

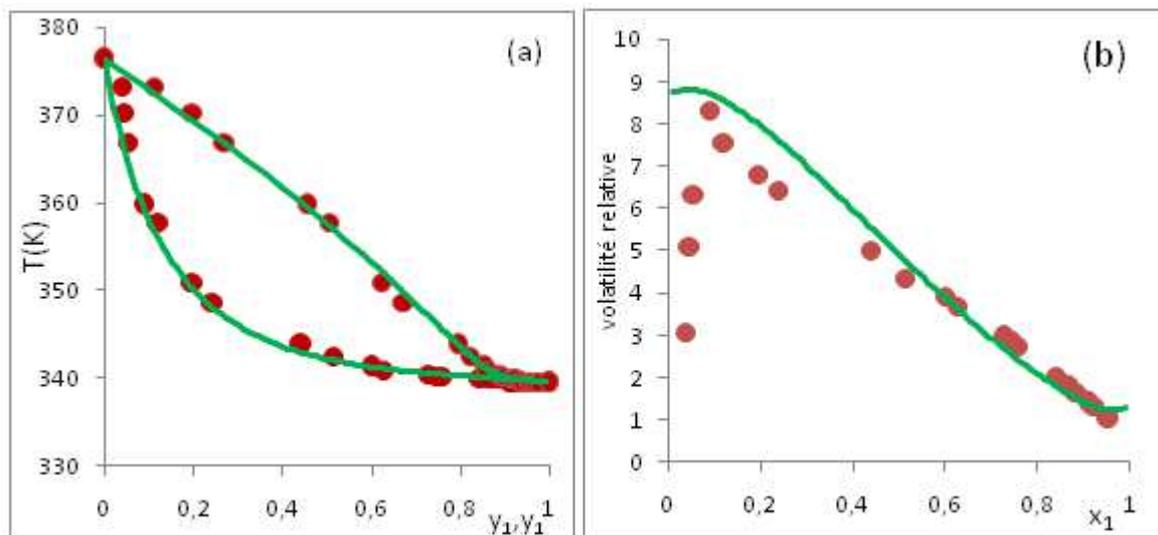
II.2.3.5. Etude de l'équilibre liquide-vapeur du mélange binaire {Eau + AP}

Les données d'équilibres liquide-vapeur du binaire {Eau + AP} sont disponibles dans la littérature. A partir des données expérimentales [17, 26] relatives à ce mélange binaire (tableaux III.22 et III.23), nous avons choisi celles de Miyamoto [26] et Rivenq [17] pour la détermination des valeurs des paramètres du modèle UNIQUAC-HOC. Les autres données sont évaluées avec les paramètres obtenus lors de la régression.

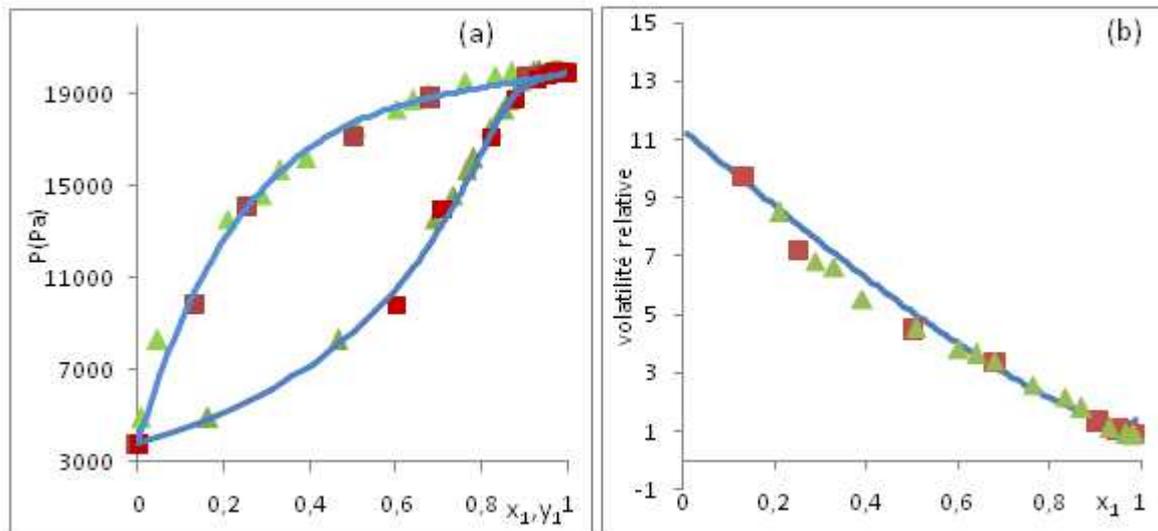
Des exemples de diagrammes d'équilibres (TP-x-y) et de courbes de volatilités relatives (α_{12}) sont représentés dans les figures III.38 et III.39 respectivement à une pression de 26.7 kPa et à une température de 333.15 K. La première méthode d'ajustement de paramètres est considérée pour le traçage de ces courbes.

Tableau III.22. Paramètres d'ajustement du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC pour le mélange {Eau + AP}.

Paramètre	Valeurs des paramètres en utilisant :	
	Données d'équilibre (TP-x-y)	Volatilité relative (α_{12})
a_{ij}	0,0000	0,0000
a_{ji}	0,0000	0,0000
$b_{ij}(\text{K}^{-1})$	62,0418	12,3218
$b_{ji}(\text{K}^{-1})$	-288,0640	-214,9703
η_{ji}	2.5	



Figures III.38. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau + AP} à $P = 26.7$ kPa. (Points expérimentaux: ● [17] et Modèle UNIQUAC-HOC : ligne continue).



Figures III.39. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (T - x_1 - y_1) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau + AP} à $P = 333,15$ K. (Points expérimentaux : ▲ [18], ■ [56], Modèle UNIQUAC-HOC: ligne continue).

Même à des basses pressions, les valeurs de la volatilité relative varient rapidement en fonction des fractions molaires en Acide propanoïque dans la phase liquide. Ces variations sont fortes (elles passent de 9 et 11 jusqu'à la valeur de l'unité qui correspond à l'eau pure). Notons également que le modèle utilisé ne peut pas représenter la chute brutale de la volatilité relative sous la pression atmosphérique pour les mélanges contenant de faibles teneurs en eau (figure III.26). Les écarts enregistrés par les deux méthodes du calcul sont listées respectivement dans les deux tableaux III.23 et III.24.

Remarque :

Généralement, les deux méthodes d'ajustement conduisent à des résultats comparables. Les déviations observées au niveau des volatilités relatives par les deux méthodes de calcul sont assez importantes.

Tableau III.23. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données d'équilibre (TP-x-y) pour le mélange binaire {Eau + AP}.

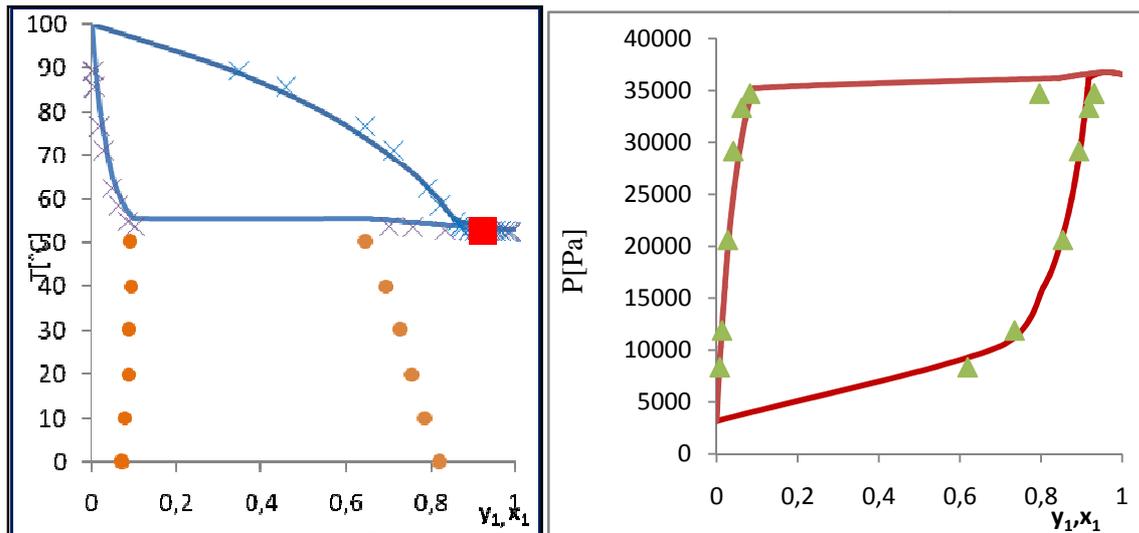
Source des résultats [Réf.]	isotherme(T) /Isobare (P)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δy	Δa_{12}
Rafflenbeul [18]	T=333,15 K		0,0023	0,0206	1,5109
	T=353,15 K		0,0020	0,0169	0,5330
	T=363,15 K		0,0015	0,0116	0,3423
	T=373,15 K		0,0026	0,0219	0,6821
Othmer [53]	P=101,325 kPa	0,0210		0,0296	1,2165
Johnson [78]	P=101,325 kPa	0,0092		0,0516	1,4381
	P=101,325 kPa	0,0025		0,0081	0,2149
Amer Amezaga [56]	T=313,15 K		0,0262	0,0086	0,4224
	T=323,15 K		0,0115	0,0091	0,3851
	T=333,15 K		0,0137	0,0074	0,2866
Dakshininmaurty [19]	P=101,325 kPa	0,0177		0,0848	2,7611
Aristovich [79]	P=101,325 kPa		0,0100	0,0472	1,6368
Miyamoto [26]	T=343,15K		0,0648	0,0237	1,5320
Rivenq [17]	P=13,33 kPa	0,0015		0,0145	0,5717
	P=53,33 kPa	0,0024		0,0212	0,7303
	P=26,67 kPa	0,0041		0,0364	1,1402
	P=101,325 kPa	0,0040		0,0283	0,8272
Brazauskene [80]	T=313,15K		0,1735	0,0610	4,2163
	T=323,15K		0,1619	0,0582	3,6855
	T=333,15K		0,1549	0,0560	3,2558
Ito [58]	P=9,323 kPa	0,0129		0,0760	4,3157
	P=26,67 kPa	0,0124		0,0666	3,1456
	P=101,325 kPa	0,0116		0,0559	2,0561
Wright [81]	T=303,15K		0,0599	0,0466	2,5873

Tableau III.24. Résultats d'ajustement à partir des données des volatilités relatives pour le mélange {Eau + AP}.

Source des résultats [Réf.]	Isotherme (T) /isobare (P)	$\Delta T/T$	$\Delta P/P$	Δx_1	Δy_1	$\Delta \alpha_{12}$
Rafflenbeul [18]	T=333,15K		0,0184	0,0059	0,0102	1,1095
	T=353,15K		0,0147	0,0072	0,0083	0,4841
	T=363,15 K		0,0099	0,0063	0,0056	0,2984
	T=373,15K		0,0138	0,0071	0,0096	0,5253
Othmer [53]	P=101,325 kPa	0,0207		0,0219	0,0163	1,2110
Johnson [78]	P=101,325 kPa	0,0082		0,0253	0,0292	1,3926
	P=101,325 kPa	0,0026		0,0070	0,0061	0,2802
Amer Amezaga [56]	T=313,15K		0,0262	0,0061	0,0052	0,4855
	T=323,15K		0,0160	0,0067	0,0058	0,4518
	T=333,15K		0,0132	0,0058	0,0051	0,3375
Dakshininmaurty [19]	P=101,325 kPa	0,0144		0,0397	0,0510	2,7366
Aristovich [79]	P=101,325 kPa	0,0093		0,0381	0,0277	1,6343
Miyamoto [26]	T=343,15K		0,0576	0,0060	0,0173	1,7847
	P=13,33 kPa	0,0101		0,0439	0,0320	2,8274
Rivenq [17]	P=53,33 kPa	0,0095		0,0395	0,0277	2,3293
	P=26,67 kPa	0,0082		0,0318	0,0186	1,5887
	P=101,325 kPa	0,0083		0,0310	0,0213	1,4781
Brazauskene [80]	T=313,15K		0,1488	0,0544	0,0248	3,8183
	T=323,15K		0,1414	0,0512	0,0250	3,3683
	T=333,15K		0,1387	0,0463	0,0271	3,0190
Ito [58]	P=9,323 kPa	0,0111		0,0437	0,0482	4,0955
	P=26,67 kPa	0,0097		0,0490	0,0204	2,3801
	P=101,325 kPa	0,0112		0,0333	0,0333	1,9840
Wright [81]	T=303,15K		0,0525	0,0297	0,0303	2,5682

II.2.3.6. Etude de l'équilibre liquide-liquide-vapeur du mélange binaire {Eau + Acroléine}

L'ajustement des paramètres binaires de ce mélange montre bien l'existence d'une démixtion liquide-liquide. Le diagramme de phase liquide-liquide-vapeur est représenté sur les figures III.40. Notons également que les paramètres fournis par le logiciel « Aspen PlusTM » conduisent à des résultats satisfaisants sont regroupés dans le tableau III.25.



Figures III.40. Diagramme d'équilibre Liquide-liquide-vapeur du binaire {Acroléine(1) + Eau(2)} à $P = 101.15\text{kPa}$ (a) et à $T = 298,15\text{ K}$. (Les points expérimentaux : \times [81], \bullet [82], \blacksquare [83], \blacktriangle [84], Modèle UNIQUAC-HOC: ligne continue).

Tableau III.25. Paramètres donnés dans la base de données du logiciel « Aspen PlusTM » pour le mélange {Eau + Acroléine}.

Paramètre	Aspen Plus TM
a_{ij}	0
a_{ji}	0
$b_{ij} (K^{-1})$	-537,0946
$b_{ji} (K^{-1})$	40,5786

III. Conclusion

L'objectif de cette partie de travail est de déterminer des nouvelles valeurs pour les paramètres des interactions binaires et de les utiliser dans certains modèles thermodynamiques en vue d'améliorer leurs performances dans la prédiction des grandeurs de mélange et des équilibres entre phases pour des systèmes contenant des acides carboxyliques. Les modèles thermodynamiques étudiés sont :

- L'équation d'état cubique P-R [7]
- L'équation PC-SAFT [1-2]
- Les modèles des coefficients d'activité (UNIQUAC [3], NRTL [11], Van Laar [10]) associés à une corrélation (Hayden et O'connell / Nothnagel)

Les résultats obtenus montrent que le modèle UNIQUAC-HOC donne des résultats intéressants et satisfaisants. Une deuxième partie comporte les résultats de calcul obtenus lors

de l'utilisation de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] pour des systèmes contenant des acides carboxyliques : les résultats sont globalement satisfaisants mais l'équation présente des limites d'utilisation. En effet, les écarts entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont assez importantes 5 %. Ainsi ce modèle n'est pas recommandé pour les mélanges {Eau + AA} et {Eau + AP} (des valeurs des écarts supérieures à 13%).

Notre choix se tourne plutôt vers l'utilisation préférentielle du modèle UNIQUAC- HOC. Ce dernier a donc été ajusté pour la quasi-totalité des systèmes et des données présentées dans le chapitre I. Nous avons déterminé les différents paramètres en considérons deux méthodes d'ajustement basées sur les données (TP-x-y) ou les données de volatilité relative (α). Les résultats obtenus par les deux méthodes d'ajustement sont comparables. Les paramètres obtenus sont satisfaisantes pour la représentation des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et les volatilités relatives dans le cas des systèmes binaires envisagés.

IV. Nomenclature

Symboles latins

a, b et c :	Paramètres d'interactions binaires
f :	Fugacité
h :	Enthalpie molaire (J/mol)
P :	Pression (Pa)
T :	Température (K)
x :	Fraction molaire en phase liquide
y :	Fraction molaire en phase vapeur

Symboles grecs

Δ :	Différence/écart
γ :	Coefficient d'activité
ϕ :	Coefficient de fugacité
α :	Volatilité relative
ε/k :	Paramètre d'énergie de segment
σ :	Diamètre de segment (Å°)
ε^{AB} :	Energie d'association (K)
η :	Paramètre d'association de Hayden et O'Connell
k^{AB} :	Volume d'association (Å°) ³
τ :	Paramètres énergétiques
η :	Paramètre d'association de Hayden et O'Connell

Abréviations

AA :	Acide acrylique
AAc :	Acide acétique
AP :	Acide propanoïque
ELV :	Equilibre Liquide-Vapeur
ELL :	Equilibre Liquide-liquide
HOC :	Hayden et O'Connell
NRTL	Non-RandomTwo Liquid Model
PC	Perturbed Chain
P-R	Peng-Robinson
NRTL	Non-RandomTwo Liquid Model
SAFT :	Statistical Associating Fluid Theory
UNIQUAC:	Universal Quasi-Chemical Approach

Exposants

gaz :	Phase gaz
liq :	Phase liquide
sat :	Saturation
vap :	Phase vapeur

Indices

c :	Critique
i :	Constituant
mix :	Mélange

IV. Références bibliographiques

- [1] **Gross, J.; Sadowski, G.**, Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 5510, 41.
- [2] **Gross, J.; Sadowski, G.**; Perturbed-Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1244.
- [3] **Abrams D. S., Prausnitz J. M.**, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.*, **1975**, 116-128.
- [4] **Hayden; J. G., O'Connell; J. P.**, Generalized method for predict in second virial coefficients, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1975**, 14, 209.
- [5] **Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M.**, Newreference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1709.
- [6] **Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M.**SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 52, 31.
- [7] **Peng, D. Y., Robinson, D. B.**, A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 59–64.
- [8] **Abbott M. M., VanNess H. C.**, thermodynamic of solutions containig reactivities species, *Fluid phase equilib.* **1992**, 53, 53-119.
- [9] **Nothnagel K. H., Abrams D. S., Prausnitz J. M.** , Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1973**, 12, 25.
- [10] **Van Laar J.J.**, Sechs vortage uber das thermodynamische potential, *Z. Physik. Chem.*, **1910**, 72, 723.
- [11] **Renon H., Prausnitz J. M.**, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* **1968**, 14, 135-144.
- [12] Aspen physical property system, Physical property Methods and Models 11.1, Aspen technology Inc, USA, **2001**.
- [13] **In Jae Myung**, Tutorial on maximum likelihood estimation, *Journal of Mathematical Psychology* , **2003**, 47 90–100.
- [14] **Chubarov,G.A.; Danov,S.M.; Brovkina,G.V.** , Liquid-Vapor Equilibrium in the Systems Butyl Alcohol - Acrylic Acid, Propyl Alcohol - Acrylic Acid, Water - Acrylic Acid and Acetic Acid - Acrylic Acid, *Collect.Czech.Chem.Commun* , **1976**, vol 49, 6, 14-1857.
- [15] **Trybula, S.; Bandrowski, J.**, The Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Systems of Carboxylic Acids, *Inz. Chem.* **1976**, vol 49, 6, 14-1857.
- [16] **Linek J et Wichterle I** Liquid-Vapor Equilibrium LX. The System Acetic Acid - Acrylic Acid at 200 Torr, *collect. cz. chem. Commun.*, **1973**, 38(7), 1853-1857.
- [17] **Rivenq, F.**, Nr.219 - Ebulliometric Measurements of Mixtures Water and Propionic Acid, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 1392-1395.
- [18] **Rafflenbeul L.; Hartman H.**; A Dynamic Apparatus for the Determination of Vapor-Liquid Phase Equilibrium, *Chem. Techn.* **1978**, 7(4), 145-148.

- [19] **Dakshininmaury P., Rao G.J., Rao. C.V.**, Vapor-Liquid Equilibrium in the System Propionic Acid - Water at Isothermal Conditions (40, 50, 60 C), Liet. TSR Aukst. *Mokyklu Mokslo Darb. Chem. Chem. Technol.* 1961, 11,226-228.
- [20] **Olson, J.D.; Morrison, R.E.; Wilson L. C.**, Thermodynamics of Hydrogen-Bonding Mixtures. 5. GE, HE, and TSE and Zeotropy of Water + Acrylic Acid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47, 5127–5131.
- [21] **Frolov, A.F.; Loginova, M.A.** Liquid-vapor equilibrium in the system acrylic acid-water, *J. RUSS. Phy. Chem.*, 41, **1967**, No.8.
- [22] **Mikhailova, O.K.; Markuzin, N.P.** Liquid-Associated Vapor Equilibrium in Formic Acid - Acetic Acid and Acetic Acid - Propionic Acid Systems at 40 C, *J. Gen. Chem. USSR*, 52(10), **1982**, 19 26-1 928.
- [23] **Tamir, A.; Wisniak, J.**, Vapor-Liquid Equilibria in Associating Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **1975**, 30(92509) 335-342.
- [24] **Malijevská, I.; Sysova, M.; Vlcková, D.**, Vapor-Liquid Equilibrium in Strongly Associated Systems. The Systems Acetic Acid - Propionic Acid and Acetic Acid - Trifluoroacetic Acid, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1986**, 51(1), 194-205.
- [25] **Serafimov, L. A.; Kushner, T. M.; L'vov, S.V.** Liquid-Vapor Equilibrium in the Acetic Acid - Propionic Acid System at Atmospheric Pressure, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1962**, 36(8), 992-993.
- [26] **Miyamoto, S.; Nakamura, S.; Iwai, Y.; Arai, Y.**, Measurement of Isotherm Vapor-Liquid Equilibria for Monocarboxylic Acid + Monocarboxylic Acid Binary Systems with a Flow-Type Apparatus, *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46(2), 405-409.
- [27] **Wertheim, M.** Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.* **1984**, 35, 35.
- [28] **Wertheim, M.** Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.* **1986**, 42, 459.
- [29] **Elliott, J. R.; Vahid, A.** Transferable intermolecular potentials for carboxylic acids and their phase behavior. *AIChE J.* **2010**, 56, 485.
- [30] **Derawi, S. O.; Zeuthen, J.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M.** Extension of the CPA equation of state to organic acids. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, 225, 107.
- [31] **Kontogeorgis, G. M.; Voutsas, E.; Yakoumis, I.; Tassios, D. P.** An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 4310.
- [32] **Breil, M. P.; Kontogeorgis, G. M.; Behrens, P. K.; Michelsen, M. L.** Modeling of the Thermodynamics of the Acetic Acid-Water Mixture Using the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 5795.
- [33] **Fu, Y. H.; Sandler, S. I.** A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 1897.
- [34] **Huang, S. H.; Radosz, M.** Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules extension to fluid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 1994.
- [35] **Van der Waals J. D.** Over de Continuïteit van de Gas-en Vloeistof toestand, Doctoral Dissertation, Leyden , **1873**.

- [36] **Wolbach, J. P.; Sandler, S. I.** Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of hydrogen-bonding fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4041.
- [37] **Wolbach, J. P.; Sandler, S. I.** Thermodynamics of hydrogen bonding from molecular orbital theory: 1. Water. *AIChE J.* **1997**, 43, 1589.
- [38] **Sandler, S. I.; Wolbach, J. P.; Castier, M.; Escobedo-Alvarado, G.** Modeling of thermodynamically difficult systems. *Fluid Phase Equilib.* **1997**, 136, 15.
- [39] **Wolbach, J. P.; Sandler, S. I.** Using molecular orbital calculations to describe the phase behavior of cross-associating mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 2917.
- [40] **VDI-Warmeatlas. VDI-Gesellschaft** Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC). *Dusseldorf, Germany*, **1994**.
- [41] **Daubert, T. E., Danner, R. P.; Sibul, H. M. ; Stebbins, C. C.,** Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation. Washington: *Taylor & Francis*, **1989**.
- [42] Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Data Project; Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, *College Station, TX*, **1984**.
- [43] **Young, S.** The Vapour-Pressure, Specific Volumes, Heats of Vaporization, and Critical Constants of Thirty Pure Substances. *Proc. Roy. Soc. A* **1910**, 12, 374.
- [44] **Child, W.** Ph.D. Thesis, University of Wisconsin, **1955**.
- [45] **Ambrose, D.; Ellender, J. H.; Gundry, H. A.; Lee, D.,** Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. LI. The Vapour Pressures of Some Esters and Fatty Acids. *J. Chem. Thermodyn.*, **1981**, 13, 795.
- [46] **Linek, J.; Wichterle, I.** Liquid-Vapor Equilibrium LX. The System Acetic Acid - Acrylic Acid at 200 Torr. *Collect. Czech. Commun.* **1973**, 38, 1853.
- [47] **Kirk-Othmer**, Encyclopedia of Chemistry; Interscience: New York, **1978**.
- [48] **Young, S.** The Internal Heat of Vaporization constants of thirty pure substances. *Sci. Proc. R. Dublin Soc.* **1910**, 12, 374.
- [49] **Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P.,** The properties of gas and liquids, 5th ed.; McGraw Hill: New York, **2001**.
- [50] **Pryanikova, R. O.; Plenkina, R. M.; Kuzyakina, N. V.** Phase equilibriums and volume correlations in the propionic acid-isobutylene system. *Himi. promy.* **1987**, 1, 13.
- [51] **Ambrose, D.; Ghiasee, N. B.,** Vapor Pressures and Critical Temperatures and Critical Pressures of Some Alkanoic Acids: C1 to C10. *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, 19, 505.
- [52] **Gillmont, R.; Othmer, D.,** Composition of vapors from boiling binary solutions; H₂O-AcOH system at atmospheric and subatmo- spheric pressures. *J. Ind. Eng. Chem.* **1944**, 36, 1061.
- [53] **Othmer, D. F.; Silvis, S. J.; Spiel, A.,** Composition of vapors from boiling binary solutions. Pressure equilibrium still for studying water-acetic acid system. *J. Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1864.
- [54] **Brusset, H.; Kaiser, L.; Hocquel, J.,** New cyclic ebulliometer. *Chim. Ind., Gen. Chim.* **1968**, 99, 220.
- [55] **Shangghai, S. C. C. E. , INST.** **1976**, *Petrochem. Acta Chimica Sinica* 34, 79.

- [56] **Amer Amezaga, S.**, Vapor-liquid equilibrium at 760 mm of binary systems formed by propionic acid with water and n-amyl, isoamyl, sec-amyl, tert-amyl, and n-hexyl alcohols. *Anal. Quim. (1968–1979)*. **1975**, 71, 127.
- [57] **Kushner, T. M.; Tatsievskaya, G. I.; Serafimov, L. A.**, Liquid-vapor phase equilibrium in the water-formic acid-propionic acid system under atmospheric pressure., *Zh. Fiz. Khim.* **1967**, 41, 237.
- [58] **Ito, T.; Yoshida, F.**, Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems: Water-formic acid, water acetic acid and water-propionic acid. *J. Chem. Eng. Data*, **1963**, 8, 315, 1963.
- [59] **Attia, A.; Mutelet, F.; Moise, J. C.; Solimando, R.; Jeday, M. R. ;Tretjak, S.; Baba-ahmed, A.** Thermodynamic modeling of acrylic acid purification process. Abstracts of Papers, 243rd ACS National Meeting & Exposition, San Diego, CA, United States, Mar. 25–29, 2012; *American Chemical Society: Washington, DC*, **2012**; IEC-217.
- [60] **Marek, J.**, Vapor-liquid equilibria in mixtures containing an associating substance. III. Binary and ternary systems of water, acetic acid, and acetic anhydride at 400 mm. Hg. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1956**, 21, 269.
- [61] **Mikhailova, O.; Markuzin, N.** Study of liquid-associated vapor equilibrium in the formic acid–acetic acid–propionic acid system at 40°C. *Zh. Obshch. Khim.*, **1983**, 53, 713
- [62] **Lazeeva, M.; Markuzin, N.** Experimental Data on Phase Equilibrium and on Chemical Equilibrium in the Vapor in the System Acetic Acid-Water at 20 deg. *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad)* **1973**, 46, 360.
- [63] **Freeman, J. R.; Wilson, G. M.** High Temperature Vapor-Liquid Equilibrium Measurements on Acetic Acid/Water Mixtures. *AIChE Symp. Ser.* **1985**, 81, 14.
- [64] **Antoine, C.**, Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, **1888**, 107: 681–684, 778–780, 836–837.
- [65] *The Theory of Intermolecular Forces*, A.J. Stone, Oxford University Press (Oxford), **1996**.
- [66] **Stull, D.R.**, Vapor Pressure of Pure Substances. *Ind Eng Chem.*, **1947**, 39, 517-540.
- [67] **Riddick, J.A., Bunger, W.B.**; *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*. 3rd ed. New York: Wiley Interscience, **1970**.
- [68] **Watson K. M.**, DIPPR Equation of heat vaporization. *Cryogenics*, **1943**, 13: 470-482.
- [69] Données Industrielles (voir annexe A-III).
- [70] **Jaspersen, Louis V., Loren C. Wilson, C. Jeff Brady, W. Vincent Wilding, et Grant M. Wilson**, Vapor association of mono-carboxylic acids from heat of vaporization and PVT measurements, *AIChE Symposium Series* 85 , **1989**, 102-139.
- [71] **Dymond, J. H, Smith E.B**, The Viriel coefficients of pure gases and mixtures: a critical compilation, *Calarendon, Oxford*, **1980**.
- [72] **Cigna, R; Sebastiani, R**, Liquid-vapor equilibrium of the water-acrylic acid system at low pressure”. *Ann. Chim. (Rome)*, **1964**, 54, 1038.
- [73] **Yuan,Q.; Chang,Y.C.**, Vapor-Liquid Equilibria for Binary Systems of Acetic - Propionic Acid, Propionic - Butyric Acid and Acetic - Butyric Acid and Liquid Liquid

Equilibria for Ternary Systems of Acids - Ethyl Acetate – Water, *J.Ranliao Huaxue Xuebao*, **1959**, 4(2), 164-172.

[74] **Haddad P.O., Edmister W.C., J.** Phase equilibriums in acetic acid-diethylketone-water system, *Chem. Eng. Data*, **1972**, 17, 275.

[75] **Bonauguri, E., Carpani, Z., Dall'Orto, D.** Chem. Ind. (Milan) , **1956**, 38, 768.

[76] **Povarnin, G.; Markov, A. J.;** *Russ. Phys.-Chem. Soc.*, **1924**, 55, 381.

[77] **Johnson, A.I.; Furter, W. F.; Barry, T. W.** A Phase Equilibrium Study of the System n-Octane - Water - Propionic Acid, *Can. J. Technol.*, **1943**, 32(5), 614-620.

[78] **Aristovich, V. Yu.; Levin, A.I.; Morachevskii, A.G.,** Vapor-Liquid Equilibrium in Systems Consisting of Carboxylic Acids with Water, *Tr. Vses. Nauchno Issled. Inst. Neftekhim. Protsessov*, **1962**, 15, 84-101.

[79] **Brazauuskene D.J., Mishenko K.P., Tsiparis I.N.,** Lietuvos Zemes. Ukio Akad. Moksoliniai Darbai 6.141.

[80] **Wright, E.H.M.; Akhtar, B.A.,** Soluble Surface Films of Short-chain monocarboxylic Acids on Organic and Aqueous Substrates, *J. Chem. Soc. B.* **1970**, 151-157.

[81] **Kirsanova, R.P., Byk S.Sh.,** Liquid-Vapor Equilibrium in the Water - Acrolein System at 200 mm Hg, *J. Appl. Chem. USSR*, **1961**, 34(6), 1310-1312.

[82] **Stephenson, R.M.** Mutual Solubility of Water and Aldehydes, *J. Chem. Eng. Data*, **1993**, 38(4), 630-633.

[83] **Chang, T.; Shih, T. T,** Development of an Azeotropic Distillation Scheme for Purification of Tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilib.* **1989**, 52 (0378-3812), 161-168.

[84] **Pierotti, G.J.; Deal, C.H.; Derr, E. L.,** Activity Coefficients and Molecular Structure, *J. Ind. Eng. Chem.* **1959**, 51(1), 95-102.

[85] **Fnena, K. Mejbri, A. Bellagi,** une nouvelle corrélation pour la pression de saturation des substances pures, *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 6 (1), 2004, 125-137.

[86] **O. Chouaieb, J. Ghazouani, A. Bellagi,** Simple correlations for saturated liquid and vapor densities of pure fluids, *Thermochimica Acta* , **2004** ,424 (1), 43-51.

[87] **J. Ghazouani, O. Chouaieb, A. Bellagi,** Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide, *Thermochimica Acta* 432 (1), 2005, 10-19.

[88] **K. Mejbri, A. Bellagi,** Corresponding states correlation for the saturated vapor pressure of pure fluids, *Thermochimica Acta* , 436 (1), 2005, 140-149.

[89] **K. Mejbri, A. Bellagi,** Modelling of the thermodynamic properties of the water–ammonia mixture by three different approaches, *International Journal of Refrigeration*, 29 (2), 2006, 211-218.

Conclusion générale et perspectives

Notre travail porte sur la contribution à l'amélioration des performances de modèles thermodynamiques pour le calcul et la prédiction des propriétés thermodynamiques et des équilibres entre phases dans le cas de mélanges contenant de l'acide acrylique.

Il a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'équipe de recherche « Thermodynamique et Energie » au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés à l'Université de Lorraine à Nancy (France), l'unité de recherche « Energétique et Environnement » à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Gabès de l'Université de Gabès (Tunisie) et la Société industrielle « Arkema » à Carling Saint Avold (France).

Les principaux objectifs de cette étude sont :

- la réalisation d'une étude bibliographique sur les principaux procédés de fabrication de l'acide acrylique et la collecte des valeurs des propriétés thermodynamiques disponibles pour les systèmes binaires contenant des acides carboxyliques,
- la réalisation d'une série de mesures expérimentales pour les propriétés de mélanges (en particulier : enthalpie d'excès et volume d'excès) et des équilibres entre phases pour un ensemble des mélanges binaires et ternaires contenant des acides carboxyliques,
- la contribution à l'amélioration des principaux modèles thermodynamiques utilisés dans le calcul et la prédiction des propriétés des systèmes contenant des acides carboxyliques en se basant sur les mesures expérimentales effectuées et les données disponibles de la littérature.

L'étude bibliographique des principaux procédés de synthèse de l'acide acrylique nous a permis d'identifier deux catégories des procédés :

- les procédés utilisant des dérivés pétroliers tels que le propylène, l'éthylène, etc,
- les procédés par voie biochimique basés essentiellement sur l'utilisation du glycérol.

Notre étude s'est limitée à l'étape de purification du procédé de synthèse de l'acide acrylique à partir de l'oxydation de propylène. Après l'identification des principaux produits intervenant dans l'étape de purification à savoir : l'eau, l'acide acrylique, l'acide acétique,

l'acide propanoïque, le furfural et l'acroléine, nous avons effectué une recherche bibliographique des propriétés thermodynamiques de ces produits et de leurs mélanges disponibles auprès de l'industriel et au niveau de la littérature. Les données fournies par l'industriel concernent uniquement l'enthalpie de vaporisation de l'acide acrylique. Les données disponibles dans la littérature sont limitées et souvent en contradiction les unes avec les autres, comme par exemple pour la présence ou la négation d'un azéotrope pour le mélange binaire {Eau + Acide acrylique} à la pression atmosphérique.

Nous avons également constaté l'insuffisance des données expérimentales concernant les propriétés thermodynamiques de l'acide acrylique et d'une façon générale celles relatives aux acides carboxyliques telles que : enthalpie d'excès, volume d'excès, etc. Il a été donc nécessaire de réaliser des mesures expérimentales complémentaires pour valider et élargir les domaines des propriétés existantes et compléter certaines propriétés inexistantes. Pour cela, nous avons effectué une série de mesures pour un ensemble de mélanges contenant des acides carboxyliques. Ces mesures concernent :

- les équilibres liquide-liquide pour des mélanges ternaires {Eau + Acide acrylique + MIBK}, {Eau + Acide acrylique + Toluène}, {Eau + Acide acrylique + P-xylène}, {Eau + Acide acrylique + O-xylène},
- les équilibres liquide-vapeur pour des mélanges binaires {Eau + Acide acrylique}, {Acide acétique + Acide propanoïque} et {Acide acétique + Acide acrylique}. Notons que ces mesures réalisées par ébulliométrie, sont particulièrement délicates, en particulier dans le cas des systèmes contenant de l'acide acrylique à cause de sa forte propension à polymériser surtout pour les températures élevées,
- les enthalpies d'excès pour les mélanges {Eau + Acide acrylique}, {Acide acétique + Acide propanoïque}, {Eau + Acide acétique}, {Eau + Acide propanoïque}, {Acide acétique + Acide propanoïque} et {Acide acétique + Acide acrylique},
- les volumes d'excès pour les mélanges binaires {Eau + Acide acrylique} et {Eau + Acide acétique}.

Les résultats obtenus ont été exploités sous formes des tableaux et des figures reliant les grandeurs mesurées aux fractions molaires des constituants considérés. Il est à signaler qu'une grande partie des propriétés disponibles dans la littérature sont en accord avec nos

résultats de mesures. L'ensemble des données (nos mesures et les valeurs de la littérature) ont été exploitées selon deux approches de modélisation des équilibres liquide-vapeur, à savoir : l'approche symétrique (ϕ - ϕ) et l'approche dissymétrique (γ - ϕ).

Les divers modèles thermodynamiques et équations d'état utilisées dans cette étude, sont :

- l'équation d'état cubique Peng-Robinson (P-R) et l'équation d'état PC-SAFT appliquées simultanément en phases liquide et vapeur,
- les modèles thermodynamiques de coefficients d'activité en phase liquide NRTL, UNIQUAC et Van Laar, associés respectivement à diverses équations d'état en phase vapeur : celles du gaz parfait et de Viriel associée elle même aux corrélations de Hayden et O'Connell et de Nothnagel.

Pour l'équation d'état Peng-Robinson, les résultats de calcul des équilibres liquide-vapeur ne sont pas satisfaisants. En effet des écarts importants sur la température sont enregistrés ($\Delta T > 1$ K). Ceci peut être imputé au fait que la fonction de la température ($\alpha(T)$) dans le modèle utilisé ne permet pas de calculer correctement les températures d'ébullition et les pressions de vapeur des corps purs (en particulier pour les acides carboxyliques).

Dans le cas de l'équation d'état PC-SAFT, les valeurs des paramètres des corps purs (σ , ϵ , μ , κ^{AB} , ϵ^{AB}/κ) et des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) ont été calculées par ajustement à partir des données expérimentales de tensions de vapeur de corps purs et des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des binaires correspondants. Les résultats obtenus avec cette équation d'état ne sont pas satisfaisants. En effet, on a enregistré des écarts assez importants entre les valeurs estimées et expérimentales : elles sont de l'ordre de 5 %. Ainsi ce modèle n'est pas recommandé, en particulier, pour les mélanges {Eau + Acide acrylique} et {Eau + Acide propanoïque} : les écarts enregistrés sont supérieurs à 13 %.

Pour le modèle thermodynamique UNIQUAC associé à la corrélation de Hayden et O'Connell en phase vapeur, les valeurs des paramètres (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji}) ont été déterminés en utilisant deux méthodes d'ajustement faisant appel simultanément aux données d'équilibres (TP-xy) et aux données de volatilité relatives (α_{ij}). Ces valeurs ont été intégrées dans le modèle thermodynamique UNIQUAC-HOC. Les résultats sont homogènes et satisfaisants en comparaison avec nos mesures expérimentales et aux données de la littérature. Les écarts enregistrés sont très faibles ($\Delta T/T < 1$ % et $\Delta y < 0,02$). Notons que la limite d'ajustement du

modèle thermodynamique UNIQUAC-HOC a été fixée après des tests de sensibilité effectués pour l'ensemble des caractéristiques de ce modèle.

En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation des nouvelles valeurs des paramètres d'interactions binaires (a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji}) - obtenues par ajustement - permet de décrire convenablement les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur et les volatilités relatives.

Etant donné l'importance des modèles thermodynamiques et des équations d'état dans la prédiction et le calcul des propriétés thermodynamiques, indispensables pour le calcul, la simulation et l'optimisation notamment des procédés contenant des mélanges complexes, nous proposons de poursuivre et enrichir davantage les résultats de notre travail en traitant en particulier les points suivants :

- Affiner davantage les travaux sur l'équation d'état PC-SAFT qui peut donner des résultats plus satisfaisants, par exemple en tenant compte de toutes les interactions possibles dans le cas des acides carboxyliques (auto-association, association croisée) et ce à différentes valeurs de pression,
- Enrichir la base de données expérimentales en effectuant d'autres mesures en particulier pour les coefficients d'activité à dilution infinie et les diagrammes d'équilibre liquide-vapeur du mélange ternaire {Eau + Acide acrylique + Acide acétique},
- Etudier les équilibres liquide-vapeur pour des systèmes complexes contenant en particulier le dimère acrylique, qui constituent des opportunités potentielles dans les secteurs industriels tels que les esters acryliques et les résines acryliques.

Liste des Figures

Figure I.1. Différentes sources de production d'acide acrylique commercial	14
Figure I.2. Schéma de principe d'une unité industrielle de synthèse d'acide acrylique à partir de propylène	16
Figure I.3. Schéma de train de séparation d'acide acrylique	18
Figure I.4. Classification des composés mis en jeu dans la colonne de déshydratation ...	19
Figure II.1. Exemples de diagrammes ternaires.	65
Figure II.2. Schéma d'une cellule d'équilibre liquide-liquide.....	66
Figure II.3. Les droites d'équilibres des systèmes ternaires	67
Figure II.4. Diagramme de sélectivité S en fonction de la fraction molaire d'acide acrylique dans la phase organique pour les quatre systèmes étudiés	70
Figure II.5. Schéma de principe du dispositif expérimental	76
Figure II.6. T-y ₁ -x ₁ diagramme du binaire {éthanol (1) + Eau (2)} à 50.66 kPa	78
Figure II.7. Diagramme (T-x ₁ -y ₁) du système {Eau(1) + AA(2)} à 26.67 kPa.....	80
Figure II.8. Diagramme (T-x ₁ -y ₁) du binaire {AAc(1) + AA(2)} à 100.35 kPa..	81
Figure II.9. Diagramme (T-x ₁ -y ₁) du binaire {AAc(1) + AA(2)} à 26.67 kPa...	81
Figure II.10. Diagramme (T-x ₁ -y ₁) du mélange binaire {AAc(1) + AP(2)} à 99.96 et 50 kPa.....	82
Figure II.11. Calorimètre de type « C80 de SETARAM ».....	87
Figure II.12. Coupe transversale des deux cellules d'expérimentation..	87
Figure II.13. Exemple d'un signal..	88
Figure II.14. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès du binaire {Eau + AAc } à 298.15 K.....	90
Figure II.15. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès du binaire {Eau + AAc} respectivement 313.15 K : (A) et 323.15 K (B).....	90
Figure II.16. Valeurs de l'enthalpie molaire de mélange du système {Eau + AP} à température T= 298.15 K.....	91
Figure II.17. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès du système binaire {Eau +AP} respectivement à une température de 313.15 K (a) et 323.15 K(b).	92
Figure II.18. Valeurs de l'enthalpie molaire de mélange du système binaire {Eau +AA } respectivement à une température de 298.15 K (a) et 313.15 K (b)	93
Figure II.19. Valeurs de l'enthalpie molaire de mélange du système {Eau + AA } à 323.15 K.....	93
Figure II.20. Valeurs de l'enthalpie molaire d'excès respectivement des mélanges binaires {AAc + AP} (a) et {AAc +AA } (b) à T=298.15 K.....	94
Figure II.21. Schéma de principe du densimètre à tube vibrant	96
Figure II.22. Volumes molaire d'excès du système {Eau + AAc } à 298.15 K(a) et 313.15 K(b).	98
Figure II.23. Volume molaire d'excès du système {Eau + AAc } et à 323.15 K.....	98
Figure II.24. Volumes molaire d'excès du système binaire {Eau(1) + AA (2)} respectivement à 298,15K (a); 313,15K (b) et 323.15 K(c).....	99
Figure III.1. Diagrammes (T-x ₁ -y ₁) d'équilibre liquide-vapeur du binaire {AAc + AA} sous 101.325 kPa (a) et 6.67 kPa (b).....	110
Figure III.2. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (T-x ₁ -y ₁) du binaire {AAc + AA} sous P= 26.66 kPa.	110
Figure III.3. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur (T-x ₁ -y ₁) du binaire {AAc + AA} sous 26.66kPa (a) et 101.325 kPa (b).....	111
Figure III.4. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur (T-x ₁ -y ₁) du binaire {Eau + AP} sous 13.33kPa (a) et T=333,15K (b)	112

Figure III.5. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AP} sous 53.33kPa (a) et $T=353.15$ K (b).	113
Figure III.6. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AP} sous 53.33kPa (a) et $T = 353.15$ K (b).....	114
Figure III.7. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AP} sous 53.33kPa (a) et 13.33kPa (b).....	114
Figure III.8. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + AA} sous une pression atmosphérique (a et b) et 10 kPa (c et d).....	116
Figure III.9. Diagramme d'équilibre $T-x_1-y_1$ du mélange binaire {Eau + AA} sous 101.325 kPa.	117
Figure III.10. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {AAc + AP} sous pression atmosphérique (a,c) et $T = 343,15$ K (b,d).	118
Figure III.11. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du binaire ($P-x_1-y_1$) {AAc + AP} à $T = 313,15$ K	119
Figure III.12. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($TP-x_1-y_1$) du binaire {AAc + AP} sous pression atmosphérique (a) et $T = 343,15$ K (b).....	119
Figure III.13. Schéma explicatif des différents paramètres caractérisant l'équation d'état PC-SAFT [1-2].....	122
Figure III.14. Variations de $\ln(P)$ vs $(1/T)$ de l'AAc (a) et de l'AP (b).....	125
Figure III.15. Variations de $\ln(P)$ vs $(1/T)$ de l'AA.	125
Figure III.16. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du binaire {Eau + A Ac} à $P=1.013$ bar.	127
Figure III.17. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) du système binaire {Eau+AP} à $P=1.013$ bar.....	127
Figure III.18. Diagramme ($T-x_1-y_1$) d'équilibre liquide-vapeur du système binaire {Eau+AA} à $P=1.013$ bar.....	127
Figure III.19. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($P-x_1-y_1$) du système binaire {Eau+AAc} à $T=303.15$ K.....	127
Figure III.20. Diagramme ($T-x_1-y_1$) d'équilibre liquide-vapeur du système {AAc + AA} à $P=1.0044$ bar.....	128
Figure III.21. Diagramme ($T-x_1-y_1$) d'équilibre liquide-vapeur du binaire {AAc + AP} à $P=1.0133$ bar.	128
Figure III.22. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($P-x_1-y_1$) du système {AAc + AP} à $T = 313.15$ K.	128
Figure III.23. Volatilités relatives des binaires {Eau + AAc}, {Eau + AP} et {Eau + AA} à atmosphérique pression... ..	129
Figure III.24. Volatilités relatives expérimentales : carrés et volatilités relatives calculées : ligne continue, PC-SAFT pour le binaire {Eau + AAc} à différentes températures $T = 293.15$ K, $T = 412.6$ K et $T = 502.9$ K	129
Figure III.25. Variation de la pression de vapeur saturante d'acroléine en fonction de $(1/T)$	132
Figure III.26. Variation de la pression de vapeur saturante d'AA en fonction de $(1/T)$. 132	
Figure III.27. Variation de la pression de vapeur saturante d'AAc en fonction de $(1/T)$ 133	
Figure III.28. Variation de la pression de vapeur saturante d'AP en fonction de $(1/T)$.133	
Figure III.29. Différentes valeurs de l'enthalpie de vaporisation pour l'AA.	136
Figure III.30. Variation de l'enthalpie de vaporisation d'acide acrylique.....	137
Figure III.31. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$)(a) et la volatilité relative (b) du système binaire {Eau + AA} à pression atmosphérique.	140
Figure III.32. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau + AA} à 6.67 kPa.	140

Figure III.33. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {AAc + AA} à 26.67 kPa..... 143

Figure III.34. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du système binaire {AAc + AP} à pression atmosphérique 145

Figure III.35. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {AAc + AP} T=343.15K. 145

Figure III.36. Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau +AAc } à P =26.7 kPa..... 146

Figure III.37. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) en du système binaire {Eau + AAc } à T =293.15 K..... 147

Figure III.38. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau + AP} à P =26.7 kPa. 150

Figure III.39. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur ($T-x_1-y_1$) (a) et courbe de la volatilité relative (b) du binaire {Eau+ AP} à P =333,15 K.. 151

Figure III.40. Diagramme d'équilibre liquide-liquide-vapeur du binaire {Acroléine + Eau(2)} à P =101.15kPa (a) et à 298,15 K..... 154

Liste des tableaux

Tableau I.1. Principales caractéristiques des composés présents dans le procédé de purification d'acide acrylique	20
Tableau I.2. Matrice des données disponibles	20
Tableau I.3. Matrice des opérations unitaires mises en jeu selon la figure I.3	21
Tableau I.4. Récapitulatif des données bibliographiques relatives aux systèmes étudiés	22
Tableau I.5. Méthodes d'estimation des paramètres de Tsonopoulos des espèces polaires et associées	34
Tableau I.6. Récentes études en utilisant la fonction d'excès-corrélation de Hayden et O'Connell	42
Tableau I.7. Application de l'équation (CPA) pour des mélanges contenant des acides organiques	47
Tableau I.8. Application de l'équation (SAFT) aux systèmes contenant des acides carboxyliques	50
Tableau II.1. Expressions de la densité du mélange ternaire (ρ) en fonction de la fraction massique d'eau et du solvant (w), déviation standard d'ajustement (σ) et la corrélation des coefficients (R^2)	68
Tableau II.2. Paramètres d'interaction binaires pour le modèle NRTL	71
Tableau II.3. Paramètres d'interaction binaires pour le modèle UNIQUAC	72
Tableau II.4. L'erreur quadratique moyenne (RMSE)	73
Tableau II.5. Valeurs des Coefficients de l'équation de Hand and Othmer-Tobias (a , b) et les coefficients de corrélation linéaire (R^2) des systèmes étudiés dans ce travail.	74
Tableau II.6. Conditions opératoires pour l'analyse de la composition	77
Tableau II.7. Valeurs mesurées et de la littérature de la pression de vapeur saturante de l'éthanol	78
Tableau II.8. Récapitulatif des résultats d'ajustement pour le modèle de coefficient d'activité NRTL	83
Tableau II.9. Récapitulatif des résultats d'ajustement en utilisant le modèle de coefficient d'activité UNIQUAC	83
Tableau II.10. Etudes calorimétriques disponibles dans la littérature pour les acides carboxyliques examinés	85
Tableau II.11. Températures de mesure par calorimétrie pour les systèmes binaires étudiés	86
Tableau II.12. Valeurs de l'enthalpie d'excès de système {Eau + AAc} à 313.15 K	88
Tableau II.13. Paramètres du modèle R-K à différentes températures pour le système {Eau + AAc}	91
Tableau II.14. Valeurs des paramètres du modèle R-K pour le système {Eau + AP}	92
Tableau II.15. Valeurs des paramètres du modèle RK pour le système {Eau + AA}	94
Tableau II.16. Valeurs des paramètres du modèle R-K pour les systèmes {AAc + AP} et {AAc + AA} à 298.15 K	95
Tableau II.17. Températures des mesures expérimentales des volumes d'excès	96
Tableau II.18. Valeurs expérimentales et de la littérature des volumes d'excès de système {Eau + AAc} à 313.15 K	97
Tableau II.19. Valeurs des paramètres du polynôme R-K pour les systèmes {Eau + AAc} et 298.15 K	98
Tableau II.20. Paramètres du polynôme R-K pour le binaire {Eau + AA}	99

Tableau III.1. Résultats statistiques des régressions du binaire {AAc+AA} avec les différents modèles d'activité et pour l'équation d'état de P-R	112
Tableau III.2. Résultats statistiques des régressions du système {Eau+AP} avec les différents modèles d'activité et pour l'équation d'état de PR.....	115
Tableau III.3. Résultats statistiques des régressions du binaire {Eau+AA} avec les différents modèles d'activité et par l'équation d'état de P-R	117
Tableau III.4. Résultats des régressions du système {AAc+AP} avec les différents modèles d'activité ainsi l'équation d'état de P-R	119
Tableau III.5. Valeurs calculées des paramètres de l'équation d'état PC-SAFT [1-2] pour les corps purs étudiés.	123
Tableau III.6. Valeurs des propriétés critiques (T_c et P_c) et de la température d'ébullition (T_b) en utilisant l'équation d'état PC-SAFT	125
Tableau III.7. Valeurs des paramètres d'interactions binaires (k_{ij}) de l'équation d'état PC-SAFT.....	126
Tableau III.8. Valeurs calculées des constantes de l'équation étendue d'Antoine.	132
Tableau III.9. Valeurs des paramètres caractéristiques des corps purs nécessaires pour la corrélation de Hayden et O'Connell	137
Tableau III.10. Paramètres ajustés du modèle d'activité UNIQUAC	139
Tableau III.11. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC HOC en se basant sur des données d'équilibres (T - x - y).	139
Tableau III.12. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données de la volatilité relative.	141
Tableau III.13. Paramètres d'ajustement du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC [3] pour le mélange {AAc + AA}	142
Tableau III.14. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données d'équilibres T - x - y pour le mélange {AAc + AA}.....	142
Tableau III.15. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des volatilités relatives pour le mélange {AAc + AA}	142
Tableau III.16. Paramètres d'ajustement du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC pour le binaire {AAc + AP}	143
Tableau III.17. Résultats d'ajustement sur des données de type (TP - x - y).....	144
Tableau III.18. Résultats d'ajustement sur des données de type volatilités relatives ...	144
Tableau III.19. Paramètres de régression du modèle d'activité UNIQUAC-HOC du système {Eau + AAc}....	146
Tableau III.20. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données d'équilibre (TP - x - y) pour le mélange {Eau + AAc}	148
Tableau III.21. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des volatilités relatives pour le mélange {Eau + AAc}	149
Tableau III.22. Paramètres d'ajustement du modèle de coefficient d'activité UNIQUAC pour le mélange {Eau + AP}.....	150
Tableau III.23. Résultats de la régression en utilisant le modèle UNIQUAC-HOC en se basant sur des données d'équilibre (TP - x - y) pour le mélange binaire {Eau+AP}.	152
Tableau III.24. Résultats d'ajustement à partir des données des volatilités relatives pour le mélange {Eau + AP}.....	153
Tableau III.25. Paramètres données dans la base de données du logiciel Aspen Plus TM pour le mélange {Eau + Acroléine}.	154

Annexes

Le second coefficient du Viriel (B_{ij}) est défini par :

$$B_{ij} = B_{ij}^{\text{phys}} + B_{ij}^{\text{chim}} \quad [\text{AI.1}]$$

$$\text{Avec :} \quad B_{ij}^{\text{phys}} = (B_{ij,\text{nonpolaire}}^{\text{phys}}) + (B_{ij,\text{polaire}}^{\text{phys}}) \quad [\text{AI.2}]$$

$$B_{ij}^{\text{chim}} = (B_{ij,\text{métastable}}^{\text{chim}}) + (B_{ij,\text{lié}}^{\text{chim}}) + (B_{ij,\text{chim}}^{\text{chim}}) \quad [\text{AI.3}]$$

Avec :

$B_{ij,\text{nonpolaire}}^{\text{phys}}$ = Contribution du second coefficient du Viriel de la partie non-polaire due aux interactions physiques

$B_{ij,\text{polaire}}^{\text{phys}}$ = Contribution du second coefficient du Viriel de la partie polaire due aux interactions physiques

$B_{ij,\text{métastable}}^{\text{chim}}$ = Contribution du second coefficient du Viriel due à la formation des composés métastables dû à la réaction dimérisation.

$B_{ij,\text{lié}}^{\text{chim}}$ = Contribution du second coefficient du Viriel due à la formation des liaisons chimiques.

$B_{ij,\text{chim}}^{\text{chim}}$ = Contribution du second coefficient du Viriel du aux réactions chimiques

Les différentes contributions du second coefficient de Viriel sont calculées par:

$$B_{ij,\text{nonpolaire}}^{\text{phys}} = b_{ij}^0 \left(0.94 - \frac{1.47}{T_{ij}^{*/2}} - \frac{0.85}{T_{ij}^{*/2}} + \frac{1.015}{T_{ij}^{*/3}} \right) \quad [\text{AI.4}]$$

$$B_{ij,\text{polaire}}^{\text{phys}} = -b_{ij}^0 \mu_{ij}^{*'} \left(0.74 - \frac{3.0}{T_{ij}^{*/2}} + \frac{2.1}{T_{ij}^{*/2}} + \frac{2.1}{T_{ij}^{*/3}} \right) \quad [\text{AI.5}]$$

$$(B_{ij,\text{métastable}}^{\text{chim}}) + (B_{ij,\text{lié}}^{\text{chim}}) = b_{ij}^0 A_{ij} \exp\left(\frac{\Delta H_{ij}}{T_{ij}^{*}}\right) \quad [\text{AI.6}]$$

$$(B_{ij,\text{chim}}^{\text{chim}}) = b_{ij}^0 E_{ij} \left(1 - \exp\left(\frac{1500\eta_{ij}}{T}\right) \right) \quad [\text{AI.7}]$$

Avec :
$$\frac{1}{T_{ij}^*} = \frac{1}{T_{ij}} - 1.6\omega_{ij} \quad [\text{AI.8}]$$

$$T_{ij}^* = \frac{T}{(\varepsilon_{ij}/k)} \quad [\text{AI.9}]$$

$$b_{ij}^0 = 1.26184\sigma_{ij}^3 \text{ (cm}^3\text{/gmol)} \quad [\text{AI.10}]$$

$$\mu_{ij}^{*'} = \mu_{ij}^* \quad \text{si } \mu_{ij}^* < 0.04 \quad [\text{AI.11}]$$

$$\mu_{ij}^{*'} = 0 \quad \text{si } 0.04 \leq \mu_{ij}^* < 0.25 \quad [\text{AI.12}]$$

$$\mu_{ij}^{*'} = \mu_{ij}^* - 0.25 \quad \text{si } \mu_{ij}^* \geq 0.25 \quad [\text{AI.13}]$$

$$A_{ij} = -0.3 - 0.05\mu_{ij}^* \quad [\text{AI.14}]$$

$$\Delta H_{ij} = 1.99 + 0.2\mu_{ij}^* \quad [\text{AI.15}]$$

$$\mu_{ij}^* = \frac{7243.8\mu_i\mu_j}{(\varepsilon_{ij}/k)\sigma_{ij}^3} \quad [\text{AI.16}]$$

$$E_{ij} = \exp\left\{\eta_{ij}\left(\frac{650}{(\varepsilon_{ij}/k)+300} - 4.27\right)\right\} \quad \text{si } \eta_{ij} < 4.5 \quad [\text{AI.17}]$$

$$E_{ij} = \exp\left\{\eta_{ij}\left(\frac{42800}{(\varepsilon_{ij}/k)+22400} - 4.27\right)\right\} \quad \text{si } \eta_{ij} \geq 4.5 \quad [\text{AI.18}]$$

T = température, K

(ε_{ij}/k) = énergie caractéristique de l'interaction i-j, K

σ_{ij} = taille moléculaire, Å

μ_i = moment dipolaire du composé i, Debye

η_{ij} = paramètre d'association (i=j); paramètre de solvation (i ≠ j)

ω_{ij} = facteur acentrique non polaire

Pour les corps purs:

$$\omega_i = 0.00602R_{Di} + 0.02096R_{Di}^2 - 0.001366R_{Di}^3 \quad [\text{AI.19}]$$

$$\left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right)' = \left(\frac{\varepsilon_{ii}}{k}\right)' \left\{ 1 - \xi c_1 \left[1 - \frac{\xi(1+c_1)}{2} \right] \right\} \quad [\text{AI.20}]$$

$$\sigma_{ii} = \sigma_{ii}' (1 + \xi c_2)^{1/3} \quad [\text{AI.21}]$$

$$(\varepsilon_{ij}/k)' = T_{ci} \left[0.748 + 0.91\omega_{ii} - \frac{0.4\eta_{ii}}{2+20\omega_{ii}} \right] \quad [\text{AI.22}]$$

et

$$\sigma_{ii}' = (2.44 - \omega_{ii})(1.0133T_{ci}/P_{ci})^{1/3} \quad [\text{AI.23}]$$

$$\xi = 0 \text{ et } \mu_i < 1.45 \quad \text{or} \quad [\text{AI.24}]$$

$$\xi = \frac{1.7941 \times 10^7 \mu_i^4}{\left[\left(2.882 - \frac{1.882\omega_{ii}}{0.03 + \omega_{ii}} \right) T_{ci} \sigma_{ii}'^6 (\varepsilon_{ii}/k)' \right]} \quad \text{si } \mu_i \geq 1.45 \quad [\text{AI.25}]$$

$$C_1 = \frac{16+400\omega_{ii}}{10+400\omega_{ii}} \quad \text{et} \quad C_2 = \frac{3}{10+400\omega_{ii}} \quad [\text{AI.26}]$$

T_{ci} = température critique du composé i, K

P_{ci} = pression critique du composé i, bar

R_{Di} = rayon de gyration du composé i, Å

Pour les paramètres croisés :

$$\omega_{ij} = \frac{1}{2}(\omega_i + \omega_j) \quad [\text{AI.27}]$$

$$(\varepsilon_{ij}/k) = (\varepsilon_{ij}/k)' (1 + \xi' c_1') \quad [\text{AI.28}]$$

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}' (1 - \xi' c_2') \quad [\text{AI.29}]$$

$$(\varepsilon_{ij}/k)' = 0.7 [(\varepsilon_{ii}/k)(\varepsilon_{jj}/k)]^{1/2} + \frac{0.6}{[1/(\varepsilon_{ii}/k) + 1/(\varepsilon_{jj}/k)]} \quad [\text{AI.30}]$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2} \quad [\text{AI.31}]$$

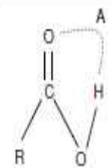
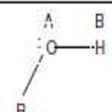
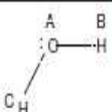
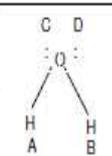
$$\xi' = \frac{\mu_i^2 (\varepsilon_{jj}/k)^{2/3} \sigma_{jj}^4}{(\varepsilon_{ij}/k)' \sigma_{ij}'^6} \quad \text{si } \mu_i \geq 2 \text{ et } \mu_j = 0 \quad [\text{AI.32}]$$

$$\xi' = \frac{\mu_i^2 (\varepsilon_{ii}/k)^{2/3} \sigma_{ii}^4}{(\varepsilon_{ij}/k)' \sigma_{ij}'^6} \quad \text{si } \mu_j \geq 2 \text{ et } \mu_i = 0 \quad [\text{AI.33}]$$

$\xi' = 0$ pour différentes valeurs de μ_i et μ_j

$$C'_1 = \frac{16+400\omega_{ij}}{10+400\omega_{ij}} \quad \text{et} \quad C'_2 = \frac{3}{10+400\omega_{ij}} \quad [\text{AI.34}]$$

Tableau AI.1. Expressions analytiques des fractions non associées pour les corps purs selon Huang et Radosz.

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

1. Equilibre liquide –liquide

1.1. Densimètre de haute précision de type DMA 601

1.1.1. Description du dispositif expérimental

Le densimètre de haute précision Anton Paar est constitué d'une unité de contrôle et une unité de mesure DMA 601. Le densimètre fournit une réponse en seconde qui correspond à la période T des oscillations des cellules vibrantes.

La cellule de mesure, un diapason, est placée dans une enceinte remplie de gaz conducteur (argon) dont la double paroi est parcourue par un fluide thermostat. Ce dispositif assure une mise en équilibre thermique en quelques minutes ; la température est contrôlée par une sonde à résistance placée dans un puits thermométrique. Un dispositif en téflon est raccordé à la cellule pour permettre les injections de produits. L'enceinte de la cellule est pourvue d'un éclairage pour contrôler toutes les opérations de remplissage du diapason. La figure décrit les éléments d'acquisition et de contrôle du densimètre.

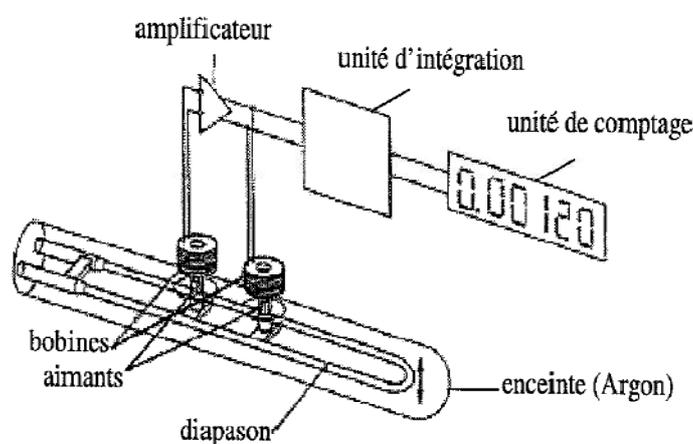


Figure AII.1. Chaîne d'acquisition de la période d'oscillation.

1.1.2. Principe de fonctionnement

Le densimètre est électriquement excité et dont on mesure la fréquence d'oscillation qui est reliée à la masse volumique du fluide occupant le diapason. La réponse du densimètre est associée à un pendule pesant non amorti dont la fréquence propre d'oscillation du système est :

La fréquence s'oscillation est alors reliée à la masse volumique du fluide par :

$$T^2 = 4\pi^2 \frac{M_0 + v_0}{c} \rho = A\rho + B \quad [\text{AII.1}]$$

Avec :

$$A = 4\pi^2 \frac{v_0}{c} \text{ et } B = \pi^2 \frac{M_0}{c} \quad [\text{AII.2}]$$

A partir de composé connus, on procède à des mesures différentielles d'oscillations en remplissant successivement la cellule de corps purs (étalon) : on établit ainsi l'étalonnage de l'appareil en déterminant les paramètres de fonctionnement A et B.

En toutes rigueurs, les paramètres A et B sont définis à partir d'un couple étalon. Toutefois le coefficient d'élasticité C n'est véritablement constant que dans un domaine restreint de masse volumique : il s'avère donc nécessaire d'utiliser des étalons de masse volumique aussi proche que possible de celle des produits utilisés. De plus les valeurs des paramètres de fonctionnement varient avec la température : ce fait implique de connaître les valeurs de paramètres A et B pour chaque température étudiée.

Tableau A-II.1. Points de trouble (Fraction massique w) et densité (ρ) pour les ternaires {Eau (1) + AA (2) + Solvant (3)} à T = 298.15 K.

w ₁	w ₂	w ₃	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	w ₁	w ₂	w ₃	$\rho(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
Eau(1)+AA(2)+MIBK(3)				Eau(1)+AA(2)+O-xylene (3)			
0.915	0.069	0.016	1003.877	0.704	0.281	0.014	1042.151
0.91	0.07	0	1002.178	0.474	0.504	0.022	1057.934
0.745	0.217	0.038	1017.122	0.424	0.542	0.035	1058.858
0.674	0.272	0.054	1017.745	0.365	0.581	0.053	1062.641
0.66	0.278	0.062	1019.782	0.3	0.646	0.054	1061.855
0.603	0.311	0.086	1014.057	0.254	0.675	0.071	1057.796
0.459	0.385	0.156	1000.676	0.224	0.684	0.092	1053.994
0.401	0.406	0.194	993.278	0.188	0.682	0.13	1044.222
0.33	0.435	0.235	987.56	0.094	0.631	0.275	1007.475
0.281	0.43	0.289	973.664	0.073	0.579	0.347	992.907
0.223	0.423	0.354	955.597	0.056	0.547	0.396	983.107
0.174	0.382	0.444	934.445	0.049	0.532	0.418	978.966
0.039	0.198	0.763	857.004	0.034	0.494	0.472	968.762
0.038	0.199	0.763	848.639	0.022	0.459	0.519	962.454
0.017	0.053	0.93	810.479	0.017	0.413	0.57	950.42
eau(1)+AA(2)+Toluène(3)				0.008	0.299	0.692	913.954
0.896	0.097	0.006	1019.122	0.007	0.144	0.848	907.956
0.802	0.19	0.008	1028.273	Eau(1)+AA(2)+P-Xylène (3)			
0.763	0.214	0.023	1035.054	0.844	0.146	0.01	1015.651
0.702	0.27	0.028	1040.413	0.785	0.2	0.015	1022.182
0.501	0.436	0.063	1055.055	0.766	0.216	0.018	1023.055
0.41	0.543	0.048	1048.867	0.566	0.409	0.026	1042.691
0.291	0.629	0.08	1051.332	0.395	0.579	0.026	1060.027
0.27	0.637	0.093	1047.139	0.347	0.612	0.04	1057.796
0.265	0.638	0.097	1043.938	0.347	0.616	0.037	1051.224
0.237	0.647	0.116	1041.346	0.301	0.659	0.04	1050.203
0.202	0.636	0.162	1029.029	0.255	0.679	0.067	1052.619
0.087	0.559	0.353	982.97	0.163	0.685	0.151	1031.364
0.061	0.513	0.426	964.85	0.091	0.63	0.278	990.528
0.041	0.472	0.488	952.492				

0.025	0.418	0.557	940.435	0.024	0.402	0.575	930.026
0.023	0.38	0.598	935.357	0.014	0.378	0.608	919.7
0.019	0.378	0.603	931.286	0.013	0.362	0.625	916.773
0.014	0.347	0.638	927.332				

Tableau A-II.2. Parametres volumique et surfacique de Van der Waals

	Eau	Aide acrylique	MIBK	toluène	o-xylène	p-xylène
q_i	1.400	2.4000	3.9520	2.9680	3.5360	3.5360
r_i	0.920	2.6467	4.5959	3.9229	4.6579	4.6579

II. Equilibre liquide –Vapeur

Tableau A-II.2. Valeurs mesurées (TP- x_1 - y_1) d'équilibres liquide-vapeur du système binaire {AAc + AP}.

T(K)	P (kPa)	x_1	y_1
413,3330	99,2710	0,0000	0,0000
410,9600	99,2710	0,0800	0,1380
407,6200	99,2710	0,2000	0,2920
406,2900	99,2710	0,2500	0,3500
405,0000	99,2710	0,3010	0,4010
403,0200	99,2710	0,3790	0,4850
401,7100	99,2710	0,4410	0,5520
400,3400	99,2710	0,4990	0,6090
397,8400	99,2710	0,6070	0,7040
395,0000	99,2710	0,7600	0,8100
390,3000	99,2710	1,0000	1,0000
389,2480	50,0000	0,1014	0,1690
387,9320	50,0000	0,1532	0,2632
388,1810	50,0000	0,1716	0,2159
385,6300	50,0000	0,2360	0,3448
385,0340	50,0000	0,2639	0,3769
381,9640	50,0000	0,3485	0,4904
382,2860	50,0000	0,3651	0,4924
377,5740	50,0000	0,5640	0,6704
380,8320	50,0000	0,5212	0,6383

Tableau A-II.3. Valeurs mesurées (TP- x_1 - y_1) d'équilibres liquide-vapeur du système binaire {Eau + AA}.

T(K)	P (kPa)	x_1	y_1
372.50	100.35	0.0000	0.0000
385.80	100.35	0.3330	0.6950
383.03	100.35	0.2780	0.6320
372.70	100.35	0.0180	0.0249
372.77	100.35	0.0231	0.0267
372.87	100.35	0.0331	0.0404
372.97	100.35	0.0424	0.0617
380.05	100.35	0.2230	0.5198
377.45	100.35	0.1850	0.4570
375.74	100.35	0.1550	0.3500
373.07	100.35	0.0704	0.1048
373.21	100.35	0.0729	0.1138
373.30	100.35	0.0761	0.1286
373.48	100.35	0.0862	0.1561
373.89	100.35	0.1036	0.2043
374.84	100.35	0.1373	0.2836
391.45	100.35	0.4420	0.8030
402.00	100.35	0.6600	0.9240
414.40	100.35	1.0000	1.0000
354.30	50	0.000	0.000
354.36	50	0.041	0.069
354.59	50	0.114	0.233
356.10	50	0.167	0.363
358.35	50	0.186	0.406
359.50	50	0.210	0.437
361.32	50	0.259	0.545
362.76	50	0.288	0.568
366.53	50	0.362	0.671
371.17	50	0.735	0.762
381.21	50	0.712	0.903
394.20	50	1.000	1.000

Tableau A-II.4. Valeurs mesurées (TP- x_1 - y_1) d'équilibres liquide-vapeur du système binaire {AAc +AA}.

T (K)	P (kPa)	x_1	y_1
375.52	26.5	0	0
371.36	26.5	0.113	0.174
367.47	26.5	0.256	0.365
365.63	26.5	0.329	0.448
362.94	26.5	0.442	0.561
361	26.5	0.528	0.647
359.51	26.5	0.596	0.712
359.03	26.5	0.621	0.729
354.96	26.5	0.836	0.886
352.31	26.5	1	1
390.75	100.44	1.00	1.00
393.65	100.44	0.825	0.89
396.18	100.44	0.682	0.789
399.31	100.44	0.547	0.644
400.26	100.44	0.506	0.591
406.14	100.44	0.271	0.366
407.08	100.44	0.235	0.3185
410.26	100.44	0.121	0.181
414.00	100.44	0.00	0.00

III. Mesure des grandeurs de mélanges

III. 1. Enthalpie de mélange

a. Principe de la mesure calorimétrique

Le calorimètre C80 est un dispositif de mesure différentielle basé sur le principe du fluxmètre de Tian et Clavet.

Le cœur de l'appareil comprend le bloc calorimétrique jouant le rôle de thermostat, à l'intérieur duquel se trouve deux fluxmètres et une sonde à résistance mesurant la température du bloc. C'est dans ce bloc que viennent se placer deux cellules dans des puits cylindriques prévus à cet effet.

Deux fluxmètres sensibles et symétriques constitués d'un grand nombre de thermocouple connectés en série, entourant chaque cellule et les relient thermiquement au bloc calorimétrique. Les deux piles flux métrique sont montées en opposition, de manière à délivrer un signal électrique proportionnel à la différence entre le flux de chaleur échangés

entre chacune des deux cellules et le bloc. Ce signal est constitué par un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu lors de mélange. Un étalonnage par effet joule permet d'établir la valeur des coefficients de proportionnalités, caractéristique de la sensibilité du calorimètre.

L'équation intégrale suivante relie le signal électrique à l'effet calorimétrique :

$$\int_{t_1}^{t_2} P_e dt = \frac{1}{\sigma} \int_{t_1}^{t_2} S dt \quad [\text{AII.3}]$$

La première partie représente la chaleur échangée au cours du processus (h^E) tel que P_e est la puissance mise en jeu au cours de la thermogenèse. Cet effet thermique est proportionnel au signal électrique intégré, et $\int_{t_1}^{t_2} S dt$ le terme à droite tel que σ en ($\mu\text{V}/\text{mW}$) du calorimètre. Un couplage informatique permet l'acquisition et le traitement des données obtenues du calorimètre et l'intégration du signal correspondant au flux thermique.

b. Enceinte calorimétrique

Le calorimètre C80 de Stream se présente sous la forme d'un cylindre vertical surmontant un socle rectangulaire (figure). L'ensemble est associé à un bâti fixe, par l'intermédiaire d'un axe tubulaire. Des roulements permettent à l'axe tubulaire de tourner dans le bâti, lequel l'entraîne dans son mouvement de rotation le calorimètre ; un taquet limite d'amplitude de rotation.

Le cœur de cette appareil comprend le bloc calorimétrique (15) jouant le rôle de thermostat, et à l'intérieur duquel se trouvent deux fluxmètres (5 et 14) et une sonde à résistance (6) mesurant la température du bloc. C'est dans ce bloc que viennent se placer les cellules dans des puits cylindriques (4) prévus cet effet.

L'appareil est muni d'un élément d'échauffement périphérique(13) et une gaine (11) entourant le bloc. Dans la gaine peut circuler de l'air de refroidissement pulsé par un ventilateur situé dans le socle. Un calorifuge de forme cylindrique (10) entoure la gaine. En bas de la paroi externe de ce calorifuge se trouve des ouïes par les quelles s'échappe l'air de ventilation.

Sur la partie supérieurs du bloc calorimétrique sont fixés deux canons (3) qui constituent une prolongation thermo statée de la zone de préchauffage lors de l'introduction des cellules. L'ensemble est fermé par un couvercle (12). Un bouchon calorifuge(9) surmonté d'un

flasque (7) vient d'emboîter dans la gaine cylindrique. Afin d'isoler thermiquement le bloc calorimétrique. Ce bouchon est fixé sur l'ensemble à l'aide de quatre vis (8). Deux puits (2) relient directement le flasque au canons, dans le quels on place des bouchons allongés. Deux arrêteurs (1) pouvant obturer partiellement les puits, immobilisent les tiges ou les tubes de liaisons aux cellules.

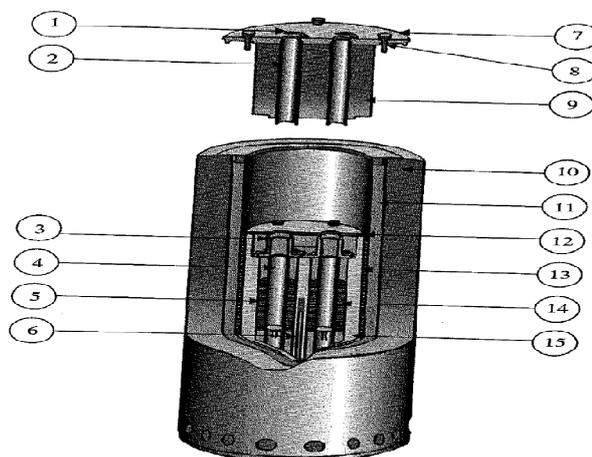


Figure AII.2. Vue interne du calorimètre.

Tableau A-II.5. Valeurs mesurées d'enthalpie molaire d'excès du système binaire {Eau + AAc}.

T = 25 °C		T = 40 °C		T = 50 °C	
x_{Eau}	h^E (J/mol)	x_{Eau}	h^E (J/mol)	x_{Eau}	h^E (J/mol)
0,9671	-22,97	0,6665	242,82	0,0027	432,55
0,9561	-27,37	0,5414	334,40	0,0016	402,09
0,9198	-42,23	0,9438	-26,29	-0,0372	327,56
0,8658	-9,74	0,9681	-9,95	-0,1077	167,12
0,8131	74,22	0,5135	345,94	0,0015	22,72
0,7243	178,27	0,3662	390,06	0,0009	-26,29
0,5025	324,17	0,2116	371,32	0,0006	150,04
0,2943	379,58	0,0969	206,20	0,0005	59,82
0,1801	357,13	0,5803	299,38	0,0019	326,02
0,1015	271,75	0,7445	175,52	0,0042	417,43
		0,8246	112,99		
		0,0414	85,84		
		0,9134	19,15		

Tableau A-II.6. Valeurs mesurées d'enthalpie molaire d'excès du système binaire {Eau+AA}

x_{AA}	h^E (J/mol)	x_{AA}	h^E (J/mol)
T = 25 °C		T = 313,15 °C	
0,0051	-4,39	0,1543	440,14
0,0038	-2,83	0,0927	271,28
0,0059	-7,58	0,0636	173,86
0,0433	30,44	0,0372	86,77
0,0688	72,57	0,3243	637,00
0,1056	162,48	0,5098	819,68
0,1673	259,08	0,8161	489,94
0,2336	323,04	0,7362	711,12
0,3810	498,05	0,6614	796,43
0,4447	554,26	0,6363	770,25
0,0349	3,79	1,0000	0,00
0,0897	111,22	0,0000	0,00
0,0879	102,21	T = 323,15 °C	
0,0592	48,93	0,4527	936,12
0,0277	0,45	0,5618	999,84
0,0098	-6,04	0,0629	62,09
0,0174	4,58	0,1914	599,93
0,6440	688,13	0,3682	814,62
0,5734	652,08	0,7688	782,08
0,7440	728,98	0,9260	358,08
0,7861	696,52	0,9141	335,62
0,8113	624,90	0,0864	217,40
0,7981	632,65	0,1589	438,85
0,9109	439,76	0,2751	703,64
1,0000	0,00	0,0000	0,00
		1,0000	0,00

Tableau A-II.7. Valeurs mesurées d'enthalpie molaire d'excès du système binaire {Eau+AP}

T = 25 °C		T = 40 °C		T = 50 °C	
x_{AP}	h^E (J/mol)	x_{AP}	h^E (J/mol)	x_{AP}	h^E (J/mol)
0,4901	946,12	0,0736	124,34	0,0487	64,97
0,5974	993,84	0,3763	748,15	0,0721	78,30
0,6492	977,97	0,0275	-24,50	0,1083	285,27
0,7302	887,10	0,4337	823,34	0,3692	686,85
0,8525	657,05	0,6299	1009,72	0,4396	816,63
0,9176	305,23	0,6723	991,53	0,7171	915,50
0,4245	809,99	0,8335	720,39	0,8498	671,05
0,3138	570,95	0,9186	225,46	0,9247	408,47
0,248	492,75	0,7671	876,74	0,6108	1033,22
0,1161	191,04	0,5853	1014,58	0,2468	581,81
0,0387	-30,54	0,4585	858,81	0,5361	1009,22
		0,2357	525,97		
		0,4512	849,13		
		0,2992	696,59		

Tableau A-II.8. Valeurs mesurées d'enthalpie molaire d'excès des deux systèmes binaires {AAc+ AP} et {AAc+ AA}

{AAc + AP}	
x_{AAc}	h^E (J/mol)
0,4375	62,29
0,2968	51,01
0,2616	49,23
0,2208	42,6
0,0818	15,54
0,0583	18,67
0,9726	4,25
0,1448	29,34
0,0583	20,53
0,0411	5,18
0,7552	48,51
0,7788	47,04
0,8223	40,72
0,5592	67
0,3243	52,07
0,3705	56,44

{AAc + AA}	
x_{AAc}	h^E (J/mol)
0,521	30,02
0,4233	31,4
0,3559	32,08
0,2454	27,66
0,1431	12,45
0,0836	4,79
0,6429	22,39
0,1289	17,2
0,8067	17,14
0,4741	27,42
1	0
0	0

III. 2. Volume molaire d'excès

Tableau A-II.9. Valeurs mesurées du Volume molaire d'excès du système binaire {Eau+AAc}.

T = 298,15 K		T = 313,15 K		T = 323,15 K	
x_{eau}	$V^E (\text{m}^3/\text{mol}) * 10^{-6}$	x_{eau}	$V^E (\text{m}^3/\text{mol}) * 10^{-6}$	x_{eau}	$V^E (\text{m}^3/\text{mol}) * 10^{-6}$
0,7562	-0,8456	0,8857	-0,5870	0,9952	-0,1892
0,9738	-0,1249	0,9706	-0,1121	0,9055	-0,5891
0,8474	-0,5625	0,9050	-0,4307	0,9648	-0,3485
0,8947	-0,4726	0,9374	-0,3204	0,8790	-0,6496
0,9317	-0,3241	0,8127	-0,8019	0,8266	-0,9013
0,6805	-0,9828	0,7228	-1,0177	0,7653	-1,0649
0,6229	-1,0484	0,6118	-1,1562	0,6894	-1,2395
0,5101	-1,1040	0,6555	-1,1132	0,5251	-1,3111
0,3885	-1,0630	0,4823	-1,1417	0,4375	-1,2706
0,2733	-0,9252	0,3506	-1,1110	0,3497	-1,2304
0,1149	-0,5433	0,2949	-1,0010	0,3162	-1,1381
0,0269	-0,1498	0,2416	-0,8526	0,1398	-0,5174
0,0622	-0,3205	0,1538	-0,6171	0,0889	-0,2646
0,0000	0,0000	0,0954	-0,3812	0,0000	0,0000
1,0000	0,0000	0,0521	-0,1780	1,0000	0,0000

Tableau A-II.10. Valeurs mesurées du Volume molaire d'excès du système binaire {Eau+AA}.

T = 298,15 K		T = 313,15 K		T = 323,15 K	
X ₁	V ^E (m ³ /mol)*10 ⁻⁶	X ₁	V ^E (m ³ /mol)*10 ⁻⁶	X ₁	V ^E (m ³ /mol)*10 ⁻⁶
1	0	1	0	1	0
0	0	0	0	0	0
0,8607	-0,8033	0,9527	-0,0120	0,8607	-0,5985
0,9207	-0,5333	0,9207	-0,1801	0,9207	-0,4269
0,7665	-1,0203	0,7665	-0,8315	0,6767	-1,0131
0,6767	-1,2203	0,6767	-1,0893	0,5348	-1,0901
0,5348	-1,3094	0,5348	-1,3097	0,9924	-0,0475
0,3017	-1,1166	0,3017	-1,1631	0,9413	-0,2502
0,0718	-0,3615	0,0718	-0,3785	0,4516	-1,0204
0,9924	-0,0333	0,9924	0,2113	0,9874	-0,0611
0,4516	-1,3365	0,9413	-0,0733	0,9509	-0,3588
0,3859	-1,2377	0,4516	-1,3308	0,8723	-0,6336
0,2674	-0,9574	0,3859	-1,2901	0,1022	-0,3573
0,1514	-0,6856	0,2674	-1,0870	0,8148	-0,7596
		0,1514	-0,7238	0,3017	-0,7511
				0,0718	-0,1536
				0,2674	-0,676
				0,1514	-0,4576

Les écarts calculés dans le paragraphe -I- sont déterminés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta P / P = (1 / N) * \sum \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right) \quad [\text{AIII.1}]$$

$$\Delta T / T = (1 / N) * \sum \left(\frac{T_{\text{exp}} - T_{\text{cal}}}{T_{\text{exp}}} \right) \quad [\text{AIII.2}]$$

$$\Delta y = (1 / N) * \sum (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}) \quad [\text{AIII.3}]$$

$$\Delta x = (1 / N) * \sum (x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}) \quad [\text{AIII.4}]$$

Tableau A-III.1. Paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AA}.

Modèle Paramètre	UNIQUAC	UNIQUAC- NTH	UNIQUAC-HOC	Aspen plus™ (UNIQUAC-HOC)
a ₁₂	-0,1487	-0,1487	-0,2635	0,0000
a ₂₁	0,6992	0,6992	0,6569	0,0000
b ₁₂ /K	95,7791	95,7791	215,5821	-81,6746
b ₂₁ /K	-335,2293	-335,2293	-418,7929	-59,1420
η ₁₂	-	-	4,5000	-

Tableau A-III.2. Paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AA}.

Modèle Paramètre	NRTL	NRTL-NTH	NRTL-HOC	Aspen plus TM
a_{12}	1,1039	1,4393	0,6434	0,0000
a_{21}	-1,2430	-3,2979	-1,6135	0,0000
b_{12}/K	-295,0762	-446,2503	-440,4950	283,0157
b_{21}/K	461,2382	1426,5830	918,0483	42,5680
η_{12}	-	-	4,5001	-

Tableau A-III.3. Paramètres d'interactions binaires du modèle Van-Laar obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AA}.

Modèle Paramètre	Van Laar-HOC	Van Laar	Van Laar-NTH
a_{12}	0,5688	-0,8044	-3,3335
a_{21}	0,5752	0,0654	0,1031
b_{12}/K	26,9260	347,0408	1553,8850
b_{21}/K	28,0322	50,9443	231,6017
η_{12}	4,4996	-	-

Tableau A-III.4. Paramètres d'interactions binaires du modèle P-R obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AA}.

Paramètres	Valeur
$K_{ij}^{(1)}$	-0,1108
$K_{ij}^{(3)} / K$	47,4330

Tableau A-III.5. Paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AP}.

Modèle Paramètre	NRTL	NRTL-NTH	NRTL-HOC	Aspen plus TM (NRTL-HOC)
a ₁₂	5,9075	4,2592	4,26471	3,273
a ₂₁	-4,1185	-2,9944	-2,5893	-1,9109
b ₁₂ /K	-1420,2665	-729,1404	-663,6466	-505,4568
b ₂₁ /K	1420,0287	999,2264	849,0153	712,094

Tableau A-III.6. Paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AP}.

Modèle Paramètre	UNIQUAC	UNIQUAC- NTH	UNIQUAC - HOC	Aspen plus TM (NRTL-HOC)
a ₁₂	-1,5193	-1,3761	-1,7313	-0,0992
a ₂₁	3,7935	2,7795	2,5747	0,7555
b ₁₂ /K	620,5972	496,4571	565,2359	123,4990
b ₂₁ /K	-1619,1313	-1171,9496	-1044,7808	-599,9150

Tableau A-III.7. Paramètres d'interactions binaires du modèle Van Laar obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AP}.

Modèle Paramètre	Van laar-HOC	Van Laar-NTH	Van Laar
a ₁₂	-2,3472	-2,5569	-2,7043
a ₂₁	2,0908	1,4719	1,7800
b ₁₂ /K	1244,8036	1305,7632	1338,1544
b ₂₁ /K	115,8265	258,2401	30,9581

Tableau A-III.8. Paramètres d'interactions binaires de l'équation de P-R obtenus lors de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AP}.

Paramètres	Valeur
$K_{ij}^{(1)}$	0,0742
$K_{ij}^{(3)}/K$	-83,1454

Tableau A-III.9. Paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AA}.

Modèle Paramètre	NRTL-HOC	Aspen plus TM (NRTL-HOC)	NRTL	Aspen plus TM (NRTL)
a_{12}	3,2228	0,0000	0,4291	0,0000
a_{21}	-2,1439	0,0000	0,0860	0,0000
b_{12}/K	-455,3037	919,4562	133,0322	931,2616
b_{21}/K	690,5143	293,6486	0,0000	-301,9900
η_{12}	2,8800	-	-	-

Tableau A-III.10. Paramètres binaires du modèle UNIQUAC obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AA}.

Modèle Paramètre	UNIQUAC	Aspen Plus TM (UNIQUAC)	UNIQUAC -NTH	UNIQUAC - HOC	Aspen Plus TM (UNIQUAC-HOC)
a_{12}	1,9250	0,0000	-0,3097	-0,2077	0,0000
a_{21}	-24,2450	0,0000	3,3441	1,2198	0,0000
b_{12}/K	-330,0758	-452,9343	329,3187	150,8726	-425,9220
b_{21}/K	-9874,1809	253,1412	-1681,9216	-667,3262	240,8336
η_{12}	-	-	-	2,8800	-

Tableau A-III.11. Paramètres d'interactions binaires du modèle Van Laar obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {Eau + AA}.

Modèle Paramètre	Van laar	Van laar-HOC	Van laar-NTH
a_{ij}	-1,6287	-0,6619	-1,5844
a_{ji}	1,5448	1,2993	0,3403
b_{ij}/K	904,5646	547,4567	898,9940
b_{ji}/K	-97,1946	168,9215	286,7829

Tableau A-III.12. Résultats des régressions du système {Eau + AA} en utilisant l'équation d'état de P-R.

Paramètre	Valeur
$K^{(1)}$	0,0618
$K^{(3)}/K$	-58,9260

Tableau A-III.13. Paramètres d'interactions binaires du modèle NRTL obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AP}.

Modèle Paramètre	NRTL	NRTL-HOC	Aspen Plus TM (NRTL-HOC)	NRTL-NTH
a_{ij}	-7,91	-1,57	-3,08	-2,67
a_{ji}	5,48	2,16	2,45	3,21
b_{ij}/K	3095,64	369,96	1247,89	838,00
b_{ji}/K	-2099,94	-502,47	-966,96	-970,96

Tableau A-III.14. Paramètres d'interactions binaires du modèle UNIQUAC obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AP}.

Modèle Paramètre	UNIQUAC	UNIQUAC - HOC	Aspen Plus™ (UNIQUAC – HOC)	UNIQUAC - NTH
a_{ij}	4,1102	0,8895	-1,2553	1,4171
a_{ji}	-3,5389	-1,2595	1,5117	-1,8172
b_{ij}/K	-1548,7907	-189,8151	495,2014	-416,5750
b_{ji}/K	1292,2790	270,7882	-614,5708	520,0885

Tableau A-III.15. Paramètres d'interactions binaires du modèle Van laar obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AP}.

Modèle Paramètre	Van laar	Van laar-HOC	Van laar-NTH
a_{ij}	1,2294	0,4019	1,0962
a_{ji}	-2,0837	-0,2259	-0,9079
b_{ij}/K	-389,0591	-101,7764	-326,9930
b_{ji}/K	861,8532	108,0957	378,8916

Tableau A-III.16. Paramètres d'interactions binaires de l'équation d'état de Peng Robinson obtenus de la régression des données expérimentales du binaire {AAc + AP}.

Paramètre	Valeur
$k_{ij}^{(1)}$	-0,0618
$k_{ij}^{(3)}/K$	24,8373

Tableau A-III.17. Valeurs expérimentales de l'enthalpie de vaporisation de l'acide acrylique fournis par l'industriel.

Température (°C)	Lv (kcal/mol)	Lv (kJ/mol)	[Ref industriel]	Température (°C)	Lv (kcal/kg)	Lv (kJ/mol)	[Ref industriel]
141	148,7	45,42	1	70	166,2	50,77	7
141	151,8	46,37	2	95	161,4	49,30	7
141	151,5	46,28	3	120	156,1	47,68	7
141	151,9	46,40	4	145	150,4	45,94	7
136	123,6	37,76	5	170	144,3	44,08	7
136	123,8	37,82	6	195	137,4	41,97	7
20	175,2	53,52	7	220	129,7	39,62	7
25	174,3	53,24	7	245	120,8	36,90	7
45	170,8	52,17	7	270	110,1	33,63	7

Données d'industriel [69]

1. Documentation Norsolor (recherche biblio CTA).
2. Information technique BASF (recherche biblio CTA).
3. ULLmann's encyclopedia of industrial chemistry (recherche biblio CTA).
4. Technique de l'ingénieur (recherche biblio CTA).
5. Coast Guard Fiche C.H.R.I.S (recherche biblio CTA).
6. Données Beilstein (recherche biblio CTA).
7. Detherm (recherche biblio CTA).

A-III. La théorie chimique

La théorie chimique consiste à considérer qu'il existe une réaction chimique en phase gazeuse, formation du dimère et par conséquent il est nécessaire de déterminer une constante de dimérisation.

La pression totale est considérée égale à la somme de la pression de vapeur saturante du monomère et de la pression partielle du dimère :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta S^{vap}}{\Delta V^{vap}} \quad \text{[AIII.5]}$$

Avec : $\Delta H^{vap} = T \Delta S^{vap}$

L'équation (AIII.10) devient :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{vap}}{T \Delta V^{vap}} \quad \text{[AIII.6]}$$

En substituant $\left(\frac{RT\Delta Z^{vap}}{P}\right)$ à partir de (ΔV^{vap}) l'équation précédente sera sous la forme :

$$\frac{dP^{sat}}{PdT} = \frac{\Delta H^{vap}}{RT^2 \Delta Z^{vap}} \quad [\text{AIII.7}]$$

En tenant compte de l'hypothèse simplificatrice qui considère que le facteur de compressibilité liquide est considéré négligeable par rapport à celui du gaz. L'équation de Clapeyron devient :

$$\frac{dP^{sat}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{vap}}{RT^2 \Delta Z^{vap}} \quad [\text{AIII.8}]$$

L'application de la théorie chimique considère qu'initialement en phase gazeuse, en partant d'un nombre n de mole de monomère, la transformation des deux monomères en un dimère conduit à une diminution de nombre de mole, également le volume du gaz diminue ce qui impose un facteur de compressibilité inférieur à l'unité.

A basse pression, les gaz sont considérés comme parfaits, et la pression totale (P_t) est égale à la somme de pression partielle du monomère (P_m) et du dimère (P_d) :

$$P_t = P_m + P_d \quad [\text{AIII.9}]$$

La constante de dimérisation est liée aux coefficients de la fugacité :

$$K_p = \frac{k_f \phi_m^2}{\phi_d} \quad [\text{AIII.10}]$$

Avec (k_f) dépend uniquement de la température et elle est considéré dans une première approximation égale à l'unité.

Par conséquent la constante est reliée au rapport de pression partielle :

$$K_p = \frac{P_m^2}{P_d} \quad [\text{AIII.11}]$$

La combinaison de deux équations (AIII.15) et (AIII.16) donne :

$$P_t = P_m + P_m^2 K_p \quad [\text{AIII.12}]$$

La résolution de l'équation (A-III.17) permet de déterminer la pression partielle du monomère.

RESUME

Ce travail porte sur la contribution à la modélisation thermodynamique d'un atelier de purification d'acide acrylique. Après l'identification des principaux produits intervenant dans l'étape de purification et la collecte de leurs propriétés thermodynamiques disponibles dans la littérature, nous avons effectué une série de mesures expérimentales pour un ensemble de mélanges contenant des acides carboxyliques (en particulier : diagrammes d'équilibres liquide-liquide et équilibres liquide-vapeur, enthalpies d'excès et volumes d'excès). L'ensemble des données (nos mesures et les valeurs de la littérature) a été exploité selon deux approches de modélisation des équilibres liquide-vapeur : une approche symétrique (ϕ - ϕ) appliquée aux équations d'état de Peng-Robinson (P-R) et de PC-SAFT et une approche dissymétrique (γ - ϕ) appliquée aux modèles de coefficients d'activité en phase liquide NRTL, UNIQUAC et Van Laar associés à diverses équations d'état en phase vapeur (gaz parfait, Viriel, Hayden et O'Connell et Nothnagel). Nous avons finalement retenu le modèle UNIQUAC associé à la corrélation de Hayden et O'Connell en phase vapeur. Des nouveaux paramètres d'interaction ont été déterminés et conduisent à des résultats homogènes et satisfaisants en comparaison avec nos mesures expérimentales et aux données de la littérature. Ils permettent également de décrire convenablement les diagrammes d'équilibres liquide-vapeur et les volatilités relatives des mélanges étudiés.

Mots-clés : Acide acrylique, équations d'état et modèles thermodynamiques Peng-Robinson, PC-SAFT, UNIQUAC-HOC, équilibres liquide-liquide et liquide-vapeur, volatilité relative, enthalpie d'excès, volume d'excès, paramètres d'interactions binaires.

ABSTRACT

This work focuses on the contribution in the thermodynamic modeling of an acrylic acid purification unit. After identifying the main products involved in the purification step and collecting their thermodynamic properties available in the literature, we conducted a series of experimental measurements for a range of mixtures containing carboxylic acids (mainly liquid-liquid equilibrium and vapor-liquid equilibrium diagrams, excess enthalpies and excess volumes). The data set - our measurements and literature values - was used according to two approaches for modeling vapor-liquid equilibrium: a symmetric approach (ϕ - ϕ) applied to the equations of state Peng-Robinson (P-R) and PC-SAFT and an asymmetrical approach (γ - ϕ) applied to the models of activity coefficients in the liquid phase NRTL, UNIQUAC and Van Laar associated with various equations of state in the vapor phase (ideal gas, Viriel, Hayden O'Connell and Nothnagel). We have finally chosen the UNIQUAC thermodynamic model associated with the correlation of Hayden O'Connell in vapor phase. New binary parameters were determined and led to consistent and satisfactory results in comparison with our experimental measurements and literature data. These parameters can also be used to adequately describe the diagrams of vapor-liquid equilibrium and the relative volatilities of the mixtures studied.

Key words: acrylic Acid, equations of state and thermodynamic models, Peng-Robinson, PC-SAFT, UNIQUAC-HOC, liquid-liquid and liquid-vapor equilibrium, relative volatility, excess enthalpy, excess volume, binary interactions parameters.