

# Gazéification de la biomasse : élimination des goudrons par lavage, étude expérimentale et modélisation

Georgio Bassil

#### ▶ To cite this version:

Georgio Bassil. Gazéification de la biomasse : élimination des goudrons par lavage, étude expérimentale et modélisation. Alimentation et Nutrition. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10057 . tel-01127492

## HAL Id: tel-01127492 https://theses.hal.science/tel-01127492

Submitted on 7 Mar 2015  $\,$ 

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Année 2012

#### THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

#### Délivrée par

#### L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

#### **ECOLE DOCTORALE**

#### **DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le

Mercredi 9 mai 2012

Par

M. BASSIL Georgio

#### TITRE :

#### GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE : ELIMINATION DES GOUDRONS PAR LAVAGE, ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION

#### Directeur de thèse : Ilham MOKBEL

Christelle Goutaudier, Professeur Jacques Jose, Professeur Bernard Marchand, Ingénieur Ilham Mokbel, HDR Naim Ouaini, Professeur Evelyne Rauzy, Professeur Joseph Saab, Maître de conférences Roland Solimando, Professeur Co-Directeur de Thèse Examinateur Examinateur Directeur de Thèse Examinateur Rapporteur Examinateur Rapporteur

#### Remerciements

Je tiens à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'en faire partie et d'avoir évalué ce travail, monsieur Naim Ouaini en tant que président, madame Evelyne Rauzy et monsieur Roland Solimando en tant que rapporteurs et messieurs Bernard Marchand, Joseph Saab et Jacques Jose en tant qu'examinateurs.

Je remercie tout particulièrement le professeur monsieur Jacques Jose de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis de réaliser ce travail. Je le remercie également pour transfert de l'expertise, du savoir faire et de la connaissance scientifique dans le domaine de la chimie analytique que j'ai acquis tout au long de ces années.

Je remercie très vivement mon directeur de thèse madame Ilham Mokbel pour avoir suivi mon travail de thèse avec attention tout au long de ces trois années.

Je tiens à remercier également madame mon co-directeur de thèse Christelle Goutaudier pour son aide professionnel et administrative tout au long de ces années.

Je remercie monsieur Joseph Saab, mon examinateur de thèse et mon directeur de master, qui m'a soutenu tout au long de ma carrière scientifique et pour le transfert de sa connaissance et son savoir scientifique.

Je remercie tout particulièrement mon ami et mon collègue monsieur Ramy Abou Naccoul, qui était auprès de moi dans les moments les plus difficiles, pour les moments scientifiques, les formations et les voyages qu'on a partagés ensemble, c'était enrichissant. J'avais de la chance de connaitre un vrai ami comme lui.

Je tiens à remercier tout mon équipe de sciences analytiques « thermodynamique, analyse et procédé », notre maitre de conférence Nadia Baskali pour ces propositions, le technicien Ahmed Hajjaji pour son aide précieux dans la conception des dispositifs, l'ingénieure Cécile Lindeman pour son aide dans la partie expérimentale. Je remercie également Fatiha Derghal, Terrufat Sawaya, Mokhtar Benziane et Ylane Malicet pour leur soutient moral et pour leur gentillesse. Un remerciement supplémentaire à la secrétaire madame Françoise Ebran pour son aide administrative précieux. J'en profite pour saluer également les nombreux stagiaires et personnes qui ont participé à la vie du labo et pour leur bonne humeur et ambiance. Une pensée particulière à monsieur Carlo Razzouk, un collègue et ami, que je lui souhaite tout le bonheur dans la vie professionnelle et privée.

Je remercie également mes amis que j'ai reconnu lors de mon séjour à Lyon et que j'ai partagé avec eux des moments incroyables surtout Salam Moubarak et également Ramy Abou Naccoul qui m'ont permis de m'épanouir tant sur le plan professionnel que personnel grâce à des divers distractions et agréables moments... Je pense notamment aux voyages (Espagne, Etats Unis, Prague, Suisse, France, Liban...) au tourisme, au jeu de cartes, de PS3, activités sportives, aux nombreuses soirées et repas partagés à tous les moments de la vie qui sont agréables. Je remercie également mes merveilleuses amies pour leur agréable présence surtout Nancy Sarkis (l'aimable), Amanda Ouaini (la gentille), Marie Rose Frangieh (la timide), Ghada Khawadja (l'adorable) et Rasha el Itry (l'humoriste). A ne pas oublier les amis que j'ai partagés avec eux des parties de basket et de foot ...

Je voudrais enfin remercier mes parents et ma famille qui m'ont soutenu, même dans les moments les plus difficiles et qui m'ont permis d'arriver jusqu'à l'écriture de cette thèse que je leur dédicace.

# Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre 1 :	4
Etude Bibliographique	4
1. Définition de la biomasse, valorisation énergétique	5
2. Différentes méthodes de valorisation de la biomasse	6
2.1. Conversion physico-chimique	7
2.2. Conversion biochimique et biologique	7
2.2.1. Fermentation et hydrolyse	7
2.2.2. Digestion anaérobie	7
2.3. Conversion thermochimique	8
2.3.1. Combustion	9
2.3.2. Pyrolyse	9
2.3.3. Gazéification	10
3. Différents types de gazéification de la biomasse	11
3.1. Technologies à lits fixes	11
3.2. Technologies à lits fluidisés	12
3.2.1. Lit fluidisés dense	13
3.2.2. Lit fluidisé circulant	13
3.3. Lit fluidisé entraîné	13
4. Caractéristiques des différents produits obtenus à l'issu de la gazéification de la b	oiomasse
	16
4.1. Introduction	16
4.2. Le résidu solide	17
4.3. La phase gazeuse	18
4.3.1. Gaz incondensables	18
4.3.2. Phase condensable	18
4.3.2.1. Définition des goudrons	19
4.3.2.2. Formation et classification des goudrons	19
5. Elimination des goudrons	22
5.1. L'élimination chimique	23
5.1.1. Destruction thermique	23

	5.1.2.	Reformage par la vapeur d'eau	24
	5.1.3.	Destruction catalytique	24
5	.2. Eli	mination physique des goudrons	26
	5.2.1.	Elimination par des solvants de lavage	26
	5.2.2.	Elimination des goudrons par le procédé de lavage OLGA	28
6.	Etape d	e méthanation	32
7.	Traitem	ent du SNG	32
8.	Conclus	sion	33
Cha	apitre 2 :		35
Etu	de des éc	uilibres liquide-liquide des systèmes binaires eau-solvants de lavage	35
1.	Introduc	ction	36
2.	Les solv	ants de lavage	36
2	.1. Pro	priétés physico-chimiques des solvants	36
2	.2. Ori	gine des solvants et pureté	37
3.	Etude e	xpérimentale des équilibres liquide-liquide	38
3	.1. Dis	positif expérimental d'équilibre	38
3	.2. An	alyse des phases par chromatographie en phase gazeuse	38
	3.2.1.	Appareillage	39
	3.2.1.	1. Caractéristique du détecteur à ionisation de flamme (FID)	39
	3.2.1.	2. Caractéristique du détecteur à Spectrométrie de masse (MS)	40
4.	Etudes	des équilibres liquide-liquide des binaires eau-solvants de lavage	41
4	.1. Pré	paration des équilibres liquide-liquide	41
4	.2. Ech	nantillonnage des différentes phases	42
4	.3. An	alyse de la phase organique : technique analytique, tracés des courbes d'étalo	onnage 42
	4.3.1.	Système eau-paraxylène	42
	4.3.2.	Système eau-palmitate de méthyle	44
	4.3.3.	Système eau-oléate de méthyle	46
4	.4. An	alyse de l'eau contenue dans la phase organique par coulométrie selon la mét	thode
d	e Karl-Fi	scher	48
	4.4.1.	Principe de la méthode	48
	4.4.1.	1. Protocole expérimental	49
4	.5. Co	mposition des phases en équilibre pour les systèmes binaires eau-solvant	50

4.6. biblio	Comparaison des solubilités réciproques du système eau-paraxylène avec les donnée ographiques	s 53
Chapitr	e 3 :	56
Etude e	xpérimentale des équilibres liquide-liquide des systèmes eau-solvant de lavage-	
compos	sé(s) modèle des goudrons	56
1. Int	roduction	57
2. Pro	opriétés physico-chimiques des composés modèles de goudrons et des solvants de lava	ge 58
2.1.	Composés modèles de goudrons	58
3. Pré	éparation des cellules d'équilibres liquide-liquide	60
4. Ec.	hantillonnage et analyse de la phase organique	61
4.1.	Echantillonnage de la phase organique	61
4.2.	Analyse de la phase organique	61
4.3.	Etablissement des droites d'étalonnage	62
5. Ec	hantillonnage et analyse de la phase aqueuse	62
6. Co	nduite des analyses et calcul des concentrations dans chacune des phases	64
7. Ett	de des équilibres liquide-liquide : Eau/Paraxylène/composés modèles des goudrons	65
7.1.	Cas du groupe 1 (benzène toluène et phénol)	65
7.2.	Cas du groupe 2 (thiophène pyridine)	69
7.3.	Cas des polyaromatiques	72
8. Ett	de des équilibres liquide-liquide : Eau/palmitate de méthyle/composés modèle des	
goudro	ns	73
8.1.	Cas du groupe 1 (benzène, toluène et phénol)	73
8.2.	Cas du groupe 2 (thiophène et pyridine)	77
8.3.	Cas des polyaromatiques	80
9. Ett goudroi	ude des équilibres liquide-liquide : Eau/oléate de méthyle/composés modèle des ns	81
9.1.	Cas du groupe 1 (benzène toluène et phénol)	81
9.2.	Cas du groupe 2 (thiophène et pyridine)	83
9.3.	Cas des polyaromatiques	84
10. I	Incertitudes sur les mesures des concentrations en solutés dans les différentes phases	84
11. I aqueuse	Influence de la température sur la concentration des composés modèles dans la phase	86
12.	Test de cohérence des concentrations en soluté dans les deux phases par application de	-
la corré	lation de Hands	89

13. C	Coefficient de partage	90
13.1.	Définition et aspect théorique	90
13.2.	Incertitude sur les coefficients de partage	93
13.3. pressi	Evaluation du comportement idéal des solutés dans les différents systèmes ternation atmosphérique et à 303,15K, 323,15K et 343,15K	ires à 93
13.4. pressi	Détermination du coefficient de partage des composés modèles de goudrons à la on atmosphérique et à 303,15K ou 308,15K, 323,15K et 343,15K	94
13.5.	Influence de la nature du soluté sur les coefficients de partage	98
13.6.	Influence de la concentration en soluté sur les coefficients de partage	99
13.7.	Influence de la nature du solvant sur les coefficients de partage	102
13.8.	Influence de la température sur les coefficients de partage	103
13.9.	Sélectivité des équilibres liquide-liquide	105
14. C	Conclusion	106
Chapitre	e 4 :	109
Etude ex et solvar	xpérimentale des équilibres liquide-liquide-vapeur des systèmes solvant de lavage nt de lavage-composé modèle-eau	-eau 109
1. Intr	roduction	110
2. Dis	positifs expérimentaux	110
2.1.	Dispositif statique dit « basse pression »	110
2.2.	Appareil statique de mesure des pressions de vapeur dit « moyenne pression »	114
3. Pre	ssion de vapeur des solvants de lavage (paraxylène, palmitate de méthyle et oléate	e de
méthyle	)	118
3.1.	Paraxylène	118
3.2.	Palmitate de méthyle	119
3.3.	Oléate de méthyle	121
4. Ent	halpie de vaporisation des solvants	122
4.1. move	Détermination de l'enthalpie de vaporisation à $T_m$ (Température expérimentale nne)	122
4 2	Détermination de l'enthalpie de vaporisation à $T = 298.15$ K et comparaison ave	c. la
littéra	ture	124
5. Etu	de des équilibres liquide-liquide-vapeur des systèmes solvants de lavage-eau	128
5.1.	Paraxylène-eau	128
5.2.	Palmitate de méthyle-eau	129
5.3.	Oléate de méthyle-eau	130

6. com	Etue	de des équilibres liquide-liquide-vapeur de systèmes ternaires palmitate de méthyle- é modèle-eau	.131
7.	Con	clusion	.134
Cha	pitre	5 : Corrélation et modélisation thermodynamique	.136
1.	Intre	oduction	.137
2.	Tes	t de cohérence thermodynamique des coefficients de partage	.137
3.	Crit	ères d'équilibres entre phases fugacité et coefficient d'activité	.141
4.	Rep	résentation des équilibres liquide-liquide par les modèles de coefficients d'activités	143
4.	1.	Le modèle de WILSON	.143
4.	2.	Le modèle NRTL	.144
4.	3.	Le modèle UNIQUAC	.145
4.	4.	Choix du modèle pour corréler les équilibres liquide-liquide	146
5.	Mo	délisation des équilibres liquide-liquide des binaires solvant de lavage-eau	.148
6. moc	Moo lèle-	délisation des équilibres liquide-liquide des ternaires solvant de lavage-composé eau	.149
7.	Mo	délisation des équilibres liquide-liquide-vapeur	152
7.	1.	Principe de la démarche	.152
7. la 7	2. vage	Modélisation des équilibres triphasiques dans le cas des binaires eau-solvants de	153
m	5. éthy	le-composé modèle	.157
8.	Con	clusion	.160
Con	clus	ion Générale	.162
ANI phas	NEX se aq	E 1 : Droites d'étalonnage des différents composés dans la phase organique et dans jueuse	la .165
AN	NEX	E 2 : Exemple de calcul des concentrations des solutés en phase aqueuse	.166
AN] liqu	NEX ide-l	E 3 : Représentation de Hands des résultats expérimentaux relatifs aux équilibres iquide des systèmes ternaires	.168
AN] temj	NEX pérat	E 4 : Coefficient de partage des composés modèles des goudrons en fonction de la ture et de la concentration dans les différents solvants de lavage	.180
AN] liqu	NEX ide-l	E 5 : coefficients d'interactions binaires relatifs au modèle NRTL pour les équilibre iquide des systèmes ternaires	es 184
AN] équi	NEX libre	E 6 : coefficients d'interactions binaires relatifs au modèle UNIQUAC pour les es liquide-liquide des systèmes ternaires	.187
Réfe	érenc	ces Bibliographiques	.190

# **INTRODUCTION GENERALE**

Dans un contexte d'une pénurie prochaine des ressources énergétiques fossiles de pétrole et de gaz naturel associée à un réchauffement climatique préoccupant dû, en grande partie, aux émissions de  $CO_2$  liées à l'utilisation de ces ressources, l'Union Européenne s'est fixée l'objectif de recourir à l'utilisation de 20% d'énergie renouvelable d'ici 2020.

Parmi les différentes ressources en énergie renouvelable (solaire, éolienne ...), la biomasse a le plus grand potentiel de développement. Elle constitue d'ailleurs la troisième source d'énergie primaire après le charbon et les hydrocarbures.

Les filières « classiques » de valorisation énergétique de la biomasse utilisent des ressources oléagineuses ou glucidiques. Ces filières sont arrivées à maturation technologique, même si des progrès doivent encore être réalisés, notamment pour abaisser les coûts de production. Un des inconvénients de ces filières est de rentrer en compétition avec l'alimentation humaine ou animale.

Les filières dites de deuxième génération de valorisation de la biomasse sont principalement basées sur l'exploitation des ressources lignocellulosiques. Parmi les différentes technologies possibles, la voie « biogaz thermochimique » (connue sous le sigle Bio-SNG pour Substitute Natural Gas), dans laquelle le gaz de pyrolyse issu de la biomasse est soumis à une méthanation, est une des plus prometteuses par suite de ses avantages :

- Commodité de la desserte aux usagers du bio-méthane via le réseau du gaz naturel.
- Bons rendements énergétiques.
- Possibilité de réaliser des unités de taille réduite et rentables permettant une utilisation de ressources locales et également une valorisation locale de la chaleur produite.

L'ANR « Vegaz », cadre dans lequel ces travaux de thèse ont été réalisés, se positionne dans cette option technologique. Cet ANR a pour objectif de lever les verrous technologiques de la filière sélectionnée et d'identifier les technologies les plus adaptées, ouvrant ainsi la voie à une future industrialisation.

Les porteurs du projet ANR ont identifié trois étapes clés faisant suite à la gazéification et constituant des verrous technologiques :

- Traitement du biogaz
- Méthanation catalytique
- Mise aux spécifications du réseau

Le traitement du biogaz consiste à éliminer tout d'abord les « goudrons », qui sont des composés organiques dont la présence pose de multiples problèmes en aval du gazéifieur (dépôt dans les parties froides suivis d'encrassements et de corrosions, désactivation des catalyseurs de méthanation...). Une épuration du gaz fait suite à l'élimination des goudrons. Cette opération consiste à éliminer des impuretés majoritairement minérales (HCl, composés soufrés divers...).

Le présent travail de thèse est une contribution à la levée du verrou technologique relatif à l'élimination des goudrons contenus dans le gaz issu du gazéifieur. Les deux autres étapes nécessitant encore des développements (méthanation, mise aux spécifications du réseau) ont été confiées à d'autres équipes associées au projet.

Parmi les différentes techniques d'élimination des goudrons décrites dans la littérature, c'est le « lavage » du biogaz par un solvant organique non miscible à l'eau de condensation qui a été retenu pour un futur pilote. Cette technologie entraine l'apparition d'équilibres triphasiques (eau-solvant-gaz), les goudrons se partageant entre ces trois phases. La modélisation et l'optimisation du laveur nécessitent la mise au point d'un modèle thermodynamique alimenté par des données d'équilibre quantifiant la répartition des principaux constituants des goudrons entre ces phases.

Ces données n'étant pas disponibles dans la bibliographie, leur acquisition a été confiée à notre laboratoire et constitue l'essentiel de nos travaux de thèse.

Ce manuscrit s'organise autour de cinq chapitres :

- Chapitre 1 : Dans ce chapitre, le contexte de l'étude est développé. Nous définissons la biomasse ainsi que les différentes méthodes de valorisation de cette dernière. Une description des types d'unités de production du biogaz a été réalisée de même qu'une identification des produits obtenus à l'issu de la gazéification. Les méthodes d'élimination des goudrons sont également décrites.
- Chapitre 2 : Dans ce chapitre, nous présentons les trois solvants de lavage sélectionnés, la technique expérimentale d'étude des équilibres liquide-liquide et les

méthodes utilisées pour l'analyse des phases en équilibres. Ce chapitre se termine par l'étude des équilibres liquide-liquide des systèmes binaires eau-solvant de lavage.

- Chapitre 3 : Après avoir justifié le choix des représentants des principales classes des goudrons, ce chapitre décrit les études des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires : composé modèle des goudrons-eau-solvant de lavage. Vu le nombre de composés modèle et des concentrations étudiées, du nombre de solvants et de températures d'équilibre sélectionnés, il en a résulté un travail expérimental conséquent. Son aboutissement a été la détermination des coefficients de partage des solutés et des sélectivités des solvants.
- Chapitre 4 : Ce chapitre est relatif aux études triphasiques liquide-liquide-vapeur des systèmes binaires eau-solvant et de quelques systèmes ternaires : composé modèle-eau-solvant, basées sur la méthode statique (mesure de la pression d'équilibre). Compte tenu de la méthode, seuls les composés modèles volatils ont été étudiés.
- Chapitre 5 : Ce chapitre est réservé à la modélisation thermodynamique des différents systèmes étudiés, basée sur des modèles à coefficients d'activité. Les coefficients d'interaction correspondants ont été déterminés grâce à l'utilisation du logiciel commercial de Simulis thermodynamics développé par « ProSim SA ».

# **Chapitre 1 : Etude Bibliographique**

#### 1. DEFINITION DE LA BIOMASSE, VALORISATION ENERGETIQUE

La crise énergétique des années 70, le conflit du Golfe au début des années 90 et les besoins énergétiques en forte croissance des pays émergents conduisent à un remplacement progressif des ressources énergétiques fossiles, le pétrole pour l'instant, par des ressources renouvelables dont l'utilisation de la biomasse. A cet aspect énergétique, il faut ajouter un souci du respect de l'environnement (recyclage, biodégradabilité ...) de plus en plus présent dans les pays industrialisés et en voie de développement.

La biomasse recouvre l'ensemble des produits organiques végétaux et animaux utilisables à des fins alimentaires, énergétiques ou agronomiques.

Les principaux composants de la biomasse sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans des proportions proches de  $C_6H_9O_5$ .

Selon la nature de la biomasse, différentes filières de valorisation énergétique sont privilégiées :

- Les filières dites classiques qui traitent les biomasses dites de première génération :
  - La biomasse oléagineuse riche en lipides, très largement utilisée à des fins alimentaires (huile de colza, de tournesol, de palme etc.), conduit à des huiles ou dérivés d'huile (esters) pouvant être utilisés comme carburants dans les moteurs diesel (Nozahic, 2008).
  - La biomasse riche en substances glucidiques facilement hydrolysable (céréales, betteraves sucrières, cannes à sucre, etc...) se prête mieux à des procédés de valorisation par fermentation suivis d'une distillation. Comme dans le cas de la biomasse oléagineuse, cette valorisation rentre toutefois en compétition avec l'utilisation de la biomasse à des fins alimentaires, ce qui explique partiellement l'augmentation du prix de vente de certains produits alimentaires de base.
- Les filières du futur qui traitent différentes biomasses dites de seconde génération :
  - La biomasse lignocellulosique (bois, paille, canne à sucre, fourrage, taillis à croissance rapide, etc...) est riche en substances peu hydrolysables. Sa valorisation privilégie les procédés "par voie sèche" dits thermochimiques.

• La biomasse produite par les algues, ou contenue dans les déjections animales et les boues des stations d'épuration conduisent, par fermentation anaérobie, à du biogaz éventuellement transformable en carburants (synthèse Fischer-Tropsch).

#### 2. DIFFERENTES METHODES DE VALORISATION DE LA BIOMASSE

Les différentes filières de transformation de la biomasse connues dépendent du type de biomasse utilisée. La figure I.1 présente ces filières, les ressources utilisées et l'usage énergétique qui en découle.



**Figure I. 1 :** Schéma représentant les différentes filières de transformation de la biomasse (Claudet, 2005) La biomasse peut être convertie en énergie par trois processus : physico-chimique, biochimique (biologique) et thermochimique.

#### 2.1. Conversion physico-chimique

La conversion physico-chimique est mise en œuvre dans le cas de la biomasse oléagineuse. Une extraction mécanique permet la production d'huile à partir des graines de biomasse agricole. Les huiles végétales sont utilisées directement dans des moteurs spéciaux ou beaucoup plus fréquemment dans des moteurs diesel après formation d'esters méthyliques par transestérification (Swierczynski, 2004). Les carburants ainsi obtenus sont de bonne qualité. Le coût du biodiesel produit n'est pas compétitif avec les carburants d'origine pétrolière cependant il permet de trouver des solutions pour améliorer la pureté de l'air en diminuant la teneur en CO<sub>2</sub>, particulièrement dans les villes, et d'amorcer les changements pour le futur.

#### 2.2. Conversion biochimique et biologique

La conversion biochimique englobe deux options :

- La fermentation (production d'éthanol principalement). L'éthanol produit par la biomasse est un carburant de bonne qualité. Il peut également être transformé, par vaporéformage, en hydrogène pour une utilisation dans une pile à combustible.
- La digestion (production de biogaz qui est un mélange de méthane et de CO<sub>2</sub>).

#### 2.2.1. Fermentation et hydrolyse

Le procédé de production du bioéthanol dépend de la nature de la biomasse. Les sucres provenant de la canne à sucre ou des betteraves sont facilement fermentés. Dans le cas de l'amidon et de la cellulose, il faut d'abord casser les longues chaînes des molécules de polysaccharides par une hydrolyse acide ou enzymatique avant que les sucres résiduels puissent fermenter et donner de l'éthanol. La purification de l'éthanol par distillation est une étape coûteuse en énergie qui influe fortement sur le rendement global du procédé. De nouvelles technologies ont permis des progrès significatifs dans l'obtention d'éthanol, cependant, des avancées supplémentaires sont encore nécessaires pour accroître le rendement global et permettre une meilleure flexibilité des approvisionnements (résidus agricoles, déchets domestiques...) (Swierczynski, 2004).

#### 2.2.2. Digestion anaérobie

Il s'agit de la conversion des matières organiques directement en biogaz (McKendry, 2001). La biomasse est convertie par les bactéries en donnant un gaz contenant environ 20 à 40% de la valeur énergétique de la biomasse de départ. C'est une technologie éprouvée et largement utilisée pour le traitement des déchets organiques humides (80 à 90% d'humidité). Le biogaz est utilisé comme carburant gazeux directement dans les moteurs ou les turbines à gaz. Sa qualité peut être améliorée en éliminant le CO<sub>2</sub>. Si le gaz est utilisé dans un moteur pour produire uniquement de l'électricité, le rendement global de la transformation biomasse - électricité est compris entre 10 et 16% (Swierczynski, 2004).

#### 2.3. Conversion thermochimique

Les trois principales méthodes de conversion thermochimique de la biomasse couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse et la gazéification, figure I.2.



Figure I. 2 : Conversion thermochimique de la biomasse (Swierczynski, 2004)

La combustion de la biomasse correspond à son oxydation complète en présence d'air.
 Cette réaction fournit de la chaleur utilisée dans les procédés ou convertie en électricité.

- La pyrolyse correspond à la décomposition thermique de la biomasse sous l'action de la chaleur et en l'absence d'agents oxydants. Elle est appelée carbonisation lorsque le but est la production de charbon de bois ou encore pyrolyse flash lorsque l'objectif est la production de liquides.
- La gazéification est une dégradation incomplète de la biomasse sous l'action de divers agents oxydants tels que l'air et la vapeur d'eau. Cette réaction est conduite de manière à privilégier la formation de gaz utilisable dans les moteurs ou les turbines (SNG, H<sub>2</sub>) ou utilisable en tant que « gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>)».

#### 2.3.1. Combustion

Si l'atmosphère de traitement est oxydante c'est-à-dire riche en oxygène, les matières volatiles gazeuses s'enflamment, après un délai désigné par délai d'inflammation. La chaleur produite par la combustion rapide du mélange air – gaz volatils permet alors de démarrer un processus de combustion à partir de la surface du carbone résiduel.

On a affaire à un processus d'oxydation globalement exothermique de type :

## $C + O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \Delta H_{298} = -395 \text{kJ.mol}^{-1}$ (Réaction 1)

L'énergie calorifique produite à haute température (T = 900-1000°C) entraîne alors les réactions de dégazage et de combustion de l'ensemble de la biomasse. La limitation à l'oxydation totale est liée à son taux de division (surface spécifique), à son taux d'aération forcé (excès d'air) et à son temps de séjour dans le foyer.

Les produits de ces réactions sont des inertes (mâchefers et cendres) et des gaz chauds incombustibles.

La récupération de l'énergie calorifique est effectuée par refroidissement des fumées à l'aide d'une chaudière permettant la production de vapeur d'eau pressurisée et surchauffée pour une conversion chaleur/énergie mécanique, électrique ... (Antonini and Hazi, 2004).

#### 2.3.2. Pyrolyse

La pyrolyse, par transformation de la biomasse à partir de 500°C en absence d'oxygène, conduit à sa conversion en liquides (principalement constitués de composés oxygénés et d'huiles), en gaz et en solides. Les procédés à basse température et à temps de séjour long favorisent la production de coke. Une température élevée et un temps de séjour long augmentent la conversion de la biomasse en gaz alors qu'une température modérée et un

temps de séjour court sont optimums pour la production de liquides. La pyrolyse rapide en vue de la production de liquides est particulièrement intéressante (Bridgwater and Peacocke, 1999).

Les liquides produits sont facilement transportés et stockés et permettent à la fois la production d'énergie et de carburants. Le carburant peut générer de la chaleur ou de l'électricité par combustion dans des brûleurs, des moteurs ou des turbines et son utilisation en raffinerie est envisageable. D'autres produits comme le gaz et le coke sont également obtenus et valorisables. La pyrolyse est une technologie en développement rapide avec un grand potentiel de production d'électricité à petite échelle pour un coût inférieur à celui occasionné par toute autre transformation possible de la biomasse (Bridgwater et al., 2002).

La pyrolyse constitue toujours la première étape de la combustion et de la gazéification. Cette première étape est ensuite suivie d'une oxydation totale ou partielle des produits formés.

#### 2.3.3. Gazéification

La gazéification s'effectue selon un processus en deux étapes : la pyrolyse suivie de la gazéification proprement dite (figure I.3 (Dufour et al., 2009)). La première étape, également connue sous le nom de dévolatilisation/carbonisation, est endothermique et produit des matières volatiles sous forme d'hydrocarbures gazeux et de liquides.



Figure I. 3 : Etapes de la gazéification

Dans la deuxième étape les hydrocarbures sont convertis en gaz de synthèse ou « syngas ».

La gazéification est le processus de valorisation de la biomasse qui suscite actuellement le plus d'intérêt parmi les trois types de conversion thermochimique.

Notre étude porte essentiellement sur la gazéification de la biomasse et plus précisément sur l'élimination des goudrons produits lors de cette étape. Pour cette raison, nous allons dans un premier temps décrire rapidement les principaux procédés de gazéification. Nous détaillerons ensuite les produits obtenus lors des procédés de gazéification en particulier les goudrons.

#### 3. DIFFERENTS TYPES DE GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE

Il existe deux principales technologies de gazéification : les procédés à lits fixes et les procédés à lits fluidisés.

#### 3.1. Technologies à lits fixes

Dans les technologies à lits fixes, la biomasse est introduite dans la partie supérieure du réacteur. Par gravité, elle descend ensuite dans le réacteur au fur et à mesure de sa réaction avec l'oxydant (air ou vapeur d'eau) qui traverse le réacteur. Les cendres formées lors de la gazéification sont récupérées à la partie inférieure du réacteur.

Comme indiqué dans la figure I.4, il existe deux types de lits fixes : lits fixes à contre-courant (updraft gasifier) et lits fixes à co-courant (downdraft gasifier). Dans le premier cas, les gaz formés quittent le réacteur par sa partie supérieure avec comme inconvénient majeur l'entraînement des particules et des produits de pyrolyse. Dans les technologies à co-courant, les gaz formés quittent le réacteur par sa partie basse après avoir traversé la zone la plus chaude du réacteur. L'avantage de la technique est de permettre une meilleure conversion des gaz produits en syngas (Babu and Sheth., 2006 ; Saravanakumar et al., 2007).

Le principal avantage des procédés à lits fixes est leur simplicité de construction. Ils produisent peu de méthane (cas du co-courant) ou génère un gaz de mauvaise qualité (cas du contre-courant) peu apte à être valorisé dans des procédés catalytiques ou alors à un coût de traitement prohibitif. Ils ne s'appliquent en général que pour des installations de petite et moyenne puissance 1 à 10 MWth. Il est admis que la rentabilité est obtenue pour une production se situant entre 20 et 30 MWth (Knoef, 2005).



Figure I. 4 : Lit fixe contre-courant et co-courant

#### 3.2. Technologies à lits fluidisés

Le lit fluidisé est constitué d'un ensemble de particules solides (lit de sable ou catalyseur et particules de biomasse réduite en taille) traversé de bas en haut par un gaz dont le débit est variable. On distingue trois types de réacteurs selon la vitesse de fluidisation utilisée : les lits fluidisés denses, les lits fluidisés circulants et les lits entraînés (figure I.5).



Figure I. 5 : Lit fluidisé

#### 3.2.1. Lit fluidisés dense

La vitesse de fluidisation est relativement faible (1-2 m.s<sup>-1</sup>) afin de permettre le brassage des particules sans les entrainer hors du lit. Ce procédé n'est pas très souple d'exploitation, en particulier au niveau du contrôle du niveau du lit lors des variations de charge. De plus, son fonctionnement est optimal si les particules sont de taille calibrée (Lim and Alimuddin., 2008).

#### 3.2.2. Lit fluidisé circulant

La vitesse de fluidisation est plus élevée (4-6 m.s<sup>-1</sup>), si bien qu'une partie des particules du lit est entraînée hors du réacteur. Un cyclone permet de séparer la phase solide, pour la faire ensuite recirculer dans le lit. La phase solide est donc continuellement en mouvement dans le réacteur (Pallarès and Johnsson, 2006).

#### 3.3. Lit fluidisé entraîné

La vitesse de fluidisation (nettement supérieure à  $6 \text{ m.s}^{-1}$ ) est telle que la vitesse des particules est proche de la vitesse des gaz. Le combustible est introduit sous forme pulvérulente. La réaction se fait à très haute température (1200-1500°C), si bien que le gaz produit est très propre (en termes de teneur en goudrons). Cependant, le temps de séjour du solide dans le réacteur est très faible et ne permet pas la conversion totale du solide (Guo et al., 2007).

D'autre part, la faible granulométrie du combustible implique des coûts de préparation importants et la complexité de la technologie la rend coûteuse et difficile à mettre en œuvre.

La comparaison des différents avantages et inconvénients des lits de gazéification de la biomasse est donnée dans le tableau I.1. Ainsi, ce tableau met en évidence les critères technologiques qui ont conduit à la configuration actuelle, où n'existe quasiment que des lits fixes à co-courant et des lits fluidisés circulants (MICHEL, 2009).

		Avantages	Inconvénients
Lit fixe	Co-courant	-Simple de conception et éprouvé pour certains combustibles. -Taux de conversion élevé. -Gaz relativement propre si le combustible est approprié.	<ul> <li>-Combustible homogène et de taille significative.</li> <li>-Taille des installations très limitée (350 kWe).</li> <li>-Possibilité de fusions des cendres dans la grille du réacteur avec blocage.</li> <li>-Faible humidité des combustibles nécessaire.</li> <li>-Coût de maintenance élevé (usure).</li> </ul>
	Contre-courant	<ul> <li>-Construction simple et robuste.</li> <li>-Rendement thermique élevé.</li> <li>-Plus grande souplesse vis-à-vis de l'humidité de la matière première.</li> </ul>	<ul> <li>-Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation.</li> <li>-Gaz très chargé en goudrons.</li> <li>-Inadapté à la production d'électricité.</li> </ul>
	Dense	<ul> <li>Bon contrôle des températures.</li> <li>Vitesses de réactions élevées.</li> <li>Bon contact solide/gaz.</li> <li>Construction relativement simple.</li> <li>Pas de limite de taille.</li> <li>Traitement catalytique dans le lit possible.</li> </ul>	<ul> <li>-Taille minimale pour être économique (20 MWe).</li> <li>-Taux de particules dans les gaz élevé.</li> <li>-Pertes de C avec les cendres par entrainement limitant les rendements.</li> <li>-Nécessite des particules de faible taille.</li> <li>-Humidité faible (&lt; 20%)</li> <li>-Sensible à la répartition granulométrique.</li> <li>-Taux goudrons modéré à élevé.</li> </ul>
Lit fluidisé	Circulant	<ul> <li>Bon contrôle de la température et de la vitesse de réaction.</li> <li>Grande tolérance par rapport au combustible (type, taille).</li> <li>Taux goudrons dans les gaz modérés.</li> <li>Taux de conversion élevé.</li> <li>Pas de limite de taille.</li> </ul>	<ul> <li>Taux de particules dans les gaz élevé.</li> <li>Humidité faible (&lt; 20%)</li> <li>Taille minimale pour être économique (20 MWe).</li> <li>Pertes de C avec les cendres.</li> <li>Nécessite des particules de faible taille pour bénéfice optimal des propriétés.</li> </ul>
	Entraîné	<ul> <li>Bon contact gaz solide et mélange.</li> <li>Vitrification des cendres.</li> <li>Pas de limite de taille.</li> <li>Taux de conversion élevé.</li> <li>Gaz propre par rapport aux goudrons.</li> </ul>	<ul> <li>-Coût biomasse élevé.</li> <li>-Haute température, donne gaz de qualité mais faible PCI.</li> <li>-Inventaire des combustibles limité.</li> <li>-Très forte taille minimale (&gt; 50 MWe)</li> </ul>

Tableau I. 1 : Comparaison des différents types de procédés

Nous avons reporté dans le tableau I.2, la composition du gaz obtenu avant épuration pour différentes technologies de gazéification.

	Unité	Lit fixe co- courant	Lit fixe contre- courant	Lit fluidisé circulant	Lit fluidisé indirect de type FICFB (vapeur d'eau)	Lit fluidisé sous pression (air, type bioflow)	Lit entraîné (oxygène/ vapeur d'eau, type CHOREN)
Température	°C	500-	1000	800-1000	850	850	1500
Pression	bar	1	1	1	1	20	25
Teneur en eau du syngas	% sur masse sèche	6-25	10-50	13-20	n.d. (~20)	5-20	Résidus de pyrolyse
Particules	$g/Nm^3$	0,1-8	0,1-3	8-100	5-10	n.d.	~0 (vitrification)
Goudrons	g/Nm <sup>3</sup>	0,01-6	10-150	2-30	1,5-4,5	2,5-3,7 (goudrons légers)	n.d. (~0)
PCI	kWh/Nm <sup>3</sup>	1,1-1,6	1-1,9	1-1,6	3,6	1,4-1,8	-
H <sub>2</sub>	% vol.	15-21	10-18	15-22	35-45	9,5-12	40
СО	% vol.	10-22	15-25	13-15	20-30	16-19	39
CO <sub>2</sub>	% vol.	11-13	8-10	13-15	15-25	14-18	20
CH <sub>4</sub>	% vol.	1-5	2-5,5	2-4	8-12	5,5-7,5	<0,1
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	% vol.	0,5-2	n.d.	0,1-1,2	n.d.	n.d.	~0
$N_2$	% vol.	~50	~50	~50	3-5	~50	0,11
Rapport H <sub>2</sub> /CO	-	1,5-0,95	0,72-0,66	1,46-1,15	1,75-1,5	0,63-0,59	1
Source	-	Compilation de données c		constructeur	Communication du constructeur Repotec	Communication du constructeur Foster-Wheeler	Communication du constructeur Future Energy

**Tableau I. 2 :** Composition moyenne des gaz en sortie du gazéifieur.

Les critères fixés pour la production de BioSNG est la teneur en méthane et le rapport  $[H_2]/[CO]$ . Les technologies de gazéification les plus intéressantes sont les lits fluidisés. En effet, grâce au transfert thermique important et au faible temps de séjour de la biomasse (5 à 30 min au lieu de 1 à 3 h pour les lits fixes), ils favorisent la formation de méthane durant la

gazéification. Généralement les pertes sont dues principalement aux imbrûlés dans les cendres et aux pertes par transfert thermique (surtout par rayonnement).

C'est ainsi que les lits fluidisés de type FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) fonctionnant à température inférieure à 1000°C, sont à retenir en raison d'un gaz de synthèse présentant une teneur en méthane élevée et un ratio  $H_2/CO$  proche de 2. D'autre part, la quasi absence d'azote dans le gaz de synthèse est un argument en faveur de l'efficacité globale du système car le syngaz ne subit aucun effet de dilution.

### 4. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS PRODUITS OBTENUS A L'ISSU DE LA GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE

#### 4.1. Introduction

La gazéification de la biomasse conduit à deux phases comme le montre la figure I.6 : une phase gazeuse et une phase solide.

La phase gazeuse comprend des gaz incondensables (mélange de  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  et  $H_2$  ainsi que  $NH_3$ , HCl,  $H_2S$ , HCN) et une phase condensable qui contient de la vapeur d'eau et des goudrons. La présence de ces impuretés et plus particulièrement celle des goudrons, constitue à l'heure actuelle un verrou technologique de cette voie de conversion.

La phase solide est constituée d'un résidu enrichi en carbone par rapport à la biomasse  $C_xH_yO_z$ . Elle contient également des inorganiques (sels inorganiques de K, Na, Si, Mg, Al etc).



Figure I. 6 : Schéma de la dégradation de la biomasse en ses sous-produits (Nozahic, 2008)

#### 4.2. Le résidu solide

L'analyse élémentaire du résidu solide obtenu avec du bouleau et du hêtre a révélé la présence des inorganiques indiqués dans le Tableau I.3 (Barrio et al., 2000). Le potassium, le calcium et le magnésium sont les inorganiques les plus abondants.

	~ '		_	~		~~			~
Espèces	S1	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	T1	S
-									
Bouleau	12	0.14	18	25	71	28	2	0.029	0.75
Douloud	·, <b>_</b>	0,11	1,0		, , <b>1</b>	20	_	0,029	0,70
Hêtre	0.03	0.01	0.17	30	48	28	0.08	0.007	0.64
mene	0,05	0,01	0,17	50	1,0	20	0,00	0,007	0,01
Espèces	р	Cl	Cu	Zn	Ni	Ph	Cd	Ησ	
Lapeces	1		Cu	2.11	111	10	Cu	115	
Rouleau	2	0.20	0.03	0.2	0.02	0.01	0.001	<0.001	
Doulcau	2	0,27	0,05	0,2	0,02	0,01	0,001	\$0,001	
Uâtro	2 /	0.02	0.06	0.06	0.01	0.02	<0.001	<0.001	
neue	5,4	0,05	0,00	0,00	0,01	0,02	<b>~</b> 0,001	<b>~0,001</b>	
		1		1	1			1	

Tableau I. 3 : Analyse des cendres du bois de bouleau et de hêtre en % massique (Barrio et al., 2000)

Dans le cas des cendres issues de la gazéification des résidus d'olive, Ollero et al (Ollero et al., 2003), expriment les différentes teneurs de ces espèces sous forme d'oxydes (tableau I.4).

Analyse élément (Résidu:	aire (% massique) s d'olive)	Analyse des cen	dres (% massique)
С	C 50,0		18,2
H <sub>2</sub>	6,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5
N <sub>2</sub>	0,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3
S	0,1	CaO	11,9
Na	0,02	MgO	7,3
K	1,70	Na <sub>2</sub> O	0,4
0	36,3	K <sub>2</sub> O	36,6
Cl	2000 (ppm)	MnO <sub>2</sub>	0,1
Autres	4,38	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,7
		Autres	16,0

Tableau I. 4 : Analyse des résidus d'olive et composition chimique des cendres (Ollero et al., 2003).

Les sels inorganiques présents en grande quantité, K, Na, Si, Mg et Al se condensent vers 600°C et se déposent sur les surfaces métalliques du gazéifieur pouvant ainsi causer une corrosion. Ils sont éliminés par lavage du résidu : 80% du potassium, 80% du sodium et 90% du chlore sont ainsi éliminés.

#### 4.3. La phase gazeuse

#### 4.3.1. Gaz incondensables

Les gaz incondensables en sortie du gazéifieur contiennent les constituants suivants : CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Le mélange gazeux obtenu a une composition très variable selon le régime de pyrolyse, la biomasse utilisée et le temps de séjour de la biomasse. D'autres produits incondensables se produisent lors de la gazéification de la biomasse tels que HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S et HCN. En vu de respecter les spécifications du SNG, il faut procéder à l'élimination de ces différents produits inorganiques tels que HCl, NH<sub>3</sub>, HCN et les produits contenant du soufre (H<sub>2</sub>S, COS, C<sub>2</sub>S et le soufre organique). Dans ce but, des lavages par des solvants chimiques et physiques sont réalisés (Ibsen, 2006). Les principaux solvants chimiques utilisés pour l'élimination des composés soufrés sont des amines (Ibsen, 2006).

#### 4.3.2. Phase condensable

La phase condensable est constituée de l'eau et de goudrons. Ces goudrons se trouvent en phase gazeuse aux températures du procédé mais deviennent liquides voire solides à température ambiante.

#### 4.3.2.1. Définition des goudrons

Une définition générale des goudrons peut être donnée comme : «ensemble des composés organiques condensables produits lors d'un traitement thermique ou lors de la gazéification d'une matière organique». Les goudrons sont constitués d'un mélange complexe d'hydrocarbures incluant des composés avec un ou plusieurs cycles aromatiques qui peuvent contenir des hétéroatomes. Cependant, on trouve dans la littérature de nombreuses définitions.

Plusieurs auteurs ont défini les goudrons comme les composés ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène, c'est-à-dire 78 g/mol. Par ailleurs, les goudrons peuvent être définis par leur température d'ébullition (>150°C) ou par leur point de rosée (Milne, 1998). Le point de rosée d'un composé correspond à la température à laquelle sa pression partielle est égale à sa pression de saturation. Si la température du procédé est inférieure au point de rosée du goudron, ce dernier se condense.

Ainsi la fraction de goudron présente dans un procédé de gazéification peut comprendre des centaines de composés. Les principaux constituants sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), composés comprenant plusieurs cycles aromatiques, les Composés Organiques Volatils (COV) et les phénols.

#### 4.3.2.2. Formation et classification des goudrons

(Elliott, 1988) a proposé un schéma sur la transformation des goudrons formés à différentes températures (Figure I.7).



Figure I. 7 : Schéma de la formation des goudrons (Elliott, 1988)

A des températures de l'ordre de 400°C, la dégradation thermique de la lignine et de la cellulose conduit à la formation de composés oxygénés de nature chimique très variée (acide, aldéhydes, alcools ...). Sous l'effet de l'augmentation de la température ces composés se transforment progressivement en hétérocycles aromatiques (pyridine, phénols, crésols ...) puis en aromatiques et éthers aromatiques (benzène, alkylbenzènes, benzofuranes...) et enfin, aux températures extrêmes, en HAP et HAP lourds (naphtalène, fluorène, anthracène ...).

Étant donné la complexité des goudrons et afin de pouvoir comparer les différents procédés et les études liées à la dégradation de la biomasse, des classifications ont été établies. Nous pouvons citer certaines de ces classifications :

- Classification en 2 groupes :

(Pérez et al., 1997) ainsi que (Corella et al., 1998), utilisent seulement deux familles de goudrons : les composés facilement destructibles (« easy-to-destroy » ou « soft ») et les composés difficilement destructibles (« difficult-to destroy » ou « hard ») qui ne sont détruits qu'avec un temps de séjour important dans le gazéifieur. Cette classification est surtout utilisée dans les études sur la dégradation des goudrons et leur réactivité.

Une autre classification se base sur la composition des goudrons suivant le procédé de gazéification (Kamp et al., 2005). Selon les auteurs, les goudrons sont divisés en deux groupes : goudrons produits à faible température qui se forment dans la partie supérieure du gazéifieur et qui sont généralement constitués de composés polaires et goudrons produits à haute température qui se forment dans la partie inférieure du gazéifieur et qui sont généralement constitués de composés polaires et goudrons produits à faible température qui se forment dans la partie inférieure du gazéifieur et qui sont généralement constitués de composés apolaires.

- Classification en 4 groupes :

(Milne, 1998) range les espèces en 4 groupes (3 classes), dépendant des conditions des réactions de pyrolyse (Figure I.8) :

- Les composés primaires, produits entre 400 et 600°C, sont des dérivés de la cellulose et de l'hémicellulose (levoglucosane, hydroxy-acétaldéhyde, furfurals...) et des dérivés de la lignine (méthoxy phénols).

- Les produits secondaires, qui sont des composés phénoliques et des oléfines formés aux températures comprises entre 600 et 800°C.

- Les produits tertiaires alkylés qui sont principalement des dérivés méthylés des composés aromatiques apparaissant aux températures allant de 800 à 1000°C.

- Les produits tertiaires condensés, qui sont les HAP non substitués.



Figure I. 8 : Formation des goudrons selon la classification de (Milne, 1998)

La figure I.9 montre la genèse des différentes classes de goudrons (primaires, secondaires et tertiaires) en fonction de la température (Ballerini, 2006).



Figure I. 9 : Genèse des différentes classes de goudrons en fonction de la température (Ballerini, 2006)

Les composés primaires et tertiaires (condensés) ne sont jamais présents en même temps. En effet, les composés primaires disparaissent vers 800°C avant la formation des composés tertiaires condensés. Les composés secondaires chevauchent les domaines des composés primaires et tertiaires commençant à se former à 500°C et se terminant à 1000°C avec un maximum à 750°C. En ce qui concerne les composés tertiaires alkylés, ils sont formés à partir de 650°C et passent par un maximum à 900°C.

Lorsque la température augmente (au-dessus de 800°C), ne subsistent pratiquement plus que les goudrons tertiaires formés d'hydrocarbures monoaromatiques tels que le benzène, le toluène et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) tels que le naphtalène, anthracène, etc. Ces espèces chimiques disparaissent aux températures élevées (1300°C à 1500°C), le naphtalène étant l'espèce la plus réfractaire (Ballerini, 2006).

- Classification en 5 classes :

Le groupe de travail auquel appartient le centre de recherche en énergie des Pays Bas (ECN) prend en compte la solubilité en phase aqueuse des goudrons et leur capacité à se condenser plutôt que leur réactivité (Corella et al., 1998). Cinq classes sont définies :

- Classe 1 : les goudrons indécelables par chromatographie en phase gazeuse. Ce sont des composés très lourds.
- Classe 2 : les composés hétérocycliques qui contiennent un hétéro atome ; ce sont souvent des composés solubles dans l'eau : pyridine, phénol, quinoléine...
- Classe 3 : les aromatiques légers à un seul cycle : toluène, styrène, éthyl-benzène...
- Classe 4 : les composés polyaromatiques légers : composés de deux ou trois cycles, ils se condensent lorsqu'ils sont présents à de fortes concentrations et à des températures intermédiaires : indène, naphtalène, phénanthrène...
- Classe 5 : les composés polyaromatiques lourds ayant plus de trois cycles. Ils se condensent à des faibles températures et lorsqu'ils sont présents à de très faibles concentrations : pyrène, fluoranthrène, benzofluoranthrène...

#### 5. Elimination des goudrons

Comme nous l'avons déjà signalé, il est essentiel d'éliminer les goudrons car la viabilité du procédé de gazéification en dépend.

A l'heure actuelle il existe deux méthodes d'élimination des goudrons :

- Les méthodes primaires agissant directement sur l'étape de gazéification en adoptant des conditions optimales de production de bioSNG (figure. I.10).



Figure I. 10: Concept de la méthode primaire pour l'élimination des goudrons (Milne, 1998).

Les facteurs importants pour cette optimisation sont :

- Les procédés et les conditions de la gazéification (Température, pression, temps de séjour...).
- Le choix du lit et des catalyseurs de gazéification.
- Les méthodes secondaires qui comportent une seconde étape faisant suite à la gazéification. Elles sont réalisées dans un réacteur ou un piège physique et permettent de diminuer la quantité de goudrons contenus dans le flux gazeux (figure. I.11).



Figure I. 11 : Concept de la méthode secondaire pour l'élimination des goudrons (Milne, 1998).

Par ailleurs, l'élimination des goudrons peut être classée en deux types : l'élimination chimique, qui comprend le craquage thermique, le reformage à la vapeur d'eau ainsi que catalytique et l'élimination physique.

#### 5.1. L'élimination chimique

#### 5.1.1. Destruction thermique

Quelques rapports de la littérature indiquent que la destruction thermique des goudrons exige la présence de vapeur d'eau et une température de 1300°C (Courson et al., 2000). Le craquage

thermique à températures élevées dans le gazéifieur produit de la suie extrêmement fine (Courson et al., 2000 ; Milne, 1998). Le temps de séjour des goudrons pour obtenir une conversion presque complète est plutôt élevé, de 15s à 800°C à 5s à 1000°C. Ces valeurs expliquent qu'il n'est pas possible de décomposer les goudrons dans les gazéifieurs à lit fluidisé. La conversion complète des goudrons en gaz exige une température supérieure à 1100°C sans catalyseur.

Toutefois, le craquage thermique nécessite, pour atteindre des conversions élevées, des températures plus élevées que celles des gaz en sortie des gazéifieurs (>1100°C) et donc une forte dépense énergétique. D'autre part on est confronté dès 900°C à des risques de fusion des cendres, qui produisent des agglomérats de mâchefer, entraînant des risques de rétention et de blocage des matières en cours de transformation. Il en résulte une nécessité de travailler à des températures situées aux alentours de 900°C en combinant le facteur température avec l'action des agents oxydants ( $O_2$ , air, vapeur d'eau) et des catalyseurs pour une bonne élimination et conversion des goudrons (AbuEl-Rub et al., 2004).

#### 5.1.2. Reformage par la vapeur d'eau

La vapeur d'eau est produite dans toutes les méthodes de gazéification. Il arrive qu'une quantité supplémentaire soit ajoutée comme agent oxydant lors de la gazéification. Ainsi, par ajout de vapeur d'eau, la quantité de goudrons décroît lorsque la température dans le gazéifieur augmente. D'autre part la gazéification par la vapeur d'eau conduit à des goudrons possédant plus de liaisons phénoliques et de liaisons C-O-C qui sont plus faciles à réformer en comparaison des goudrons obtenus par ajout d'air ou ajout simultané de vapeur d'eau et du dioxygène lors de la gazéification (Pérez et al., 1997). La vapeur d'eau influe légèrement sur la conversion des aromatiques mais produit des goudrons qui sont catalytiquement plus facile à convertir (Courson et al., 2000 ; Milne, 1998).

#### 5.1.3. Destruction catalytique

Il existe deux types de catalyseurs : les catalyseurs primaires, qui sont directement en contact avec la biomasse lors de la gazéification, et les catalyseurs secondaires qui sont placés dans un réacteur indépendant de la gazéification opérant ainsi dans des conditions différentes de la gazéification. De nombreuses études ont été faites sur le développement et l'utilisation de catalyseurs primaires qui réduisent la formation des goudrons et sur les catalyseurs secondaires en vue de détruire ces goudrons.

Trois types de catalyseurs sont connus :

- Les métaux alcalins :

Les catalyseurs alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) sont des catalyseurs primaires ou secondaires. Le potassium et, dans une moindre mesure, le sodium se trouvent dans la biomasse mais ils peuvent être ajoutés à cette dernière directement par imprégnation humide ou par mélange à sec. Par ailleurs, ces catalyseurs peuvent être utilisés sous forme de carbonates ou sur un support d'un autre matériau, par exemple l'alumine.

Les oxydes :

Ces catalyseurs sont utilisés comme catalyseurs primaires dans la plupart des cas. Dans cette catégorie, nous trouvons les oxydes de calcium et de magnésium introduits sous forme de carbonates et particulièrement les dolomites et les olivines.

➢ Les dolomites :

Les dolomites sont très intéressantes car elles sont peu coûteuses. Elles possèdent une bonne activité pour le traitement des goudrons. Les dolomites peuvent être utilisées comme catalyseurs primaires ou secondaires. La formule chimique des dolomites est la suivante : MgCO<sub>3</sub>CaCO<sub>3</sub>.

Ces dernières ont une activité supérieure lorsqu'elles ont été calcinées préalablement car cette calcination permet la destruction des carbonates et l'élimination du  $CO_2$ . Certains auteurs signalent une activité dix fois plus grande avec des dolomites calcinées par rapport aux dolomites brutes. (Corella et al., 1998) ont démontré que l'utilisation de la dolomite calcinée dans le gazéifieur réduit le taux de goudrons de 6.5% à 1.3% (Devi et al., 2003 ; Devi et al., 2005).

L'inconvénient de l'utilisation des dolomites est leur faible résistance à l'attrition ce qui a pour conséquence l'usure des particules dans le lit, en particulier lors de l'utilisation d'un lit fluidisé. Il en résulte la production de fines indésirables (Devi et al., 2003).

➤ L'olivine :

L'olivine est une alternative aux dolomites car sa résistance à l'attrition est semblable à celle du sable. Cependant, son activité est inférieure à celle des dolomites. Sa formule générale est ( $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ ) avec une valeur de x proches de 0,1 pour la plupart des olivines. Par exemple, le tableau I.5 donne l'analyse élémentaire de l'olivine naturelle utilisée par Courson (Courson et al., 2000).

Elément	Mg	Si	Fe	Ni	Са	Al	Cr
% massique	30,5	19,6	7,1	0,19	0,20	0,07	0,08

Tableau I. 5 : Composition élémentaire de l'olivine (Courson et al., 2000)

Rapagna et al (Rapagna et al., 2000), ont montré que l'activité catalytique de l'olivine et sa performance pour la destruction des goudrons sont comparables à la dolomite calcinée et que le taux de réduction des goudrons en utilisant l'olivine atteint les 90%, la teneur en goudron passant de 43 g m<sup>-3</sup> (seulement avec du sable) à 2.4 g m<sup>-3</sup>. L'action combinée de l'olivine utilisée comme catalyseur dans le lit du gazéifieur avec une pérovskite trimétallique La-Ni-Fe utilisée dans un second réacteur conduit à des résultats prometteurs, le gaz de synthèse produit ne contient que 0.3 g m<sup>-3</sup> en goudrons (Rapagna et al., 1998).

- Les catalyseurs à base de Nickel :

De nombreux catalyseurs à base de nickel sont disponibles dans le commerce car ils sont connus pour leur activité vis-à-vis du reformage du méthane et des naphtas. De tels catalyseurs sont actifs non seulement pour la destruction des goudrons mais également pour la modification du rapport  $H_2/CO$  par catalyse de la réaction du gaz à l'eau ainsi que pour la destruction des produits azotés tels que l'ammoniac (Mitchell et al., 1980 ; Mudge et al., 1981). La limitation de l'utilisation des catalyseurs à base de nickel est leur désactivation assez rapide par dépôt de coke et l'empoisonnement dû à la présence de  $H_2S$ . Ces problèmes peuvent être évités en augmentant la température (Simell et al., 1996 ; Wang et al., 1999). Ces catalyseurs sont utilisés en tant que catalyseurs secondaires. Dans certains cas le nickel est utilisé après un lit de dolomite pour diminuer au maximum la teneur en goudrons et éviter ainsi sa désactivation trop rapide (Baker et al., 1984).

Tous les oxydes métalliques V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CoO, NiO, CuO, MoO<sub>3</sub> sur support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduisent à un rendement élevé en gaz. Cependant, la composition du gaz produit varie fortement avec le type de catalyseur choisi. MoO<sub>3</sub>, CoO et V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> produisent une plus grande quantité de CO<sub>2</sub>, tandis que NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produisent l'effet inverse. Le catalyseur le plus favorable est NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui permet de produire un gaz ayant un rapport H<sub>2</sub>/CO égal à 2 (Yoshinori et al., 1984).

#### 5.2. Elimination physique des goudrons

5.2.1. Elimination par des solvants de lavage
L'élimination physique constitue la principale méthode pour l'élimination de la plupart des contaminants. Sa mise en œuvre simple a conduit à des applications commerciales telles que l'unité OLGA (acronyme de : <u>oil</u> based <u>gas</u> washer) de lavage.

Par suite de son efficacité comme solvant de lavage, c'est le biodiesel qui est utilisé dans le procédé OLGA développé par ECN utilisant le gazéifieur FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) (Boerrigter et al., 2005 ; Gopinath, 2009).

La réaction qui permet d'obtenir le biodiesel est la trans-estérification suivante :

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} CH_{2}O - \overset{O}{C} - R \\ | & O \\ CH_{-}O - \overset{O}{C} - R \\ | & O \\ CH_{2}O - \overset{O}{C} - R \\ CH_{2}O - \overset{O}{C} - R \\ Glyceride \end{array} + \begin{array}{c} CH_{3}OH \\ OH \\ CH_{3}OH \\ Catalyst \\ Ch_{2}OH \\ Ch_{2}$$

A partir d'une glycéride (huile ou graisse) et un excès d'alcool, on aboutit à la synthèse de l'ester qui est le biodiesel.

Les caractéristiques physico-chimiques du biodiesel sont les suivantes :

- Point d'ébullition supérieur à 200°C.
- Liquide jaune pâle d'odeur douce et généralement stable.
- Insoluble dans l'eau ce qui présente un avantage dans l'élimination des goudrons.
- Bon substituant des solvants d'origine pétrochimique car c'est un carburant très proche du gasoil du point de vue comportement dans les moteurs.
- Teneur négligeable en soufre et en cendres, beaucoup plus faible que celle du gasoil.

Un biodiesel est un mélange d'esters méthyliques d'acides gras et chaque biodiesel diffère d'un autre par sa composition en esters méthyliques. Le tableau I.6 donne la composition des différents biodiesels rencontrés (Gopinath, 2009).

Origine des	Esters méthyliques d'acides gras						
Biodiosols	Palmitique	Stéarique	Oléique	Linoléique	Linolénique	Erucique	Autres
Dioutesets	16 :0	18:0	18 :1	18 :2	18 :3	22 :1	
Ailanthus	31,0	0,0	8,1	51,1	7,3	0,0	2,0
Maïs	11,8	2,0	24,8	61,3	0,0	0,0	0,0
Clou de Girofle	12,6	4,0	22,3	60,2	0,5	0,0	0,3
Graine de Colza	3,5	0,9	64,1	22,3	8,2	0,0	0,0
Graine de Carthame	7,3	1,9	13,6	77,2	0,0	0,0	0,0
Soja	13,9	2,1	23,2	56,2	4,3	0,0	0,0
Huile de palme	43,6	4,5	40,5	10,1	0,2	0,1	0,0
Tournesol	6,0	5,9	16,0	71,4	0,6	0,0	0,0
Madhuca Longifolia	24,2	25,8	37,2	12,8	0,0	0,0	0,0
Jatropha	14,9	9,5	40,5	34,7	0,3	0,0	0,1

Γableau I. 6 : Composition de biodiesels e	n esters méthyliques o	d'acides gras (Gopinath, 2009)
--	------------------------	--------------------------------

Ce tableau montre que les esters d'acides gras les plus fréquents et abondants dans les différents types de biodiesel sont le palmitate de méthyle, l'oléate de méthyle et le linoléate de méthyle.

#### 5.2.2. Elimination des goudrons par le procédé de lavage OLGA

Le procédé OLGA est basé sur une technologie avancée pour l'élimination des goudrons développée et brevetée par ECN (Energy Research Center Of The Netherlands). Ce procédé est récent (2001), il a constitué une véritable révolution technologique pour l'élimination des goudrons. En effet 99% voire 100% des goudrons sont éliminés.

Le concept général du procédé OLGA de lavage, indiqué dans la figure I.12, consiste à utiliser un solvant de lavage afin de mieux éliminer les goudrons. En effet en absence de solvant de lavage, la condensation directe des gaz issus du gazéifieur conduit à une phase

solide/liquide de goudrons surnageant au-dessus de la phase aqueuse ou à une dispersion de fines gouttelettes de goudron dans l'eau. Les constituants des goudrons possédant une solubilité en phase aqueuse élevée, comme le phénol, se dissolvent dans l'eau produisant des déchets aqueux toxiques.



Figure I. 12 : Concept général de la gazéification de la biomasse et sa valorisation en SNG avec lavage selon le procédé OLGA.

Les grandes lignes du procédé OLGA sont les suivantes :

- Le début de la séparation des goudrons se fait en présence d'un solvant de lavage à une température supérieure au point de condensation de l'eau, limitant ainsi la quantité de goudrons présente dans la phase aqueuse.
- La température de sortie des gaz issus de l'unité OLGA est à une température inférieure à celle des équipements situés en aval. Les goudrons lourds et une grande partie des légers sont donc éliminés ainsi que tout risque de condensation ultérieure. La formation de suie générée par les goudrons à la surface des catalyseurs est par conséquent évitée.

Une vue plus détaillée du procédé OLGA est donnée par la figure I.13. Le plus grand défi, est d'enlever les goudrons d'une manière sélective des gaz de synthèse. En particulier l'eau ne doit pas être absorbée par le solvant de lavage. De même, les constituants permanents du biogaz (par exemple CO, H<sub>2</sub>, et CO<sub>2</sub>) ne doivent pas se dissoudre dans ce solvant.



Figure I. 13 : Procédé OLGA pour l'élimination des goudrons produits par la gazéification de la biomasse

Pour un bon traitement, aucune condensation des goudrons ne doit se produire en amont du procédé OLGA. Par conséquent, la température d'entrée du gaz de synthèse dans le système OLGA doit être plus élevée que le point de rosée des goudrons du gaz de synthèse.

De même, l'eau présente dans le gaz de synthèse ne doit pas se condenser simultanément avec les goudrons afin de s'affranchir de la pollution de la phase aqueuse de condensation. Par conséquent, la température de sortie du système OLGA doit demeurer au-dessus du point de rosée de l'eau du « biogaz ». La figure I.14 illustre les conditions de fonctionnement du système OLGA en fonction de la température du SNG et du point de rosée des goudrons et de l'eau (Bergman et al., A. V. Bridgwater, 2002).



**Figure I. 14 :** Condition de fonctionnement du système OLGA en fonction de la température du SNG et du point de rosée des goudrons et de l'eau. Explications des zones 1, 2, 3 (phase des goudrons/phase liquide), 1 (G/G), 2 (L/G), 3 (L/L)

Dans la zone 1, à la sortie du gazéifieur, l'élimination des résidus solides et de poussières est effectuée tandis que les goudrons présents dans le biogaz sont en phase gazeuse (G/G).

Lors du refroidissement du biogaz, la température diminue au-dessous du point de rosée des goudrons et leur condensation a lieu graduellement (zone 2). A cette température, entre le point de rosée des goudrons et de l'eau, un équilibre de phase liquide/gaz est obtenu. Le solvant de lavage agit en tant que milieu permettant d'absorber ces goudrons liquides.

En aval du procédé OLGA (zone 3), l'eau est condensée par refroidissement du gaz et les impuretés inorganiques, principalement NH<sub>3</sub> et HCl, sont éliminés par lavage à l'eau.

Le biogaz est alors approprié à la plupart des utilisations car il est exempt de goudrons condensables, d'aérosols de goudrons et d'impuretés inorganiques. Les goudrons et le solvant associé (généralement le biodiesel) sont recyclés à l'unité de gazéification (figure I.13). Il en est de même pour le NH<sub>3</sub> provenant de l'unité de lavage à l'eau. Les études d'ECN ont prouvé que le NH<sub>3</sub> est converti en azote dans le générateur à gaz ou gazéifieur (Boerrigter and Vienna, 2006).

#### 6. ETAPE DE METHANATION

Comme dans tous les procédés de pyrolyse de la biomasse, après élimination des goudrons on procède à la méthanation par voie catalytique elle-même suivie de la mise en conformité du gaz de synthèse (consistant principalement en une élimination du CO<sub>2</sub>) (figure I.15).



Figure I. 15 : Présentation schématique du système de production du SNG par la technologie ECN (Gazéifieur Milena, Laveur OLGA, méthanation et mise en conformité du gaz)

Dans l'unité de méthanation le syngaz (CO/H<sub>2</sub>) nettoyé et conditionné est converti en CH<sub>4</sub>.

Pour la méthanation du mélange  $CO/H_2$ , des procédés et des catalyseurs commerciaux sont disponibles. La réaction catalytique est fortement exothermique, transformant le CO et le  $CO_2$  issus de la gazéification/pyrolyse de substrats carbonés en méthane et en eau selon les réactions (3) et (4) :

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O -206 \text{ KJ/g.mol}^{-1}$$

$$CO_2 + 4H_2 \longrightarrow CH_4 + 2H_2O -167 \text{KJ/g.mol}^{-1}$$

$$(\text{Réaction 4})$$

En raison du caractère exothermique élevé des réactions de méthanation, la température augmente de manière significative dans les systèmes adiabatiques. Pour réaliser des taux de conversions élevés en méthane il faut diminuer la température. Cette opération a généralement lieu dans les réacteurs refroidis intérieurement ou refroidis par le recyclage du gaz (Zwart et al., 2006).

#### 7. TRAITEMENT DU SNG

Pour obtenir un SNG répondant aux caractéristiques de la distribution il faut éliminer l'eau et le CO<sub>2</sub>. Le gaz issu de l'unité de méthanation contient en général 60% en volume d'eau. En refroidissant le gaz à 40°C, l'eau est condensée. Plusieurs procédés sont conçus pour

l'élimination du  $CO_2$ . Le procédé le plus utilisé est basé sur l'absorption du  $CO_2$  par un solvant, principalement constitué d'un mélange de diméthylether et de polyéthylène glycol. Le  $CO_2$  est absorbé préférentiellement au  $CH_4$ . Lors de la régénération du mélange d'absorption, le  $CO_2$  est obtenu à l'état de grande pureté à la pression atmosphérique (Zwart et al., 2006).

#### 8. CONCLUSION

L'étude bibliographique des goudrons présents dans le biogaz a montré que les conditions de leur formation dans le gazéifieur sont bien connues même si l'on ne maitrise pas leur mécanisme de formation. La littérature a également répertorié les différents composés constituant les goudrons. Ils sont bien identifiés et classés par famille selon leur température de formation ou de condensation.

La préparation des échantillons des goudrons et les méthodes d'analyses utilisées pour les quantifier sont également bien connues (ECN tar Protocol) (Milne, 1998 ; Nozahic, 2008).

L'élimination des goudrons, verrou technologique du procédé de fabrication de SNG à partir de la biomasse, peut être réalisée selon une méthode dite « primaire » dans le gazéifieur luimême ou « secondaire » en aval du gazéifieur.

La méthode primaire fait intervenir des catalyseurs. La méthode secondaire comporte deux variantes : un traitement catalytique ou la mise en œuvre d'un lavage.

Les traitements catalytiques aussi bien primaires que secondaires sont très abondamment renseignés dans la littérature. Par contre, le lavage par solvants en aval du gazéifieur est peu décrit.

A notre connaissance, le seul procédé qui existe utilisant l'élimination physique par solvant de lavage à base de biodiesel est le procédé développé par ECN (Pays Bas) dont l'unité de lavage est désignée par le sigle « OLGA » (Pays Bas). Les autres procédés utilisent des solvants de lavage miscibles à l'eau (Rauch et al., 2004), Värnamo en Suède (Ståhl et al., 2000) et Harboøre au Danemark (Teislev, 2004).

L'ANR « Vegaz » se positionne comme un « pré-projet industriel». Il doit permettre d'évaluer la filière de production du biogaz par cogénération chaleur/SNG et de lever le verrou scientifique relatif à l'élimination des goudrons.

Pour des raisons de simplicité, d'efficacité et de coût, c'est la technologie du lavage du biogaz par des solvants non miscibles à l'eau qui a été retenu pour le futur procédé.

Aux conditions de température et de pression du laveur, situé en aval du gazéifieur, l'eau se condense. Ainsi les goudrons vont se répartir entre trois phases : liquide aqueuse-solvant de lavage-vapeur.

La mise au point du modèle thermodynamique permettant la simulation et l'optimisation du fonctionnement du laveur nécessite des données d'équilibres bi et triphasiques des systèmes : constituants des goudrons-phase aqueuse-solvant de lavage. De telles données n'étant pas disponibles dans la littérature ouverte, leur acquisition va constituer l'essentiel de nos travaux de thèse.

### Chapitre 2 :

# Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes binaires eau-solvants de lavage

#### **1.** INTRODUCTION

L'étude bibliographique précédemment présentée a montré que les biodiesels, déjà utilisés dans le procédé « OLGA », semblent être les solvants de lavage les mieux adaptés. Ainsi dans le but d'évaluer les performances des biodiesels comme solvant de lavage du biogaz, nous avons décidé d'étudier les deux constituants les plus abondants des biodiesels, à savoir l'oléate de méthyle et le palmitate de méthyle. Comme solvant de référence, nous avons retenu un solvant d'origine fossile : le paraxylène.

De plus, les opérations industrielles de lavage étant généralement réalisées à des températures légèrement supérieures à l'ambiante, les études expérimentales ont été réalisées à trois températures : 30°C (paraxylène et oléate de méthyle), 35°C (palmitate de méthyle), 50°C et 70°C.

#### 2. Les solvants de lavage

#### 2.1. Propriétés physico-chimiques des solvants

Nous rappelons ci-dessous les principales propriétés physico-chimiques des trois solvants de lavage sélectionnés.

	Nom : p-Xylène
	<i>Formule Moléculaire</i> : C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
	CAS : 106-42-3
	<i>Temp. de fusion :</i> <b>13,25</b> °C
	Temp. d'ébullition : 138,37 °C
	Volume Molaire : <b>123</b> cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
	<i>Densité :</i> 0,8611 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
	<i>Solubilité à 25°C</i> : <b>180 mg.L</b> <sup>-1</sup> (Shaw, 1989)
	Pression de vapeur à 20°C : 880 Pa (Osborn, 1974)
	<i>Kow</i> : <b>3,15</b> (Hansch et al., 1995)



	Nom : Méthyl oléate
0	Formule Moléculaire : C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
	<i>CAS</i> : <b>112-62-9</b>
/ \ Ĭ	<i>Temp. de fusion : -20</i> °C
$H_2C$ $CH_3$	<i>Temp. d'ébullition :</i> <b>218 °C</b> (à 20 mmHg)
H <sub>3</sub> C T C C C	<i>Volume Molaire</i> : <b>339,23</b> cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$\sqrt{\left(\frac{n_2}{7}\right)}$	<i>Densité</i> : 0,874 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
	Solubilité à $25^{\circ}C$ : <b>1,1 mg.L</b> <sup>-1</sup> (prédite)
	<i>Pression de vapeur à <math>25^{\circ}C</math> :</i> <b>9,72.10<sup>-4</sup> Pa</b> (Hildo et
	al., 1997)
	<i>Kow</i> : <b>7,45</b> (Hildo et al., 1997)

#### 2.2. Origine des solvants et pureté

Nous donnons dans le tableau II.1 les sources ainsi que la pureté des différents solvants de lavage.

Tableau II. 1 : Source et pureté des différents solvants de lavage

Solvants de lavage	Source	Pureté (%)	CAS
paraxylène	Sigma-Aldrich	99	106-42-3
méthyl hexadécanoate (palmitate de méthyle)	Sigma-Aldrich	97	112-39-0
Méthyl 9-octadécénoate (oléate de méthyle)	GDF-Suez	70	111-65-9

L'analyse par GC-MS de l'oléate de méthyle a permis d'identifier les principales impuretés (figure II.1). Les pourcentages indiqués sont relatives aux surfaces des pics chromatographiques. Le 9, 12-octadecadiénoate de méthyle a une structure très voisine de celle du méthyl oléate (une double liaison supplémentaire). Le pourcentage des surfaces de ces deux composés correspond à 83%.



Figure II. 1 : Chromatogramme de l'oléate de méthyle commercial

#### 3. ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

#### 3.1. Dispositif expérimental d'équilibre

Les équilibres liquide-liquide sont réalisés dans une cellule (figure II.2) d'environ 300mL de volume dotée d'une double-enveloppe permettant de maintenir son contenu à la température désirée, et d'un vigoureux système d'agitation. La cellule est également équipée de deux lignes d'échantillonnage permettant de récupérer les deux phases. Ces lignes d'échantillonnage sont chauffées afin d'éviter les démixtions dues à la variation de la solubilité des solutés en fonction de la température. Elles sont constituées de tubes capillaires afin de limiter les volumes morts et les phénomènes d'adsorption sur les parois.



Figure II. 2: Cellule d'équilibre

#### 3.2. Analyse des phases par chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie est une méthode d'analyse physico-chimique, qui permet de séparer et de quantifier les constituants d'un mélange, par partage (ou adsorption...) entre une phase stationnaire et une phase mobile. Ce phénomène de partage permet la séparation des différents constituants du mélange injecté dans la colonne d'analyse. En chromatographie en phase gazeuse (**CPG**), la phase stationnaire est généralement liquide et la phase mobile est un gaz appelé *gaz vecteur* ou *gaz porteur*. Le gaz vecteur doit être chimiquement inerte par rapport à la phase stationnaire.

#### 3.2.1. Appareillage

Les analyses chromatographiques ont été réalisés avec deux appareils de marque « Agilent » :

- Chromatographe phase gazeuse type 6890A. Cet appareil possède deux injecteurs : un de type « on-column » où l'injection de l'analyte se fait directement dans la colonne, et l'autre de type split/splitless. En mode split, il permet la division de l'échantillon avant son arrivée dans la chambre d'analyse. En mode splitless, la totalité de l'échantillon pénètre dans la colonne, la vanne de split étant fermée.

L'appareil est également équipé de deux types de détecteurs : un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un détecteur à conductivité thermique (TCD).

La colonne capillaire utilisée est de type Rtx-35 amine (L : 30 m ; D.I. : 0,3225 mm ; épaisseur du film : 1,0  $\mu m).$ 

Chromatographe phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse type MS 5973.
 L'appareil comporte un injecteur « split ». Le spectromètre de masse est couplé directement à la sortie de la colonne capillaire d'analyse de type Varian DB-35 MS dont les caractéristiques sont les suivantes : 30m x 250 µm x 0.25 µm.

Les deux chromatogrammes sont contrôlés par un logiciel informatique « Chemstation » permettant l'acquisition et le traitement des données.

#### 3.2.1.1. Caractéristique du détecteur à ionisation de flamme (FID)

C'est un détecteur beaucoup plus sensible que le catharomètre, mais moins universel, car il ne donne pas de réponse aux composés inorganiques, ni aux gaz permanents. Son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent transporté par le gaz vecteur. Il se forme des ions carbonés de charge positive et des électrons libres. Ces derniers sous l'effet d'un champ électrostatique, sont captés sur une électrode portée à un potentiel positif. Il en résulte un courant d'ionisation d'intensité très faible (quelques pA) que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Un tel système est représenté sous une forme simplifiée par la figure II.3.



Figure II. 3: Détecteur à ionisation de flamme

#### 3.2.1.2. Caractéristique du détecteur à Spectrométrie de masse (MS)

Dans le cas des solutés à faibles teneurs dans la phase aqueuse, le détecteur MS a été utilisé. C'est un détecteur qui est beaucoup plus sensible que le FID et qui tend aujourd'hui à supplanter tous les autres détecteurs car il est le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés par chromatographie. L'intervalle des masses moléculaires des composés analysables par le GC-MS utilisé est compris entre 50 et 550 uma. L'analyseur du GC-MS est un quadripôle.

Il existe deux modes d'analyses en Spectrométrie de masse : le mode **Scan** qui est 100 fois plus sensible que le GC-FID et le mode **Sim** qui est lui-même 100 fois plus sensible que le mode **Scan**.

L'analyse en balayage ou « fullscan » :

Le mode dit de "balayage" ou "fullscan" est utilisé lorsque l'on souhaite enregistrer les spectres de masse dit "de source", c'est-à-dire les spectres où sont présents tous les ions produits dans la source à un instant donné. On parle de "balayage" car l'obtention d'un tel spectre nécessite le balayage des tensions alimentant l'analyseur du MS. Ceci permet l'acquisition et la mesure de la masse moléculaire de tous les fragments produits lors de l'impact électronique sur les molécules éluant de la colonne d'analyse du GC. Les spectres "de source" permettent l'identification des analytes. La plupart des utilisateurs de GC-MS utilisent des bases de données qui répertorient des dizaines

de milliers de spectres de masse et qui permettent l'identification instantanée des molécules analysées (sous réserve, évidemment, que ces dernières aient été enregistrées dans ces bases de données).

L'analyse en SIM ou « Single Ion Monitoring » :

Le terme "SIM" ("Single Ion Monitoring") est employé pour désigner l'opération qui consiste à ne détecter qu'un (ou quelques) ion(s). En mode SIM, le spectromètre de masse fonctionne comme un filtre ; il est programmé pour ne détecter que quelques ions caractéristiques des analytes étudiés (1 à 4, en général). Le gain de sensibilité est spectaculaire car le mode SIM augmente le signal associé à la détection des analytes tout en diminuant le bruit de fond chromatographique. Avec un quadripôle, la durée du balayage des ions est proportionnelle à la gamme de rapports m/z balayée. Opérer sur des valeurs de m/z limitées augmente donc le temps imparti à la détection des ions correspondants comparativement au mode "fullscan", améliorant considérablement la sensibilité de la détection. Parallèlement, l'élimination des ions indésirables (ions issus de la phase stationnaire de la colonne chromatographique ou d'impuretés de l'échantillon) supprime le "bruit de fond" constitué par ces derniers. Ce mode de fonctionnement élimine également de la mesure les ions provenant de molécules coéluées. On dit que la détection est "sélective". Le mode SIM est très performant dans le cadre de la détection de traces en milieux complexes et est ainsi particulièrement utilisé lors des analyses environnementales ou toxicologiques.

#### 4. Etudes des equilibres liquide-liquide des binaires eau-solvants de lavage

Cette étude a pour but de déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre liquideliquide pour les trois binaires suivants constituant les systèmes eau-solvant de lavage :

- Eau-paraxylène
- Eau-palmitate de méthyle
- Eau-oléate de méthyle

#### 4.1. Préparation des équilibres liquide-liquide

Après avoir réglé la température du bain thermostaté, les mélanges sont préparés en introduisant en premier la phase aqueuse (100 mL d'eau ultra pure) dans les cellules d'équilibre placées en série avec le thermostat.

La phase aqueuse est versée avec précaution dans la cellule afin d'éviter la contamination de la ligne d'échantillonnage de la phase organique, ce qui pourrait fausser les résultats. On attend la stabilisation de la température avant l'ajout de la phase organique (environ 100 mL), en limitant au maximum l'espace de tête dans la cellule afin d'éviter la perte des produits par évaporation. Le mélange est ensuite agité pendant 8h et laissé reposer 8h.

#### 4.2. Echantillonnage des différentes phases

L'échantillonnage a été effectué par soutirage direct d'une masse donnée de phase organique ou aqueuse après avoir introduit dans un vial une masse connue d'étalon interne adéquat en solution dans l'éthanol (étude du solvant : paraxylène) ou dans le dichlorométhane (étude des solvants : palmitate de méthyle et oléate de méthyle). Après échantillonnage, on réalise l'analyse chromatographique en GC-FID ou GC-MS pour la quantification des composés étudiés.

### 4.3. Analyse de la phase organique : technique analytique, tracés des courbes d'étalonnage

#### 4.3.1. Système eau-paraxylène

Le système eau-paraxylène, déjà connu dans la bibliographie, nous a permis de valider la méthode expérimentale d'étude des équilibres liquide-liquide et les techniques analytiques utilisées.

L'analyse du paraxylène en solution dans l'eau a été effectuée en utilisant la chromatographie gazeuse (GC-FID). L'injecteur split/splitless en mode splitless a été utilisé pour ne pas perdre de produits et de sensibilité.

La colonne capillaire utilisée est de type Rtx-35 amine (L : 30 m ; D.I. : 0,325 mm ; épaisseur du film : 1,0  $\mu$ m).

- Les conditions opératoires sont les suivantes :
- Température de l'injecteur : 250 °C
- Température du détecteur : 250 °C
- Programmation du four :
  - > Température initiale : 50 °C (pendant 2 minutes)
  - ➢ Rampe de température : 35 °C/min

- Température finale : 220 °C (pendant 2 minutes)
- Gaz vecteur : hélium
- Pression en tête de colonne : 10 Psi (68,9 KPa)
- Temps d'analyse 9 minutes.

Détermination de la courbe d'étalonnage :

Une série de cinq solutions étalons a été préparée en utilisant l'octane comme étalon interne. Le solvant utilisé est l'éthanol. Les concentrations en paraxylène sont comprises entre 0,01 % et 0,5 %. L'octane est à une concentration massique d'environ 0,005 %.

Le chromatogramme (figure II.4) montre une bonne séparation du paraxylène et de son étalon interne.



Figure II. 4 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse du paraxylène dans la phase aqueuse

Les résultats d'étalonnage et la droite d'étalonnage sont reportés dans le tableau II.2 et à la figure II.5.

 Tableau II. 2 : Rapports des masses paraxylène/octane et rapports des surfaces de pics correspondants des solutions étalons.

Solutions		Moyenne	Nombre	CV(0/)
étalons	IIIParaxylène / IIIOctane	$A_{Paraxylène}$ / $A_{Octane}$	d'analyses	CV (%)
<b>S</b> <sub>1</sub>	0,02036	0,02211	3	0,30
S <sub>2</sub>	0,09622	0,1040	3	0,36
S <sub>3</sub>	0,2183	0,2385	3	0,21
S <sub>4</sub>	0,5000	0,5463	3	0,16
S <sub>5</sub>	0,9509	1,0370	3	0,22



Figure II. 5 : Droite d'étalonnage du paraxylène avec l'octane comme étalon interne

4.3.2. Système eau-palmitate de méthyle

L'analyse du palmitate de méthyle dans l'eau a été effectuée en chromatographie GC-MS en mode Scan.

La colonne utilisée est une colonne capillaire de type Varian DB-35 MS dont les caractéristiques sont les suivantes :  $30m \times 250 \ \mu m \times 0.25 \ \mu m$ .

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250 °C
- Programmation du four :
  - > Température initiale : 130 °C (pendant 1 minute)
  - ➢ Rampe de température : 10 °C/min
  - > Température finale : 200 °C (pendant 3 minutes)
- Gaz vecteur : hélium
- Pression en tête de colonne : 12.1 Psi (83.42 KPa)
- Temps d'analyse 11 minutes.

Détermination de la courbe d'étalonnage :

Une série de cinq solutions étalons a été préparée en utilisant l'hexadécane comme étalon interne. Le solvant utilisé est le dichlorométhane. Les concentrations en palmitate sont comprises entre 0,0001 % et 0,005 %. L'hexadécane est à une concentration massique d'environ 0,003 %. Le chromatogramme de la figure II.6 montre une bonne séparation des constituants.



Figure II. 6 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse du palmitate de méthyle dans la phase

aqueuse

Les résultats analytiques sont reportés du tableau II.3 et à la figure II.7.

**Tableau II. 3 :** Rapports des masses palmitate/hexadécane et rapports des surfaces de pics correspondants des solutions étalons.

Solutions		Moyenne	Nombre	CU(0/)
étalons	IIIPalamiate/ IIIHexadécane	$A_{Palmitate}$ / $A_{Hexadécane}$	d'analyses	CV (%)
S <sub>1</sub>	0,001948	0,007329	3	1,87
S <sub>2</sub>	0,009878	0,02149	3	1,68
S <sub>3</sub>	0,02062	0,04592	3	1,32
$S_4$	0,1009	0,2028	3	0,31



Figure II. 7 : Droite d'étalonnage du palmitate de méthyle avec l'hexadécane comme étalon interne4.3.3. Système eau-oléate de méthyle

L'analyse de l'oléate de méthyle en solution dans l'eau a été réalisée comme précédemment par GC-MS en mode scan, avec la même colonne et dans les conditions analytiques très voisines, seule a été modifiée la programmation du four :

- Programmation du four :

- > Température initiale : 50 °C (pendant 1 minute)
- ➢ Rampe de température : 20 °C/min
- > Température finale : 250 °C (pendant 3 minutes)
- Temps d'analyse 14 minutes.

Détermination de la courbe d'étalonnage :

La courbe d'étalonnage a été déterminée d'une manière analogue à celle du palmitate de méthyle en utilisant l'hexadécane comme étalon interne en solution dans le dichlorométhane. La figure II.8 donne un exemple d'analyse chromatographique.



Figure II. 8 : Exemple de chromatogramme obtenu pour l'analyse de l'oléate de méthyle dans la phase aqueuse

Les résultats analytiques sont indiqués dans le tableau II.4 et la figure II.9.

**Tableau II. 4** : Rapports des masses oléate/hexadécane et rapports des surfaces de pics correspondants des solutions étalons.

Solutions	M m	Moyenne	Nombre	CV(0/)
étalons	IVIOléate/IIIHexadécane	$A_{Oléate}/A_{Hexadécane}$	d'analyses	C V (70)
S1	0,002248	0,000866	3	0,80
S2	0,009838	0,005042	3	1,51
S3	0,02158	0,011030	3	2,00
S4	0,05397	0,03372	3	1,69
S5	0,1015	0,06140	3	2,44



Figure II. 9 : Droite d'étalonnage de l'oléate de méthyle avec l'hexadécane comme étalon interne

## 4.4. Analyse de l'eau contenue dans la phase organique par coulométrie selon la méthode de Karl-Fischer

#### 4.4.1. Principe de la méthode

On réalise la mesure de la solubilité de l'eau dans la phase organique au moyen de la technique dite de Karl-Fischer. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour analyser l'eau à de très faibles concentrations ce qui est le cas ici (de l'ordre d'une centaine de ppm). L'équation bilan de la réaction est la suivante :

 $I_2 + 2H_2O + SO_2 \longrightarrow 2HI + H_2SO_4$  (Réaction II.1)

Cette réaction a lieu en présence d'un solvant tel que le méthanol et d'une base, souvent l'imidazole.

La méthode de Karl-Fischer est la principale méthode d'analyse de l'eau par suite de ses avantages :

- Sa précision et sa justesse
- Sa sélectivité pour l'eau
- Les faibles quantités d'échantillons nécessaires
- La faible durée de l'analyse
- Son domaine de validité de 1 ppm jusqu'à 100% d'eau.

Il existe deux types de titrage par Karl-Fischer : volumétrique ou coulométrique. La première est plutôt adaptée aux titrages de solutions dont la teneur en eau est très importante (jusqu'à 100%), tandis que la seconde est adaptée aux faibles concentrations (<5%).

Dans notre cas, le dosage coulométrique est bien adapté et a été réalisé avec le coulomètre 756 KF de Metrohm (figure II.10).

L'iode intervenant dans la réaction II.1 est généré par oxydation électrochimique de l'ion iodure. La quantification de l'eau est basée sur la loi de Faraday. Après mesure de la quantité de courant nécessaire à l'oxydation des I<sup>-</sup>, le coulomètre délivre la teneur massique en eau de l'échantillon analysé (donnée d'entrée : masse de l'échantillon injectée dans le coulomètre). La détection du point équivalent de la réaction II.1 est réalisée par mesure de la ddp entre deux électrodes de platine parcourues par un courant de très faible intensité (quelques  $\mu$ A).



Figure II. 10 : Appareil de mesure Karl-Fischer.

#### 4.4.1.1. Protocole expérimental

La phase organique contenue dans la cellule d'équilibre est prélevée dans un vial contenant environ 2 g d'éthanol, solvant dans lequel l'eau et la phase organique sont solubles. L'éthanol utilisé doit bien sûr contenir le moins d'eau possible afin de minimiser l'erreur sur la détermination de la concentration en eau de l'échantillon. Pour cela, on utilise de l'éthanol absolu qui a été au préalable séché grâce à du tamis moléculaire. On effectue le titrage de l'eau initialement contenue dans l'éthanol absolu (teneur de l'ordre de 10 à 20 ppm) avant chaque série d'analyses. Ensuite, connaissant la teneur en eau de l'éthanol, la masse d'éthanol ajoutée dans le vial avant l'échantillonnage et la teneur en eau du mélange eau-éthanol, on peut calculer la teneur en eau de l'échantillon d'après la relation (II-1) :

$$t_{eau} = \frac{\left(m_{totale} \times t_{eau}(totale)\right) - \left(m_{\acute{e}thanol} \times t_{eau}(\acute{e}thanol)\right)}{m_{phase organique}}$$
 II-1

Avec :

 $t_{eau}\colon$  teneur en eau dans la phase organique

m<sub>totale</sub>: masses d'éthanol et de phase organique introduites dans le flacon

 $m_{\acute{e}thanol}$ : masse d'éthanol anhydre introduite dans le flacon

m<sub>phase organique</sub>: masse de phase organique introduite dans le flacon

t<sub>eau (totale)</sub>: teneur en eau détectée dans l'échantillon analysé (éthanol + phase organique) (ppm)

t<sub>eau (éthanol)</sub>: teneur en eau détectée lors de l'analyse de l'éthanol anhydre seul (ppm)

#### 4.5. Composition des phases en équilibre pour les systèmes binaires eau-solvant

Les tableaux II.5 II.6 et II.7 donnent les solubilités mutuelles dans les deux phases pour les trois binaires eau-solvants.

 $X_1$  et  $X_2$  représentent les fractions molaires respectives de l'eau dans la phase organique et du paraxylène, du palmitate de méthyle et de l'oléate de méthyle dans la phase aqueuse.

Tableau II. 5 : Solubilité mutuelle du système binaire eau (1) / paraxylène (2) exprimée en fraction molaire

Température (K)	X <sub>1</sub> dans la phase organique		X <sub>2</sub> dans la phase aqueuse	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
303,15	3,01 x10 <sup>-3</sup>	0,30	3,28 x10 <sup>-5</sup>	1,66
323,15	4,68 x10 <sup>-3</sup>	0,37	3,87 x10 <sup>-5</sup>	1,95
343,15	7,30 x10 <sup>-3</sup>	2,19	5,07 x10 <sup>-5</sup>	1,63

**Tableau II. 6 :** Solubilité mutuelle du système binaire eau (1) / palmitate de méthyle (2) exprimée en fraction molaire

Température (K)	X <sub>1</sub> dans la phase organique		X <sub>2</sub> dans la phase aqueuse	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
308,15	3,64 x10 <sup>-2</sup>	1,15	9,42 x10 <sup>-7</sup>	1,27
323,15	3,93 x10 <sup>-2</sup>	1,14	1,34 x10 <sup>-6</sup>	1,99
343,15	4,58 x10 <sup>-2</sup>	2,71	2,18 x10 <sup>-6</sup>	1,77

**Tableau II. 7 :** Solubilité mutuelle du système binaire eau (1) / oléate de méthyle (2) exprimée en fraction molaire

Température (K)	X <sub>1</sub> dans la phase organique		X <sub>2</sub> dans la phase aqueuse	
	Moyenne	CV (%)	Moyenne	CV (%)
303,15	2,75 x10 <sup>-2</sup>	0,40	1,22 x10 <sup>-7</sup>	1,45
323,15	3,26 x10 <sup>-2</sup>	0,75	3,31 x10 <sup>-7</sup>	1,17
343,15	4,60 x10 <sup>-2</sup>	1,78	8,34 x10 <sup>-7</sup>	1,25

Les figures II.11, II.12 et II.13 illustrent le comportement du paraxylène, du palmitate de méthyle et de l'oléate de méthyle en phase aqueuse et de l'eau dans la phase organique en fonction de la température.

Nous remarquons (figure II.11) que la fraction molaire de l'eau dans le paraxylène augmente avec la température de  $3.01 \times 10^{-3}$  à  $7.30 \times 10^{-3}$ . Le même comportement a été observé pour le paraxylène dans la phase aqueuse : sa fraction molaire augmente de  $3.28 \times 10^{-5}$  à  $5.07 \times 10^{-5}$  lorsque la température passe de 303.15K à 343.15K.



Figure II. 11 : Variation de la solubilité mutuelle du système binaire eau (1) / paraxylène (2) en fonction de la température

Dans le cas du système eau-palmitate de méthyle (figure II.12), la solubilité de l'eau dans ce dernier est environ dix fois plus élevée que dans le cas du paraxylène. De même la solubilité du palmitate de méthyle dans l'eau est environ dix fois plus faible que celle du paraxylène.



Figure II. 12 : Variation de la solubilité mutuelle du système binaire eau (1) /palmitate de méthyle (2) en fonction de la température

On peut remarquer (figure II.13) que la solubilité de l'eau dans l'oléate de méthyle est voisine de celle de l'eau dans le palmitate de méthyle. Par contre, la solubilité de l'oléate de méthyle dans l'eau est nettement plus faible (d'un facteur 10 environ).



Figure II. 13 : Variation de la solubilité mutuelle du système binaire eau (1) /oléate de méthyle (2) en fonction de la température

### 4.6. Comparaison des solubilités réciproques du système eau-paraxylène avec les données bibliographiques

Plusieurs études ont déjà été consacrées à la détermination des solubilités réciproques dans des systèmes eau-hydrocarbures. Une bonne connaissance de ce paramètre physico-chimique est précieuse dans de nombreux domaines (exploitation et industrie pétrolière et gazière, environnement, géologie et écologie).

La figure II.14 permet de comparer nos résultats expérimentaux relatifs au système eauparaxylène aux données bibliographiques.



**Figure II. 14 :** Solubilité mutuelle du système paraxylène/eau en fonction de la température : ●, ce travail; Δ, Jou et Mather (Jou and Mather, 2003); ▲, Hoegfeldt et Bolander (Hoegfeldt and Bolander, 1964); □, Polak et Lu (Polak and Lu, 1973); X, Kirchnerova et Cave (Kirchnerova and Cave, 1976); ○, Chen et Wagner (Chen and Wagner, 1994); ■, Bohon et Claussen (Bohon and Claussen, 1951); ▼, Sanemasa et al. (Sanemasa et al., 1982); ◊, Pryor et Jentoft (Pryor and Jentoft, 1961).

L'écart relatif  $\frac{\Delta X_i}{X_i}$  (%) est calculé d'après la relation suivante :

$$\frac{\Delta X_i}{X_i} (\%) = 100 \times \frac{X_{i \exp} - X_{i \, lit}}{X_{i \exp}}$$
 II-2

Avec  $X_{i \exp}$  : Fraction molaire expérimentale

 $X_{i \, lit}$  : Fraction molaire donnée par la littérature

La solubilité expérimentale en phase aqueuse du paraxylène déterminée à 303,15 K est en bon accord avec les valeurs de Jou et Mather (Jou and Mather, 2003) et celles de Bohon et Claussen (Bohon and Claussen, 1951) mais de 15 % plus élevée que les données de Chen et Wagner (Chen and Wagner, 1994) et celles de Sanemasa et al. (Sanemasa et al., 1982). En revanche, nos mesures expérimentales à 323,15 K et 343,15 K sont en bon accord avec celles réalisées par Chen et Wagner (Chen et al., 1994). Nos résultats sont plus faibles que ceux de Jou et Mather (Jou et al., 2003) et Pryor and Jentoft (Pryor and Jentoft, 1961).

Trois données ont été publiées sur la solubilité de l'eau dans le paraxylène à 298,15 K (Hoegfeldt and Bolander, 1964 ; Kirchnerova and Cave, 1976 ; Polak and Lu, 1973) et deux autres mesures à des températures plus élevées (Chen et al., 1994). Comme le montre la figure II.14, nos mesures de solubilité sont en bon accord avec celles de Chen and Wagner (Chen et al., 1994) à 303,15 K et à 323,15 K mais 16% plus élevées à 343,15 K que celles de Jou et Mather (Jou et al., 2003).

Dans le tableau II.8, nous avons reporté nos résultats de solubilité de l'eau dans le paraxylène et celle de la littérature à 298,15K exprimées en fractions molaires.

	Fraction molaire (X <sub>eau</sub> )	$\frac{\Delta X}{X}$ (%)
Valeurs expérimentales	2,62 x10 <sup>-3</sup>	-
Hoegfeldt E. et al (Hoegfeldt et al., 1964)	2,65 x10 <sup>-3</sup>	-1,30
Polak J.et al (Polak et al., 1973)	2,60 x10 <sup>-3</sup>	0,95
Kirchnerova J. et al (Kirchnerova et al., 1976)	2,70 x10 <sup>-3</sup>	-2,87

Tableau II. 8 : Solubilité de l'eau dans le paraxylène à 298,15 K et comparaison avec la littérature

Nos mesures de solubilité de l'eau dans le paraxylène sont en bonne concordance avec la littérature. Des écarts de -1.30%, 0.95%, et -2.87% ont été observés avec les données de Hoegfeldt E. et al (Hoegfeldt et al., 1964) de Polak et al (Polak et al., 1973) et de Kirchnerova J. et al (Kirchnerova et al., 1976) respectivement qui ont utilisé la technique de Karl Fisher pour l'analyse de l'eau dans le paraxylène.

Les résultats obtenus sur le système eau-paraxylène permettent ainsi de valider le protocole expérimental d'étude des équilibres liquide-liquide et des techniques analytiques associées. Ces mêmes procédures seront utilisées pour l'étude des composés modèle des goudrons.

Il n'existe aucune donnée dans la littérature pour les systèmes eau-palmitate de méthyle et eau-oléate de méthyle. Ces données sont originales.

### Chapitre 3 :

# Etude expérimentale des équilibres liquide-liquide des systèmes eausolvant de lavage-composé(s) modèle des goudrons

#### 1. INTRODUCTION

L'étude bibliographique nous a permis d'identifier la nature des constituants des goudrons formés lors de la pyrolyse de la biomasse et les solvants les plus utilisés dans les procédés de lavage pour leur élimination.

Afin de représenter les différentes classes des nombreux composés constituant les goudrons, en concertation avec GdF-Suez, nous avons retenu deux représentants des goudrons légers (benzène, toluène) trois représentants des goudrons lourds (naphtalène, phénanthrène et anthracène) et trois aromatiques avec hétéroatome (phénol, pyridine, thiophène).

La teneur des goudrons dans le solvant de lavage des procédés étant généralement comprise entre 0,5% et 5% exprimée en pourcentage massique, à l'exception de quelques composés dont les solubilités en phase organique sont faibles nous avons étudié chacun des composés retenus à trois concentrations différentes : 0,5% 2% et 5% (concentrations initiales en phase organique avant la mise en équilibre avec la phase aqueuse). Les équilibres liquide-liquide ainsi définis (eau-solvant de lavage-composé modèle) ont été étudiés à trois températures : 30°C ou 35°C, 50°C et 70°C.

Compte tenu du nombre de solutés, de solvants et de températures à étudier, l'étude expérimentale des équilibres liquide-liquide est très lourde. Afin de limiter les travaux expérimentaux, il a été convenu d'étudier simultanément plusieurs solutés classés selon les groupes suivants :

- Groupe 1 : Benzène, toluène et phénol.
- Groupe 2 : Thiophène et pyridine.
- Groupe 3 : Naphtalène.
- Groupe 4 : Phénanthrène.
- Groupe 5 : Anthracène.

Ce groupement a été effectué pour deux des solvants : le paraxylène et le palmitate de méthyle, alors que chaque composé modèle a été étudié seul dans le cas de l'oléate de méthyle.

Le tableau III.1 résume le plan d'expérience qui en résulte.

#### Tableau III. 1 : Plan d'expérience du travail effectué

-Solvants étudiés :			
×	Paraxylène (Solvant d'origine fossile de référence)		
$\succ$	Méthyl-palmitate (Constituant majoritaire du biodiesel issu de l'huile de palme)		
≻	Méthyl-oléate (Constituant majoritaire du biodiesel provenant du colza)		
-Goudrons « modèles » choisis :			
$\checkmark$	Benzène, toluène et phénol (Légers)		
≻	Pyridine et thiophène (goudrons avec hétéroatomes)		
$\succ$	Naphtalène, phénanthrène et anthracène (goudrons lourds)		
-Concentrations étudiées (à l'exception de l'anthracène suite à sa faible solubilité dans la phase			
organique) :			
$\checkmark$	0,5% massique		
$\succ$	2% massique		
$\succ$	5% massique		
-Températures étudiées :			
$\succ$	30°C/35°C		
$\succ$	50°C		
$\succ$	70°C		

## 2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSES MODELES DE GOUDRONS ET DES SOLVANTS DE LAVAGE

#### 2.1. Composés modèles de goudrons

Les principales données physico-chimiques des différents composés modèles retenus pour l'étude (benzène, toluène, phénol, thiophène, pyridine, naphtalène, phénanthrène et anthracène) sont les températures de fusion et d'ébullition le volume molaire, la densité, la solubilité à 25°C, la pression de vapeur et le Kow.

Nom : Benzène
Formule Moléculaire : C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<i>CAS</i> : <b>71-43-2</b>
<i>Temp. de fusion :</i> <b>5,49°C</b>
<i>Temp. d'ébullition :</i> <b>80,09°C</b>
<i>Volume Molaire</i> : <b>89,1</b> cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<i>Densité</i> : 0,8765 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<i>Solubilité à 25°C</i> : <b>1850 mg/L</b> (Gross, 1931)
Pression de vapeur à 25°C : 92 kPa (Shiu, 2000)
<i>Kow</i> : <b>2,13</b> (Fujita, 1964)

	1
CH2	Nom : Toluène
	Formule Moléculaire : C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
	<i>CAS</i> : <b>108-88-3</b>
	<i>Temp. de fusion : -94,95</i> °C
	Temp. d'ébullition : 110,63 °C
	Volume Molaire : $106.3 \text{ cm}^3 \text{.mol}^{-1}$
	Densité : 0.8669 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
	Solubilité à 25°C · <b>538 mg/L</b> (McAuliffe 1963)
	Pression de vaneur à $20^{\circ}C \cdot 3090$ Pa (Mokhel 1998)
	<i>Kow</i> · <b>2 69</b> (Fujita 1964)
	Nom · Phénol
UH UH	Formule Moléculaire : C.H.O
	$CAS \cdot 108 \text{ 05 } 2$
	$\frac{100-5-2}{7}$
	Temp. de jusion : 40,5 C
	$\frac{1000}{1000} = 103.4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
	1000000000000000000000000000000000000
	$\frac{Densite : 1,07 \text{ g.cm}}{2000} = 2000$
	Solubilite $a_{25}$ C : 83 g/L (Jaoui, 2002)
	<i>Pression de vapeur a 20°C</i> : <b>47 Pa</b> (Dean, 1985)
×	<i>Kow</i> : <b>1,46</b> (Fujita, 1964)
Г	
	Nom : Thiophène
	Formule Moléculaire : C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
	CAS : 110-02-1
	<i>Temp. de fusion : -38</i> °C
	<i>Temp. d'ébullition :</i> <b>84</b> °C
	Volume Molaire : 88,10cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
	<i>Densité :</i> <b>1,06 g.cm<sup>-3</sup> à 20°</b> C
	<i>Solubilité à 25°C</i> : <b>3015 mg/L</b> (Price, 1976)
	<i>Pression de vapeur à 20.1°C</i> : <b>7998</b> (Stull, 1947)
	<i>Kow</i> : <b>1,81</b> (Iwasa, 1965)
	Nom : Pyridine
	<i>Formule Moléculaire</i> : C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N
	CAS : 110-86-1
N N	<i>Temp. de fusion : -41,6 °C</i>
	<i>Temp. d'ébullition :</i> <b>115,2 °C</b>
	Volume Molaire : 80.6 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
	Densité : $0.99 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C
	Solubilité : miscible à l'eau (Yaws 1994)
	Pression de vapeur à $25^{\circ}C \cdot 2520$ Pa (Stull 1947)
	$V_{\text{out}} = 0.65 \text{ (Image 1065)}$
	NOW : <b>U,03</b> (Iwasa, 1963)

Nom : Naphtalène
Formule Moléculaire : C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
CAS : 91-20-3
<i>Temp. de fusion :</i> <b>80,26</b> °C
<i>Temp. d'ébullition : </i> <b>217,9</b> °C
Volume Molaire : 133 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
<i>Densité</i> : <b>1.025 g.cm</b> <sup>-3</sup> à 20°C
<i>Solubilité à <math>25^{\circ}C</math> : </i> <b>31,7 mg.L</b> <sup>-1</sup> (Mackay, 1977)
Pression de vapeur à 25°C : 10,64 Pa (Macknick, 1979)
<i>Kow</i> : <b>3,37</b> (Fujita, 1964)





#### 3. PREPARATION DES CELLULES D'EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

Le (ou les) soluté(s) sont préalablement dissous dans le solvant d'extraction étudié à des concentrations connues variant entre 0,5% et 5%.

Comme dans le cas des études des systèmes binaires eau/solvant de lavage, la phase aqueuse (environ 120 ml) est introduite en premier dans les cellules d'équilibre liquide-liquide, en évitant toute contamination de la ligne d'échantillonnage de la phase organique. La phase organique contenant le soluté est introduite en dernier en limitant au maximum l'espace de tête de la cellule (volume introduit : environ 120 ml). Le mélange est ensuite agité pendant 8 h et laissé au repos pendant 8 h.

Les trois cellules d'équilibre placées en série avec le bain thermostaté contiennent différentes teneurs initiales de solutés dans la phase organique.

#### 4. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSE DE LA PHASE ORGANIQUE

#### 4.1. Echantillonnage de la phase organique

Dans le cas du naphtalène, phénanthrène et anthracène (ces composés sont quasiment insolubles dans l'eau), nous pouvons admettre que leur teneur dans la phase organique ne va pas changer après l'équilibre liquide-liquide.

Pour les autres solutés, il est nécessaire d'analyser la phase organique à l'équilibre. Dans ce but, un volume d'environ 2 ml de phase organique est prélevé dans un vial contenant l'étalon interne dans une masse connue d'éthanol.

#### 4.2. Analyse de la phase organique

La phase organique étant celle pour laquelle les composés étudiés (benzène, toluène, phénol, thiophène et pyridine) ont le plus d'affinité, leur concentration est toujours élevée. En conséquence, nous avons utilisé l'injecteur split/splitless en mode split afin d'éviter de saturer la colonne.

La colonne capillaire utilisée est de type Rtx-35 amine (L : 30 m ; D.I. : 0,325 mm ; épaisseur du film : 1,0  $\mu$ m).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250 °C
- Température du détecteur : 220 °C
- Programmation du four :
  - > Température initiale : 40 °C (pendant 2 minutes)
  - Rampe de température : 35 °C/min
  - Température finale : 220 °C (pendant 2 minutes)
- Gaz vecteur : hélium
- Pression en tête de colonne : 32.5 kPa
- Ouverture de la vanne de split au bout de 2 minutes.

Ces conditions opératoires sont utilisées pour tous les solutés sauf les polyaromatiques.

#### 4.3. Etablissement des droites d'étalonnage

Une série de cinq solutions étalons  $(S_1...S_5)$  a été préparée avec l'octane comme étalon interne. Le solvant utilisé est l'éthanol car tous les composés y sont solubles.

L'étalonnage est préparé de manière à couvrir le domaine de concentration massique déjà choisi pour chaque composé (0,5% 2% et 5% massique). Nous avons donc réalisé des solutions étalons couvrant le domaine 0,3% jusqu'à 6% massique pour le toluène, thiophène et le benzène dans la phase organique et de 0,05% jusqu'à 2% pour le phénol et la pyridine dans la phase organique. En effet, le phénol et la pyridine sont plus solubles dans la phase aqueuse ce qui va diminuer leur teneur dans la phase organique.

Les droites d'étalonnage du benzène, toluène, phénol, thiophène et pyridine dans la phase organique (paraxylène, palmitate de méthyle et oléate de méthyle) sont données dans l'annexe 1.

#### 5. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSE DE LA PHASE AQUEUSE

Dans le cas du benzène, toluène, phénol, thiophène et pyridine l'échantillonnage a été effectué par soutirage direct d'une masse donnée de phase aqueuse après avoir introduit dans le vial de prélèvement une masse connue d'étalon interne en solution dans l'éthanol. On procède ensuite à l'analyse CPG-FID.

- Conditions opératoires de l'analyse CPG-FID :

La phase aqueuse est celle pour laquelle les composés ont le moins d'affinité. Ils y seront donc présents en faible quantité. On utilise donc l'injecteur split/splitless en mode splitless afin de ne pas perdre de produit et de sensibilité.

Les conditions opératoires pour les solutés (benzène, toluène, phénol, thiophène et pyridine) sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250 °C
- Température du détecteur : 220 °C
- Programmation du four :
  - > Température initiale : 40 °C (pendant 2 minutes)
- ➢ Rampe de température : 35 °C/min
- > Température finale : 220 °C (pendant 2 minutes)
- Gaz vecteur : hélium
- Pression en tête de colonne : 32.5 kPa

Les droites d'étalonnage du benzène, toluène, phénol, thiophène, pyridine, naphtalène, phénanthrène et anthracène dans la phase aqueuse pour les trois solvants (paraxylène, palmitate de méthyle et oléate de méthyle) sont données dans l'annexe 1.

Dans le cas du naphtalène, phénanthrène et anthracène vu leur faible solubilité en phase aqueuse, une méthode d'extraction liquide-liquide a été adoptée. Cette extraction du soluté par un solvant organique permet une préconcentration. Elle est de plus nécessaire car elle évite l'injection d'une phase aqueuse dans le GC-MS qui conduirait à des difficultés analytiques. Dans ce but une masse d'environ 2 grammes de dichlorométhane contenant l'étalon interne (hexadécane) est introduite dans un vial auquel on ajoute environ 8 grammes de phase aqueuse à analyser. On agite énergétiquement le mélange afin d'extraire la totalité du soluté de la phase aqueuse vers le solvant d'extraction contenant l'étalon interne (figure III.1).



Figure III. 1: Extraction du naphtalène par le dichlorométhane

Pour s'assurer que la totalité du soluté a été extrait de la phase aqueuse, une analyse de contrôle a été systématiquement effectuée. Elle consiste à récupérer la phase organique (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, soluté et hexadécane) pour analyse par GC-MS, puis à introduire du dichlorométhane dans la même phase aqueuse pour une deuxième extraction. Après agitation du mélange on analyse la solution de dichlorométhane. Pour toutes nos analyses, nous avons constaté que la deuxième extraction est exempte de soluté et d'étalon interne.

- Condition opératoire de l'analyse GC-MS :

Pour la quantification du naphtalène, il a été nécessaire d'utiliser la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) en mode **Scan** qui est 100 fois plus sensible que le GC-FID. En revanche, le phénanthrène et l'anthracène ont été analysés par (GC-MS) mode **Sim** qui est lui-même 100 fois plus sensible que le mode **Scan**.

Les conditions opératoires pour les trois solutés (naphtalène, phénanthrène et anthracène) dans le paraxylène, dans le palmitate de méthyle et dans l'oléate de méthyle sont les suivantes :

- Température de l'injecteur : 250 °C
- Programmation du four :
  - > Température initiale : 130 °C (pendant 1 minute)
  - ► Rampe de température : 10 °C/min
  - > Température finale : 200 °C (pendant 3 minutes)
- Gaz vecteur : hélium
- Pression en tête de colonne : 3,9 Psi (26,89 KPa)
- Temps d'analyse 11 minutes.

La colonne utilisée est une colonne capillaire de type Varian DB-35 MS dont les caractéristiques sont les suivantes :  $30 \text{ m x } 250 \text{ \mu m x } 0,25 \text{ \mu m}.$ 

Les droites d'étalonnage pour les trois solutés sont données dans l'annexe 1.

# 6. Conduite des analyses et calcul des concentrations dans chacune des phases

Les équilibres liquide-liquide des différents systèmes ont été étudiés à trois températures (30°C ou 35°C, 50°C et 70°C) et à trois compositions différentes en composé modèle.

Afin d'assurer la validité des résultats chacune des deux phases à l'équilibre fait l'objet de trois prélèvements sur lesquels on réalise trois à cinq analyses de manière à obtenir un CV n'excédant pas 3%.

Préalablement à toute étude d'équilibre liquide-liquide on détermine la droite d'étalonnage du (ou des) soluté(s) par la méthode de l'étalon interne :

$$\frac{S_i}{S_e} = a_i \frac{m_i}{m_e} \tag{III-1}$$

a = Pente de la droite qui représente la sensibilité du détecteur pour le composé analysé.

- $m_i = Masse \ du \ composé \ analysé$
- m<sub>e</sub> = Masse de l'étalon interne
- $S_i$  = Surface issue du chromatogramme correspondant au composé analysé

 $S_e$  = Surface issue du chromatogramme correspondant à l'étalon interne

Connaissant la masse d'étalon interne ajoutée lors du prélèvement de l'une des phases et les surfaces S<sub>i</sub> et S<sub>e</sub>, on en déduit la concentration en analyte dans la phase prélevée.

$$X_i = n_i / n_T$$
 (III-2)

- $X_i$  : Fraction molaire de l'analyte i
- $n_i$  : Nombre de mole correspondant à l'analyte i
- n<sub>T</sub> : Nombre de mole total de l'échantillon prélevé.

Nous donnons en annexe 2 un exemple de calcul.

# 7. ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE : EAU/PARAXYLENE/COMPOSES MODELES DES GOUDRONS

### 7.1. Cas du groupe 1 (benzène toluène et phénol)

Vérification de la validité de l'étude groupée des trois composés :

Avant d'entreprendre dans le détail l'étude expérimentale des équilibres liquide-liquide du groupe 1, nous avons vérifié pour une température d'équilibre (30°C), que la composition dans la phase aqueuse pour chacun des composés du groupe est indépendante de la présence des autres composés du groupe.

Dans ce but, nous avons étudié les équilibres liquide-liquide à 30°C du benzène, toluène et phénol dissous simultanément dans le paraxylène (tableau III.2) puis les équilibres pour chacun des solutés dissous indépendamment dans le paraxylène (tableau III.3).

Aux incertitudes de mesure près, les concentrations en phase aqueuse des solutés sont égales dans les deux cas d'étude à l'exception des résultats relatifs au phénol et uniquement pour la concentration en phase organique la plus élevée (5% en phénol dans le paraxylène).

Tableau III. 2 : Composition de la phase aqueuse à 30°C en équilibre avec le paraxylène contenant les tro	is
solutés (benzène, toluène, phénol)	

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction molaire (X <sub>i</sub> )					
		Benzène	Toluène	Phénol			
	1	4,58 x10 <sup>-5</sup>	7,65 x10 <sup>-6</sup>	2,67 x10 <sup>-3</sup>			
5%	2	4,40 x10 <sup>-5</sup>	7,56 x10 <sup>-6</sup>	2,72 x10 <sup>-3</sup>			
	3	4,58 x10 <sup>-5</sup>	7,59 x10 <sup>-6</sup>	2,70 x10 <sup>-3</sup>			
	$\overline{X}_i$	4,52 x10 <sup>-5</sup>	7,60 x10 <sup>-6</sup>	2,70 x10 <sup>-3</sup>			
	CV(%)	2,33	0,62	0,98			
	1	1,59 x10 <sup>-5</sup>	2,92 x10 <sup>-6</sup>	1,48 x10 <sup>-3</sup>			
	2	1,58 x10 <sup>-5</sup>	2,94 x10 <sup>-6</sup>	1,46 x10 <sup>-3</sup>			
2%	3	1,59 x10 <sup>-5</sup>	2,97 x10 <sup>-6</sup>	1,48 x10 <sup>-3</sup>			
	$\overline{X}_i$	1,59 x10 <sup>-5</sup>	2,97 x10 <sup>-6</sup>	1,47 x10 <sup>-3</sup>			
	CV(%)	0,38	0,73	0,57			
	1	3,95 x10 <sup>-6</sup>	8,16 x10 <sup>-7</sup>	3,35 x10 <sup>-4</sup>			
	2	3,99 x10 <sup>-6</sup>	8,11 x10 <sup>-7</sup>	3,33 x10 <sup>-4</sup>			
0,5%	3	4,00 x10 <sup>-6</sup>	8,21 x10 <sup>-7</sup>	3,36 x10 <sup>-4</sup>			
	$\overline{X}_i$	3,98 x10 <sup>-6</sup>	8,16 x10 <sup>-7</sup>	3,34 x10 <sup>-4</sup>			
	CV(%)	0,61	0,62	0,28			

Avec: 
$$\overline{X_i} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

$$S = \left[\frac{\sum \left(X_i - \overline{X_i}\right)^2}{n - 1}\right]^{\frac{1}{2}}$$
$$CV(\%) = 100\frac{S}{\overline{X_i}}$$

Tableau III. 3 : Composition de la phase aqueuse à 30°C en équilibre avec le paraxylène contenant un s	eul des
trois solutés	

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction molaire (X <sub>i</sub> )					
		Benzène	Toluène	Phénol			
	1	4,54 x10 <sup>-5</sup>	7,43 x10 <sup>-6</sup>	3,16 x10 <sup>-3</sup>			
50/	2	4,39 x10 <sup>-5</sup>	7,50 x10 <sup>-6</sup>	3,15 x10 <sup>-3</sup>			
3%	3	4,54 x10 <sup>-5</sup>	7,48 x10 <sup>-6</sup>	3,07 x10 <sup>-3</sup>			
	$\overline{X}_i$	4,49 x10 <sup>-5</sup>	7,47 x10 <sup>-6</sup>	3,13 x10 <sup>-3</sup>			
	CV(%)	1,99	0,46	1,66			
	1	1,60 x10 <sup>-5</sup>	2,91 x10 <sup>-6</sup>	1,46 x10 <sup>-3</sup>			
	2	1,59 x10 <sup>-5</sup>	2,96 x10 <sup>-6</sup>	1,46 x10 <sup>-3</sup>			
2%	3	1,68 x10 <sup>-5</sup>	2,95 x10 <sup>-6</sup>	1,32 x10 <sup>-3</sup>			
	$\overline{X}_i$	1,62 x10 <sup>-5</sup>	2,94 x10 <sup>-6</sup>	1,46 x10 <sup>-3</sup>			
	CV(%)	2,94	0,96	0,10			
	1	4,04 x10 <sup>-6</sup>	8,20 x10 <sup>-7</sup>	3,36 x10 <sup>-4</sup>			
	2	3,83 x10 <sup>-6</sup>	8,13 x10 <sup>-7</sup>	3,33 x10 <sup>-4</sup>			
0,5%	3	4,00 x10 <sup>-6</sup>	8,46 x10 <sup>-7</sup>	3,36 x10 <sup>-4</sup>			
	$\overline{X}_i$	3,96 x10 <sup>-6</sup>	8,26 x10 <sup>-7</sup>	3,35 x10 <sup>-4</sup>			
	CV(%)	2,88	2,10	0,54			

Au vu de ces résultats les trois solutés du groupe 1 ont été étudiés simultanément en solution dans le paraxylène à l'exception du phénol en solution à 5% dans le paraxylène qui a été

étudié seul. Les résultats ainsi obtenus pour les trois concentrations massiques initiales en soluté en solution dans le paraxylène et pour les trois températures sont indiqués dans le tableau III.4. On observe une concentration en phénol dans la phase aqueuse bien plus élevée que celle du benzène et du toluène (entre  $10^2$  et  $10^3$  fois plus). Ce résultat est évidemment normal compte tenu de l'affinité du phénol pour l'eau.

	Phase organique (Paraxylène)								
Température	Concentration	Benz	ène	Tolu	ène	Phé	nol		
(K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)		
	5	7,01 x10 <sup>-2</sup>	0,17	5,97 x10 <sup>-2</sup>	0,20	3,85 x10 <sup>-2</sup>	1,95		
303,15	2	2,75 x10 <sup>-2</sup>	0,43	2,37 x10 <sup>-2</sup>	0,77	1,47 x10 <sup>-2</sup>	2,08		
	0,5	7,15 x10 <sup>-3</sup>	2,38	6,47 x10 <sup>-3</sup>	2,22	3,18 x10 <sup>-3</sup>	0,22		
	5	6,43 x10 <sup>-2</sup>	0,14	5,69 x10 <sup>-2</sup>	0,34	3,77 x10 <sup>-2</sup>	0,66		
323,15	2	2,77 x10 <sup>-2</sup>	0,34	2,38 x10 <sup>-2</sup>	0,57	1,51 x10 <sup>-2</sup>	0,73		
	0,5	7,09 x10 <sup>-3</sup>	1,32	6,41 x10 <sup>-3</sup>	1,30	3,69 x10 <sup>-3</sup>	0,32		
	5	6,15 x10 <sup>-2</sup>	0,25	5,61 x10 <sup>-2</sup>	0,60	3,71 x10 <sup>-2</sup>	1,26		
343,15	2	2,76 x10 <sup>-2</sup>	0,42	2,39 x10 <sup>-2</sup>	1,02	1,52 x10 <sup>-2</sup>	0,28		
	0,5	7,00 x10 <sup>-3</sup>	0,16	6,36 x10 <sup>-3</sup>	0,36	3,78 x10 <sup>-3</sup>	0,18		
		Pha	se aqueuse	<b>)</b>					
Température	Concentration	Benz	ène	Tolu	ène	Phénol			
(K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)		
	5	4,49 x10 <sup>-5</sup>	1,99	7,47 x10 <sup>-6</sup>	0,46	3,13 x10 <sup>-3</sup>	1,66		
303,15	2	1,62 x10 <sup>-5</sup>	2,94	2,94 x10 <sup>-6</sup>	0,96	1,46 x10 <sup>-3</sup>	0,10		
	0,5	3,96 x10 <sup>-6</sup>	2,88	8,26 x10 <sup>-7</sup>	2,10	3,35 x10 <sup>-4</sup>	0,54		
	5	4,93 x10 <sup>-5</sup>	0,67	9,18 x10 <sup>-6</sup>	1,90	$2,56  ext{ x10}^{-3}$	0,76		
323,15	2	2,03 x10 <sup>-5</sup>	4,30	3,85 x10 <sup>-6</sup>	4,18	1,22 x10 <sup>-3</sup>	2,08		
	0,5	4,57 x10 <sup>-6</sup>	4,24	1,04 x10 <sup>-6</sup>	0,75	3,34 x10 <sup>-4</sup>	2,23		
	5	5,59 x10 <sup>-5</sup>	0,79	1,15 x10 <sup>-5</sup>	1,05	2,23 x10 <sup>-3</sup>	1,16		
343,15	2	2,41 x10 <sup>-5</sup>	2,44	4,66 x10 <sup>-6</sup>	2,14	1,12 x10 <sup>-3</sup>	1,09		
	0,5	$5,65 \times 10^{-6}$	0,42	1,22 x10 <sup>-6</sup>	2,00	2,82 x10 <sup>-4</sup>	1,41		

**Tableau III. 4** : Fractions molaires du benzène toluène et phénol dans les deux phases à 303,15K 323,15K et 343,15K (solvant : paraxylène)

## 7.2. Cas du groupe 2 (thiophène pyridine)

Vérification de la validité de l'étude groupée des deux composés :

Comme pour le premier groupe et avant de commencer les études des équilibres liquideliquide du groupe 2 (thiophène et pyridine), nous avons vérifié pour une température d'équilibre (30°C), que la composition dans la phase aqueuse en équilibre pour chacun des composés du groupe est indépendante de la présence des autres composés du groupe.

Dans ce but, nous avons étudié les équilibres liquide-liquide à 30°C du thiophène et de la pyridine dissous simultanément dans le paraxylène (tableau III.5) puis les équilibres pour chacun des solutés dissous indépendamment dans le paraxylène (tableau III.6).

Aux incertitudes de mesure près, les concentrations en phase aqueuse sont identiques dans les deux cas.

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction molaire (X <sub>i</sub> )	
		Thiophène	Pyridine
	1	5,03 x10 <sup>-5</sup>	4,09 x10 <sup>-3</sup>
5%	2	5,07 x10 <sup>-5</sup>	4,07 x10 <sup>-3</sup>
	3	4,95 x10 <sup>-5</sup>	4,13 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	5,02 x10 <sup>-5</sup>	4,09 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	1,23	0,73
	1	1,95 x10 <sup>-5</sup>	1,71 x10 <sup>-3</sup>
	2	1,89 x10 <sup>-5</sup>	1,68 x10 <sup>-3</sup>
2%	3	1,90 x10 <sup>-5</sup>	1,70 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	1,92 x10 <sup>-5</sup>	1,70 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	1,74	0,62
	1	4,90 x10 <sup>-6</sup>	4,89 x10 <sup>-4</sup>
	2	5,22 x10 <sup>-6</sup>	5,13 x10 <sup>-4</sup>
0,5%	3	4,91 x10 <sup>-6</sup>	4,90 x10 <sup>-4</sup>
	$\overline{X}_i$	5,01 x10 <sup>-6</sup>	4,98 x10 <sup>-4</sup>
	CV(%)	3,61	2,76

**Tableau III. 5 :** Composition de la phase aqueuse à 30°C en équilibre avec le paraxylène contenant les deux solutés (thiophène et pyridine)

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction molaire (X <sub>i</sub> )	
		Thiophène	Pyridine
	1	5,00 x10 <sup>-5</sup>	4,12 x10 <sup>-3</sup>
5%	2	5,06 x10 <sup>-5</sup>	4,05 x10 <sup>-3</sup>
	3	5,02 x10 <sup>-5</sup>	4,08 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	5,03 x10 <sup>-5</sup>	4,08 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	0,61	0,86
	1	1,93 x10 <sup>-5</sup>	1,73 x10 <sup>-3</sup>
	2	1,88 x10 <sup>-5</sup>	1,67 x10 <sup>-3</sup>
2%	3	1,92 x10 <sup>-5</sup>	1,70 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	1,91 x10 <sup>-5</sup>	1,70 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	1,39	1,76
	1	4,98 x10 <sup>-6</sup>	4,98 x10 <sup>-4</sup>
	2	5,07 x10 <sup>-6</sup>	4,93 x10 <sup>-4</sup>
0,5%	3	4,92 x10 <sup>-6</sup>	4,96 x10 <sup>-4</sup>
	$\overline{X}_i$	4,99 x10 <sup>-6</sup>	4,96 x10 <sup>-4</sup>
	CV(%)	1,51	0,51

**Tableau III. 6 :** Composition de la phase aqueuse à 30°C en équilibre avec le paraxylène contenant un seul des deux solutés

Au vu de ces résultats, les deux solutés du groupe 2 ont été étudiés simultanément en solution dans le paraxylène.

Les résultats ainsi obtenus sont indiqués dans le tableau III.7. Comme dans le cas du phénol, on observe une teneur beaucoup plus importante en pyridine dans la phase aqueuse que celle du thiophène (environ 10 fois plus). L'explication est la même : forte affinité de la pyridine pour la phase aqueuse.

**Tableau III. 7 :** Fractions molaires du thiophène et de la pyridine dans les deux phases à 303,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : paraxylène)

Phase organique (Paraxylène)								
Température	Concentration	Thiopl	hène	Pyric	line			
(K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)			
	5	6,40 x10 <sup>-2</sup>	1,52	3,91 x10 <sup>-2</sup>	1,08			
303,15	2	2,55 x10 <sup>-2</sup>	0,05	1,63 x10 <sup>-2</sup>	0,43			
	0,5	6,78 x10 <sup>-3</sup>	0,17	4,60 x10 <sup>-3</sup>	0,40			
	5	6,38 x10 <sup>-2</sup>	0,63	4,21 x10 <sup>-2</sup>	0,72			
323,15	2	2,55 x10 <sup>-2</sup>	0,31	1,75 x10 <sup>-2</sup>	0,22			
	0,5	6,78 x10 <sup>-3</sup>	1,45	4,97 x10 <sup>-3</sup>	0,78			
	5	6,34 x10 <sup>-2</sup>	0,34	4,40 x10 <sup>-2</sup>	0,36			
343,15	2	2,53 x10 <sup>-2</sup>	0,26	1,82 x10 <sup>-2</sup>	0,05			
	0,5	6,77 x10 <sup>-3</sup>	0,32	5,18 x10 <sup>-3</sup>	0,04			
		Phase aqueuse						
	Concentration Thiophène Pyridi			idine				
Température	Concentration	Thiopl	hène	Pyric	line			
Température (K)	Concentration massique initiale en phase organique (%)	$\frac{\text{Thiop}}{\overline{X_i}}$	hène CV (%)	Pyric	CV (%)			
Température (K)	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5	$\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup>	hène CV (%) 1,23	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup>	line CV (%) 0,73			
Température (K) 303,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2	Thiop $\overline{X}_i$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x 10 <sup>-3</sup> 1,70 x 10 <sup>-3</sup>	line CV (%) 0,73 0,62			
Température (K) 303,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2 0,5	Thiop $\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup> 5,01 x10 <sup>-6</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74 3,61	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup> 1,70 x10 <sup>-3</sup> 4,98 x10 <sup>-4</sup>	line CV (%) 0,73 0,62 2,76			
Température (K) 303,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2 0,5 5	Thiop $\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup> 5,01 x10 <sup>-6</sup> 5,91 x10 <sup>-5</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74 3,61 0,20	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup> 1,70 x10 <sup>-3</sup> 4,98 x10 <sup>-4</sup> 3,48 x10 <sup>-3</sup>	line CV (%) 0,73 0,62 2,76 0,61			
Température (K) 303,15 323,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2 0,5 5 5 2 2	Thiop $\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup> 5,01 x10 <sup>-6</sup> 5,91 x10 <sup>-5</sup> 2,36 x10 <sup>-5</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74 3,61 0,20 0,39	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup> 1,70 x10 <sup>-3</sup> 4,98 x10 <sup>-4</sup> 3,48 x10 <sup>-3</sup> 1,48 x10 <sup>-3</sup>	line CV (%) 0,73 0,62 2,76 0,61 0,12			
Température (K) 303,15 323,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2 0,5 5 2 0,5	Thiop $\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup> 5,01 x10 <sup>-6</sup> 5,91 x10 <sup>-5</sup> 2,36 x10 <sup>-5</sup> 6,10 x10 <sup>-6</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74 3,61 0,20 0,39 0,17	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup> 1,70 x10 <sup>-3</sup> 4,98 x10 <sup>-4</sup> 3,48 x10 <sup>-3</sup> 1,48 x10 <sup>-3</sup> 4,13 x10 <sup>-4</sup>	line CV (%) 0,73 0,62 2,76 0,61 0,12 1,57			
Température (K) 303,15 323,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2 0,5 5 2 0,5 5 5 5 5 5	Thiop $\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup> 5,01 x10 <sup>-6</sup> 5,91 x10 <sup>-5</sup> 2,36 x10 <sup>-5</sup> 6,10 x10 <sup>-6</sup> 7,32 x10 <sup>-5</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74 3,61 0,20 0,39 0,17 2,29	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup> 1,70 x10 <sup>-3</sup> 4,98 x10 <sup>-4</sup> 3,48 x10 <sup>-3</sup> 1,48 x10 <sup>-3</sup> 4,13 x10 <sup>-4</sup> 3,15 x10 <sup>-3</sup>	line CV (%) 0,73 0,62 2,76 0,61 0,12 1,57 2,14			
Température (K) 303,15 323,15 343,15	Concentration massique initiale en phase organique (%) 5 2 0,5 5 2 0,5 5 5 2 0,5 5 2 2 0,5	Thiop $\overline{X_i}$ 5,02 x10 <sup>-5</sup> 1,92 x10 <sup>-5</sup> 5,01 x10 <sup>-6</sup> 5,91 x10 <sup>-5</sup> 2,36 x10 <sup>-5</sup> 6,10 x10 <sup>-6</sup> 7,32 x10 <sup>-5</sup> 2,82 x10 <sup>-5</sup>	hène CV (%) 1,23 1,74 3,61 0,20 0,39 0,17 2,29 2,45	Pyric $\overline{X_i}$ 4,09 x10 <sup>-3</sup> 1,70 x10 <sup>-3</sup> 4,98 x10 <sup>-4</sup> 3,48 x10 <sup>-3</sup> 1,48 x10 <sup>-3</sup> 4,13 x10 <sup>-4</sup> 3,15 x10 <sup>-3</sup> 1,30 x10 <sup>-3</sup>	line CV (%) 0,73 0,62 2,76 0,61 0,12 1,57 2,14 2,23			

## 7.3. Cas des polyaromatiques

Comme prévu dans le plan de travail, ces trois composés ont été étudiés individuellement. On peut observer (tableau III.8) des concentrations des solutés en phase aqueuse extrêmement faibles (entre  $10^{-7}$  et  $10^{-9}$  en fraction molaire), dues à leur forte hydrophobie. En conséquence nous avons considéré que la composition à l'équilibre de la phase organique est égale à sa concentration initiale avant équilibre liquide-liquide.

Dans le cas particulier de l'anthracène, par suite de sa faible solubilité dans le paraxylène, les concentrations initiales dans ce dernier ont varié entre 0.2% et 0.8% massique.

**Tableau III. 8 :** Fractions molaires du naphtalène, phénanthrène et anthracène dans les deux phases à 303,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : paraxylène)

Phase organique (paraxylène)									
	Concentration	Naphtalène		Phénanth	rène	Concentration	Anthrac	ène	
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	massique initiale en phase organique (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	
303,15	5	4,17 x10 <sup>-2</sup>	-	3,03 x10 <sup>-2</sup>	-	0,8	4,76 x10 <sup>-3</sup>	-	
323,15 et	2	1,66 x10 <sup>-2</sup>	-	1,20 x10 <sup>-2</sup>	-	0,4	2,39 x10 <sup>-3</sup>	-	
343,15	0,5	4,18 x10 <sup>-3</sup>	-	2,98 x10 <sup>-3</sup>	-	0,2	1,20 x10 <sup>-3</sup>	-	
Phase aqueuse									
	Concentration	Naphtalè	ne	Phénanth	rène	Concentration	Anthrac	ène	
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	
	5	5,71 x10 <sup>-7</sup>	1,11	5,26 x10 <sup>-8</sup>	2,64	0,8	1,03 x10 <sup>-8</sup>	2,72	
303,15	2	2,26 x10 <sup>-7</sup>	0,62	2,48 x10 <sup>-8</sup>	2,20	0,4	5,59 x10 <sup>-9</sup>	1,76	
	0,5	5,57 x10 <sup>-8</sup>	0,78	8,24 x10 <sup>-9</sup>	4,06	0,2	3,77 x10 <sup>-9</sup>	2,05	
	5	7,82 x10 <sup>-7</sup>	0,60	7,39 x10 <sup>-8</sup>	1,93	0,8	2,25 x10 <sup>-8</sup>	1,17	
323,15	2	3,16 x10 <sup>-7</sup>	1,24	3,78 x10 <sup>-8</sup>	2,79	0,4	1,14 x10 <sup>-8</sup>	2,24	
	0,5	7,90 x10 <sup>-8</sup>	1,34	1,32 x10 <sup>-8</sup>	2,77	0,2	7,32 x10 <sup>-9</sup>	2,33	
	5	1,18 x10 <sup>-6</sup>	3,18	1,44 x10 <sup>-7</sup>	1,37	0,8	4,53 x10 <sup>-8</sup>	0,73	
343,15	2	4,89 x10 <sup>-7</sup>	1,35	6,88 x10 <sup>-8</sup>	2,11	0,4	2,18 x10 <sup>-8</sup>	2,00	
	0,5	1,22 x10 <sup>-7</sup>	2,31	2,17 x10 <sup>-8</sup>	1,15	0,2	1,17 x10 <sup>-8</sup>	1,56	

# 8. Etude des equilibres liquide-liquide : Eau/palmitate de methyle/composes modele des goudrons

## 8.1. Cas du groupe 1 (benzène, toluène et phénol)

Vérification de la validité de l'étude groupée des trois composés :

Comme pour l'étude expérimentale des équilibres liquide-liquide du groupe 1 pratiquée pour le paraxylène, nous avons vérifié pour une température d'équilibre (35°C), que la composition de la phase aqueuse en équilibre avec le palmitate de méthyle pour chacun des composés du groupe est indépendante de la présence des autres composés du groupe dans le palmitate de méthyle.

Les concentrations en phase aqueuse des trois composés présents simultanément ou indépendamment dans la phase organique sont données respectivement dans les tableaux III.9 et III.10.

Aux incertitudes de mesure près, les concentrations en phase aqueuse sont les mêmes dans les deux cas d'étude.

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction molaire (X <sub>i</sub> )					
		Benzène	Toluène	Phénol			
	1	6,98 x10 <sup>-5</sup>	1,37 x10 <sup>-5</sup>	8,65 x10 <sup>-4</sup>			
5%	2	6,89 x10 <sup>-5</sup>	1,35 x10 <sup>-5</sup>	8,62 x10 <sup>-4</sup>			
	3	6,88 x10 <sup>-5</sup>	1,31 x10 <sup>-5</sup>	8,68 x10 <sup>-4</sup>			
	$\overline{X}_i$	6,91 x10 <sup>-5</sup>	1,34 x10 <sup>-5</sup>	8,65 x10 <sup>-4</sup>			
	CV(%)	0,80	2,19	0,33			
	1	3,02 x10 <sup>-5</sup>	5,39 x10 <sup>-6</sup>	3,61 x10 <sup>-4</sup>			
	2	2,87 x10 <sup>-5</sup>	5,44 x10 <sup>-6</sup>	$3,32 \times 10^{-4}$			
2%	3	3,07 x10 <sup>-5</sup>	5,73 x10 <sup>-6</sup>	$3,59 \text{ x}10^{-4}$			
	$\overline{X}_i$	2,99 x10 <sup>-5</sup>	5,52 x10 <sup>-6</sup>	3,51 x10 <sup>-4</sup>			
	CV(%)	3,56	3,34	4,69			
	1	6,91 x10 <sup>-6</sup>	1,48 x10 <sup>-6</sup>	1,15 x10 <sup>-4</sup>			
	2	7,14 x10 <sup>-6</sup>	1,50 x10 <sup>-6</sup>	1,12 x10 <sup>-4</sup>			
0,5%	3	6,93 x10 <sup>-6</sup>	1,51 x10 <sup>-6</sup>	1,16 x10 <sup>-4</sup>			
	$\overline{X}_i$	7,00 x10 <sup>-6</sup>	1,50 x10 <sup>-6</sup>	1,15 x10 <sup>-4</sup>			
	CV(%)	1,84	1,14	1,96			

**Tableau III. 9 :** Composition de la phase aqueuse à 35°C en équilibre avec le palmitate de méthyle contenant les trois solutés (benzène, toluène, phénol)

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction molaire (X <sub>i</sub> )				
		Benzène	Toluène	Phénol		
	1	7,00 x10 <sup>-5</sup>	1,33 x10 <sup>-5</sup>	8,62 x10 <sup>-4</sup>		
5%	2	6,88 x10 <sup>-5</sup>	1,38 x10 <sup>-5</sup>	8,69 x10 <sup>-4</sup>		
	3	6,92 x10 <sup>-5</sup>	1,32 x10 <sup>-5</sup>	8,54 x10 <sup>-4</sup>		
	$\overline{X}_i$	6,93 x10 <sup>-5</sup>	1,34 x10 <sup>-5</sup>	8,62 x10 <sup>-4</sup>		
	CV(%)	0,88	2,39	0,87		
	1	3,09 x10 <sup>-5</sup>	5,65 x10 <sup>-6</sup>	3,46 x10 <sup>-4</sup>		
	2	2,92 x10 <sup>-5</sup>	5,55 x10 <sup>-6</sup>	3,39 x10 <sup>-4</sup>		
2%	3	3,02 x10 <sup>-5</sup>	5,43 x10 <sup>-6</sup>	3,53 x10 <sup>-4</sup>		
	$\overline{X}_i$	3,01 x10 <sup>-5</sup>	5,54 x10 <sup>-6</sup>	3,46 x10 <sup>-4</sup>		
	CV(%)	2,84	1,99	2,02		
	1	6,97 x10 <sup>-6</sup>	1,49 x10 <sup>-6</sup>	1,12 x10 <sup>-4</sup>		
	2	7,02 x10 <sup>-6</sup>	1,47 x10 <sup>-6</sup>	1,16 x10 <sup>-4</sup>		
0,5%	3	6,99 x10 <sup>-6</sup>	1,50 x10 <sup>-6</sup>	1,16 x10 <sup>-4</sup>		
	$\overline{X}_i$	6,99 x10 <sup>-6</sup>	1,49 x10 <sup>-6</sup>	1,15 x10 <sup>-4</sup>		
	CV(%)	0,36	1,03	2,01		

**Tableau III. 10 :** Composition de la phase aqueuse à 35°C en équilibre avec le palmitate de méthyle contenant un seul des trois solutés

Compte tenu de ces résultats les trois solutés ont été étudiés simultanément pour les trois concentrations et les trois températures. Les résultats ainsi obtenus sont indiqués dans le tableau III.11.

Les concentrations des différents solutés dans la phase aqueuse sont nettement plus faibles que celles obtenues avec le paraxylène (d'un facteur de deux à quatre selon le soluté et la température).

Phase organique (Palmitate de méthyle)								
	Concentration	Benz	ène	Tolu	ène	Phéi	nol	
Température	massique initiale							
(K)	en phase organique	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	
	(%)							
	5	1,35 x10 <sup>-1</sup>	0,17	1,16 x10 <sup>-1</sup>	0,23	1,01 x10 <sup>-1</sup>	0,76	
308,15	2	6,30 x10 <sup>-2</sup>	0,71	5,33 x10 <sup>-2</sup>	1,05	4,65 x10 <sup>-2</sup>	1,16	
	0,5	1,73 x10 <sup>-2</sup>	0,63	1,50 x10 <sup>-2</sup>	0,35	1,17 x10 <sup>-2</sup>	0,62	
	5	1,31 x10 <sup>-1</sup>	0,70	1,16 x10 <sup>-1</sup>	0,67	9,85 x10 <sup>-2</sup>	0,57	
323,15	2	6,29 x10 <sup>-2</sup>	0,05	5,32 x10 <sup>-2</sup>	0,20	4,61 x10 <sup>-2</sup>	0,52	
	0,5	1,73 x10 <sup>-2</sup>	0,18	1,51 x10 <sup>-2</sup>	0,06	1,15 x10 <sup>-2</sup>	0,20	
	5	1,25 x10 <sup>-1</sup>	0,18	1,13 x10 <sup>-1</sup>	0,12	9,57 x10 <sup>-2</sup>	0,32	
343,15	2	6,26 x10 <sup>-2</sup>	0,41	5,34 x10 <sup>-2</sup>	0,37	4,49 x10 <sup>-2</sup>	0,24	
	0,5	1,73 x10 <sup>-2</sup>	0,25	1,52 x10 <sup>-2</sup>	0,12	1,11 x10 <sup>-2</sup>	0,60	
		Pha	se aqueuse	•				
	Concentration	Benz	ène	Toluène		Phénol		
Température	massique initiale							
(K)	en phase organique	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	
	(%)							
	5	6,91 x10 <sup>-5</sup>	0,80	1,34 x10 <sup>-5</sup>	2,19	8,65 x10 <sup>-4</sup>	0,33	
308,15	2	2,99 x10 <sup>-5</sup>	3,56	5,52 x10 <sup>-6</sup>	3,34	3,51 x10 <sup>-4</sup>	4,69	
	0,5	7,00 x10 <sup>-6</sup>	1,84	1,50 x10 <sup>-6</sup>	1,14	1,15 x10 <sup>-4</sup>	1,96	
	5	7,37 x10 <sup>-5</sup>	2,75	1,47 x10 <sup>-5</sup>	2,84	9,83 x10 <sup>-4</sup>	2,60	
323,15	2	3,19 x10 <sup>-5</sup>	3,41	6,08 x10 <sup>-6</sup>	1,19	3,98 x10 <sup>-4</sup>	3,22	
	0,5	7,82 x10 <sup>-6</sup>	1,74	1,76 x10 <sup>-6</sup>	0,94	1,32 x10 <sup>-4</sup>	2,23	
	5	8,32 x10 <sup>-5</sup>	3,46	1,83 x10 <sup>-5</sup>	3,90	1,15 x10 <sup>-3</sup>	2,37	
343,15	2	3,79 x10 <sup>-5</sup>	2,69	7,56 x10 <sup>-6</sup>	3,09	4,60 x10 <sup>-4</sup>	2,56	
	0,5	9,06 x10 <sup>-6</sup>	0,70	2,08 x10 <sup>-6</sup>	2,75	1,54 x10 <sup>-4</sup>	1,41	

**Tableau III. 11 :** Fractions molaires du benzène, toluène et phénol dans les deux phases à 308,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : palmitate de méthyle)

## 8.2. Cas du groupe 2 (thiophène et pyridine)

Selon la procédure habituelle nous avons vérifié que la concentration en phase aqueuse de ces deux solutés était la même lorsque ces deux solutés sont présents simultanément ou individuellement dans la phase organique (tableau III.12 et III.13)

Tableau III. 12 : Composition de la phase aqueuse à 35°C en équilibre avec le palmitate de méthyle contena	ınt
les deux solutés (thiophène et pyridine)	

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction m	nolaire (X <sub>i</sub> )
		Thiophène	Pyridine
	1	1,05 x10 <sup>-4</sup>	5,37 x10 <sup>-3</sup>
50/	2	1,06 x10 <sup>-4</sup>	5,21 x10 <sup>-3</sup>
5%0	3	1,08 x10 <sup>-4</sup>	5,35 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	1,06 x10 <sup>-4</sup>	5,31 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	1,52	1,64
	1	4,11 x10 <sup>-5</sup>	2,06 x10 <sup>-3</sup>
	2	4,04 x10 <sup>-5</sup>	2,03 x10 <sup>-3</sup>
2%	3	4,18 x10 <sup>-5</sup>	2,11 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	4,11 x10 <sup>-5</sup>	2,07 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	1,63	1,87
	1	1,35 x10 <sup>-5</sup>	5,89 x10 <sup>-4</sup>
0,5%	2	1,33 x10 <sup>-5</sup>	6,03 x10 <sup>-4</sup>
	3	1,35 x10 <sup>-5</sup>	6,00 x10 <sup>-4</sup>
	$\overline{X}_i$	1,34 x10 <sup>-5</sup>	5,97 x10 <sup>-4</sup>
	CV(%)	0,88	1,23

Concentration massique initiale en phase organique	Essai	Fraction m	nolaire (X <sub>i</sub> )
		Thiophène	Pyridine
	1	1,02 x10 <sup>-4</sup>	5,37 x10 <sup>-3</sup>
50/	2	1,07 x10 <sup>-4</sup>	5,37 x10 <sup>-3</sup>
5%0	3	1,00 x10 <sup>-4</sup>	5,36 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	1,03 x10 <sup>-4</sup>	5,37 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	3,50	0,11
	1	4,11 x10 <sup>-5</sup>	2,07 x10 <sup>-3</sup>
	2	4,11 x10 <sup>-5</sup>	2,09 x10 <sup>-3</sup>
2%	3	4,13 x10 <sup>-5</sup>	2,11 x10 <sup>-3</sup>
	$\overline{X}_i$	4,12 x10 <sup>-5</sup>	2,09 x10 <sup>-3</sup>
	CV(%)	0,28	0,96
	1	1,35 x10 <sup>-5</sup>	5,88 x10 <sup>-4</sup>
0,5%	2	1,37 x10 <sup>-5</sup>	6,00 x10 <sup>-4</sup>
	3	1,35 x10 <sup>-5</sup>	5,92 x10 <sup>-4</sup>
	$\overline{X}_i$	1,36 x10 <sup>-5</sup>	5,93 x10 <sup>-4</sup>
	CV(%)	0,85	1,03

**Tableau III. 13 :** Composition de la phase aqueuse à 35°C en équilibre avec le palmitate de méthyle contenant un seul des deux solutés

Compte tenu des résultats précédents, les deux solutés du groupe 2 ont été étudiés simultanément en solution dans le palmitate de méthyle.

Le tableau III.14 donne les concentrations réciproques des deux solutés. Par rapport aux résultats obtenus avec le paraxylène, les concentrations dans la phase aqueuse du thiophène sont environ deux fois plus élevées. Par contre celles de la pyridine sont dans le même ordre de grandeur.

**Tableau III. 14** : Fractions molaires du thiophène et de la pyridine dans les deux phases à 308,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : palmitate de méthyle)

Phase organique (Palmitate de méthyle)						
	Concentration	Thiop	hène	Pyric	line	
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	
	5	1,44 x10 <sup>-1</sup>	0,72	8,59 x10 <sup>-2</sup>	0,75	
308,15	2	6,45 x10 <sup>-2</sup>	0,15	4,00 x10 <sup>-2</sup>	0,23	
	0,5	1,90 x10 <sup>-2</sup>	0,07	1,17 x10 <sup>-2</sup>	0,14	
	5	1,39 x10 <sup>-1</sup>	0,11	8,74 x10 <sup>-2</sup>	0,19	
323,15	2	6,20 x10 <sup>-2</sup>	0,19	4,03 x10 <sup>-2</sup>	0,15	
	0,5	1,78 x10 <sup>-2</sup>	0,08	1,17 x10 <sup>-2</sup>	0,14	
	5	1,37 x10 <sup>-1</sup>	0,11	8,97 x10 <sup>-2</sup>	0,45	
343,15	2	6,17 x10 <sup>-2</sup>	0,34	4,15 x10 <sup>-2</sup>	0,37	
	0,5	$1,72 \times 10^{-2}$	0,14	1,19 x10 <sup>-2</sup>	0,11	
	P	Phase aqueuse				
	Concentration	Thiop	hène	Pyric	line	
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	
	5	1,06 x10 <sup>-4</sup>	1,52	5,31 x10 <sup>-3</sup>	1,64	
308,15	2	4,11 x10 <sup>-5</sup>	1,63	2,07 x10 <sup>-3</sup>	1,87	
	0,5	1,34 x10 <sup>-5</sup>	0,88	5,97 x10 <sup>-4</sup>	1,23	
	5	1,14 x10 <sup>-4</sup>	2,44	4,88 x10 <sup>-3</sup>	2,46	
323,15	2	4,74 x10 <sup>-5</sup>	3,81	1,98 x10 <sup>-3</sup>	1,88	
	0,5	1,40 x10 <sup>-5</sup>	3,07	5,47 x10 <sup>-4</sup>	2,95	
		1 4 6 1 0 - 4	0.00	$4.57 - 10^{-3}$	0.21	
	5	1,46 x10 <sup>+</sup>	0,23	4,5 / X10	0,21	
343,15	5	1,46 x10 <sup>-5</sup>	0,23 2,16	$\frac{4,57 \times 10^{-3}}{1,88 \times 10^{-3}}$	1,18	

## 8.3. Cas des polyaromatiques

Le tableau III.15 donne les concentrations des deux phases en équilibre dans le cas des polyaromatiques. On peut observer que les concentrations en phase aqueuse des trois solutés sont extrêmement faibles. Dans le cas du naphtalène, elles sont voisines de celles obtenues avec le paraxylène en tant que solvant d'extraction. Par contre dans le cas du phénanthrène et l'anthracène leur concentration en phase aqueuse est cinq à dix fois plus élevée.

**Tableau III. 15 :** Fractions molaires du naphtalène, phénanthrène et anthracène dans les deux phases à 308,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : palmitate de méthyle)

	Phase organique (Palmitate de méthyle)							
	Concentration	Naphtalèn	ie	Phénanthr	ène	Concentration	Anthracè	ne
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	massique initiale en phase organique (%)	$X_{initiale}$	CV (%)
308,15	5	9,89 x10 <sup>-2</sup>	-	7,33 x10 <sup>-2</sup>	-	0,8	1,21 x10 <sup>-2</sup>	-
323,15 et	2	4,12 x10 <sup>-2</sup>	-	3,01 x10 <sup>-2</sup>	-	0,4	6,10 x10 <sup>-3</sup>	-
343,15	0,5	1,05 x10 <sup>-2</sup>	-	7,75 x10 <sup>-3</sup>	-	0,2	2,97 x10 <sup>-3</sup>	-
	Phase aqueuse							
	Concentration	Naphtalèn	ie	Phénanthr	ène	Concentration	Anthracè	ne
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)
	5	7,18 x10 <sup>-7</sup>	0,20	3,17 x10 <sup>-7</sup>	0,73	0,8	5,49 x10 <sup>-8</sup>	1,57
308,15	2	2,96 x10 <sup>-7</sup>	1,44	1,68 x10 <sup>-7</sup>	2,73	0,4	3,61 x10 <sup>-8</sup>	1,33
	0,5	8,16 x10 <sup>-8</sup>	1,68	6,33 x10 <sup>-8</sup>	2,19	0,2	2,52 x10 <sup>-8</sup>	2,73
	5	9,94 x10 <sup>-7</sup>	0,30	5,41 x10 <sup>-7</sup>	1,07	0,8	1,05 x10 <sup>-7</sup>	1,37
323,15	2	4,39 x10 <sup>-7</sup>	1,23	2,64 x10 <sup>-7</sup>	2,30	0,4	6,35 x10 <sup>-8</sup>	1,31
	0,5	1,13 x10 <sup>-7</sup>	1,91	9,85 x10 <sup>-8</sup>	1,78	0,2	5,06 x10 <sup>-8</sup>	2,72
	5	1,50 x10 <sup>-6</sup>	0,94	1,16 x10 <sup>-6</sup>	1,86	0,8	2,57 x10 <sup>-7</sup>	2,03
343,15	2	6,56 x10 <sup>-7</sup>	1,69	6,51 x10 <sup>-7</sup>	0,55	0,4	1,55 x10 <sup>-7</sup>	0,73
	0,5	$1,74 \text{ x} 10^{-7}$	0,92	$1,93 \text{ x} 10^{-7}$	2,44	0,2	$1,09 \text{ x} 10^{-7}$	0,55

# 9. Etude des equilibres liquide-liquide : Eau/oleate de methyle/composes modele des goudrons

Au cours de la présente étude, chacun des solutés a été étudié indépendamment, en effet à ce niveau de la thèse le travail expérimental était suffisamment avancé pour réaliser une étude individuelle pour chacun des composés modèle des goudrons.

### 9.1. Cas du groupe 1 (benzène toluène et phénol)

Les solubilités réciproques sont indiquées dans le tableau III.16, elles sont voisines de celles obtenues dans le cas du palmitate de méthyle.

**Tableau III. 16 :** Fractions molaires du benzène, toluène et phénol dans les deux phases à 303,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : oléate de méthyle)

	Phase organique (Oléate de méthyle)						
	Concentration	Benz	ène	Toluène		Phé	nol
Température (K)	massique initiale	$\overline{X}$	CV (%)	$\overline{X}$	CV (%)	$\overline{X}$	CV (%)
	(%)	μ <sub>i</sub>		μ <sub>i</sub>	C V (70)	μ <sub>i</sub>	C V (70)
	5	1,60 x10 <sup>-1</sup>	0,33	1,47 x10 <sup>-1</sup>	0,14	1,25 x10 <sup>-1</sup>	1,41
303,15	2	6,97 x10 <sup>-2</sup>	0,41	6,06 x10 <sup>-2</sup>	0,56	5,63 x10 <sup>-2</sup>	0,10
	0,5	1,83 x10 <sup>-2</sup>	0,90	1,59 x10 <sup>-2</sup>	0,16	1,43 x10 <sup>-2</sup>	0,84
	5	1,61 x10 <sup>-1</sup>	0,26	1,47 x10 <sup>-1</sup>	1,51	1,24 x10 <sup>-1</sup>	3,78
323,15	2	6,95 x10 <sup>-2</sup>	0,14	6,13 x10 <sup>-2</sup>	0,95	5,26 x10 <sup>-2</sup>	0,11
	0,5	1,81 x10 <sup>-2</sup>	1,97	1,60 x10 <sup>-2</sup>	1,16	1,34 x10 <sup>-2</sup>	0,68
	5	1,59 x10 <sup>-1</sup>	0,98	1,43 x10 <sup>-1</sup>	0,30	1,18 x10 <sup>-1</sup>	1,69
343,15	2	7,02 x10 <sup>-2</sup>	1,52	6,18 x10 <sup>-2</sup>	1,70	5,12 x10 <sup>-2</sup>	0,54
	0,5	1,79 x10 <sup>-2</sup>	0,12	1,58 x10 <sup>-2</sup>	1,83	1,29 x10 <sup>-2</sup>	0,42
		Phase	e aqueuse				
	Concentration	Benz	ène	Tolu	ène	Phé	nol
Température (K)	massique initiale						
	en phase organique	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)
	(%)						
	5	4,76 x10 <sup>-5</sup>	0,51	1,45 x10 <sup>-5</sup>	2,76	8,40 x10 <sup>-4</sup>	1,34
303,15	2	2,10 x10 <sup>-5</sup>	2,33	5,21 x10 <sup>-6</sup>	2,48	3,30 x10 <sup>-4</sup>	0,66
	0,5	5,21 x10 <sup>-6</sup>	0,89	1,31 x10 <sup>-6</sup>	2,14	8,08 x10 <sup>-5</sup>	1,35
	5	5,76 x10 <sup>-5</sup>	0,53	1,55 x10 <sup>-5</sup>	2,38	9,73 x10 <sup>-4</sup>	2,28
323,15	2	2,59 x10 <sup>-5</sup>	1,40	6,00 x10 <sup>-6</sup>	1,78	4,04 x10 <sup>-4</sup>	0,78
	0,5	6,06 x10 <sup>-6</sup>	4,53	1,62 x10 <sup>-6</sup>	1,54	9,81 x10 <sup>-5</sup>	0,21
	5	6,81 x10 <sup>-5</sup>	1,27	1,83 x10 <sup>-5</sup>	0,24	1,27 x10 <sup>-3</sup>	3,42
343,15	2	3,07 x10 <sup>-5</sup>	1,43	7,48 x10 <sup>-6</sup>	2,48	5,21 x10 <sup>-4</sup>	0,17
-						4	

## 9.2. Cas du groupe 2 (thiophène et pyridine)

Le tableau III.17 donne les solubilités réciproques des deux phases. Les concentrations en phase aqueuse du thiophène et de la pyridine sont légèrement inférieures à celles obtenues dans le cas du palmitate de méthyle.

Phase organique (Oléate de méthyle)						
	Concentration	Thiop	hène	Pyric	line	
Température (K)	massique initiale en					
1	phase organique	$X_{i}$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	
	(%)					
	5	1,63 x10 <sup>-1</sup>	0,39	8,48 x10 <sup>-2</sup>	0,63	
303,15	2	6,97 x10 <sup>-2</sup>	0,21	3,72 x10 <sup>-2</sup>	0,45	
	0,5	2,32 x10 <sup>-2</sup>	0,60	9,49 x10 <sup>-3</sup>	0,41	
	5	1,58 x10 <sup>-1</sup>	0,53	9,35 x10 <sup>-2</sup>	0,60	
323,15	2	6,64 x10 <sup>-2</sup>	0,33	4,01 x10 <sup>-2</sup>	0,27	
	0,5	2,03 x10 <sup>-2</sup>	0,47	1,03 x10 <sup>-2</sup>	0,81	
	5	1,59 x10 <sup>-1</sup>	0,30	9,65 x10 <sup>-2</sup>	0,14	
343,15	2	6,66 x10 <sup>-2</sup>	0,22	4,32 x10 <sup>-2</sup>	0,41	
	0,5	2,10 x10 <sup>-2</sup>	0,82	1,05 x10 <sup>-2</sup>	0,71	
		Phase aqueuse	•			
	Concentration	Thiop	hène	Pyric	line	
Température (K)	massique initiale en					
1 • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	phase organique	$X_i$	CV (%)	$X_i$	CV (%)	
	(%)					
	5	9,48 x10 <sup>-5</sup>	0,52	$4,15 \text{ x}10^{-3}$	1,15	
303,15	2	3,74 x10 <sup>-5</sup>	1,19	$1,72 \text{ x} 10^{-3}$	0,23	
	0,5	1,18 x10 <sup>-5</sup>	0,81	5,04 x10 <sup>-4</sup>	0,10	
	5	1,45 x10 <sup>-4</sup>	1,15	3,91 x10 <sup>-3</sup>	1,96	
323,15	2	6,00 x10 <sup>-5</sup>	0,24	1,59 x10 <sup>-3</sup>	1,02	
	0,5	1,79 x10 <sup>-5</sup>	1,04	4,62 x10 <sup>-4</sup>	0,32	
	5	2,24 x10 <sup>-4</sup>	1,36	3,26 x10 <sup>-3</sup>	0,64	
343,15	2	8,33 x10 <sup>-5</sup>	0,77	1,35 x10 <sup>-3</sup>	6,34	
	0,5	2,63 x10 <sup>-5</sup>	0,44	3,90 x10 <sup>-4</sup>	0,92	

**Tableau III. 17** : Fractions molaires du thiophène et de la pyridine dans les deux phases à 303,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : oléate de méthyle)

#### 9.3. Cas des polyaromatiques

Les résultats indiqués dans le tableau III.18 montrent que la teneur de la phase aqueuse en naphtalène est dans le cas présent supérieure d'environ 20% à 30% à celle observée dans le cas du palmitate de méthyle. Par contre pour le phénanthrène et l'anthracène leur concentration en phase aqueuse est pratiquement dix fois plus faible.

**Tableau III. 18 :** Fractions molaires du naphtalène, phénanthrène et anthracène dans les deux phases à 303,15K, 323,15K et 343,15K (solvant : oléate de méthyle)

	Phase organique (Oléate de méthyle)								
	Concentration	Naphtalè	ne	Phénanthrène		Concentration	Anthracè	Anthracène	
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	massique initiale en phase organique (%)	$X_{initiale}$	CV (%)	
303,15	5	1,08 x10 <sup>-1</sup>	-	8,01 x10 <sup>-2</sup>	-	0,8	1,31 x10 <sup>-2</sup>	-	
323,15 et	2	4,50 x10 <sup>-2</sup>	-	3,28 x10 <sup>-2</sup>	-	0,4	6,95 x10 <sup>-3</sup>	-	
343,15	0,5	1,16 x10 <sup>-2</sup>	-	8,20 x10 <sup>-3</sup>	-	0,2	3,34 x10 <sup>-3</sup>	-	
	Phase aqueuse								
	Concentration	Naphtalè	ne	Phénanthr	ène	Concentration	Anthracè	ne	
Température (K)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	massique initiale en phase organique (%)	$\overline{X_i}$	CV (%)	
	5	1,15 x10 <sup>-6</sup>	1,48	3,60 x10 <sup>-8</sup>	1,21	0,8	4,71 x10 <sup>-9</sup>	0,35	
303,15	2	5,61 x10 <sup>-7</sup>	0,90	1,56 x10 <sup>-8</sup>	0,40	0,4	2,39 x10 <sup>-9</sup>	0,21	
	0,5	1,51 x10 <sup>-7</sup>	1,17	4,18 x10 <sup>-9</sup>	0,89	0,2	1,24 x10 <sup>-9</sup>	1,27	
	5	1,54 x10 <sup>-6</sup>	1,25	6,64 x10 <sup>-8</sup>	0,90	0,8	8,10 x10 <sup>-9</sup>	0,84	
323,15	2	7,62 x10 <sup>-7</sup>	1,05	2,85 x10 <sup>-8</sup>	0,44	0,4	4,00 x10 <sup>-9</sup>	0,80	
	0,5	2,07 x10 <sup>-7</sup>	2,83	7,78 x10 <sup>-9</sup>	1,76	0,2	1,99 x10 <sup>-9</sup>	0,83	
	5	2,11 x10 <sup>-6</sup>	1,37	1,21 x10 <sup>-7</sup>	1,54	0,8	1,44 x10 <sup>-8</sup>	0,78	
343,15	2	9,38 x10 <sup>-7</sup>	1,89	5,43 x10 <sup>-8</sup>	2,23	0,4	6,81 x10 <sup>-9</sup>	1,63	
	0,5	2,58 x10 <sup>-7</sup>	2,21	1,41 x10 <sup>-8</sup>	0,05	0,2	3,64 x10 <sup>-9</sup>	1,65	

# **10.** Incertitudes sur les mesures des concentrations en solutes dans les differentes phases

Lors de la détermination de la concentration d'un des solutés dans l'une des phases, trois prélèvements sont réalisés. Chacun de ces prélèvements fait l'objet de trois analyses. Ainsi,

une donnée de concentration est le résultat de neuf analyses. Pour ne pas alourdir les tableaux de résultats, seule la moyenne  $\overline{X_i}$  des neuf analyses est indiquée (tableau III.4, III.7, III.8, III.11, III.14, III.15, III.16, III.17 et III.18).

L'intervalle de confiance  $\Delta \overline{X_i}$  à 95% de probabilité  $\overline{X_i}$  est donné par la relation (III-3) :

$$\Delta X_i = \pm t \sigma_{\overline{X}_i}$$
 III-3

t = Variable de Student.

 $\sigma_{\overline{X}i}$  = Ecart type sur les solubilités.

Dans le cas de neuf résultats expérimentaux on a pour une probabilité de 95% : t = 2.31

On peut ainsi estimer que « l'incertitude relative »  $\frac{\Delta \overline{X}_i}{\overline{X}_i}$  % est donnée par la relation (III-4).

$$\frac{\Delta X_i}{\overline{X}_i}\% = 2.3 \frac{\sigma_{X_i}}{\overline{X}_i}\%$$
 III-4

Le coefficient de variation  $\frac{\sigma_{X_i}}{X_i}$ % est exprimé dans les tableaux de résultats sous la forme (relation III-5) :

$$\frac{\sigma_{X_i}}{\overline{X}_i}\% = CV\%$$
 III-5

Tous résultats confondus, le CV % est compris entre 0,04 % et 4,69 %. Il a en général tendance à prendre les valeurs les plus élevées pour les teneurs en phase organique les plus faibles.

Pour l'ensemble des résultats, la valeur moyenne est de :

$$\overline{CV}$$
 % = 1,25 %

On peut donc admettre que l'incertitude relative moyenne des solubilités est de l'ordre de :

$$\frac{\Delta X_i}{X_i}\% = 2,9\%$$

Cette incertitude est arrondie à 3%.

Les tableaux de résultats expérimentaux relatifs aux concentrations réciproques à l'équilibre donnent le CV pour chacun des équilibres liquide-liquide étudié ; il est possible de déterminer plus précisément l'incertitude dans chaque cas particulier.

# 11. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA CONCENTRATION DES COMPOSES MODELES DANS LA PHASE AQUEUSE

Nous avons représenté les concentrations en composé modèle dans la phase aqueuse pour les différents équilibres liquide-liquide en fonction de la température. Dans la grande majorité des cas la concentration en phase aqueuse croit en fonction de la température souvent d'une manière linéaire, en particulier pour les faibles concentrations en soluté dans la phase organique. Les figures III.2 et III.3 donnent ces allures typiques dans le cas particulier du benzène et de l'anthracène pour le système eau/paraxylène.



Figure III. 2: Système eau/paraxylène - Fraction molaire du benzène en phase aqueuse en fonction de la température



Figure III. 3: Système eau/paraxylène - Fraction molaire en phase aqueuse de l'anthracène en fonction de la température

Dans les cas particuliers du phénol pour le système eau-paraxylène et celui de la pyridine pour les trois systèmes eau-solvant de lavage, la tendance est inversée : la solubilité en phase aqueuse du composé modèle diminue en fonction de la température. La tendance est linéaire pour les concentrations les plus faibles (fig III.4 et fig III.5).



Figure III. 4: Système eau/paraxylène - Fraction molaire du phénol en phase aqueuse en fonction de la température



Figure III. 5: Système eau/palmitate de méthyle - Fraction molaire de la pyridine en phase aqueuse en fonction de la température.

# **12.** Test de coherence des concentrations en solute dans les deux phases par application de la correlation de Hands

Les données expérimentales déterminées lors de cette étude étant originales, il ne nous est pas possible d'effectuer des comparaisons avec des données bibliographiques. Afin de vérifier la cohérence de nos mesures nous avons appliqué la corrélation empirique de Hands (relation III-6) (Arda, 1992 ; Carniti et al., 1978 ; Hand, 1930) aux concentrations réciproques obtenues à température constante :

$$\ln \frac{X_{\text{Solut\acute{e}}}^{\phi Aq}}{X_{Eau}^{\phi Aq}} = A + B \ln \frac{X_{\text{Solut\acute{e}}}^{\phi \text{ org}}}{X_{Solvant}^{\phi \text{ org}}}$$
III-6

Où  $X_{\text{Soluté}}^{\phi Aq}$ : Fraction molaire du soluté dans la phase aqueuse.

 $X_{Eau}^{\phi Aq}$ : Fraction molaire de l'eau dans la phase aqueuse.

 $X_{\text{Soluté}}^{\phi \, org}$  : Fraction molaire du soluté dans la phase organique.

 $X_{Solvant}^{\phi \ org}$ : Fraction molaire du solvant dans la phase organique.

Une représentation linéaire de la relation III.6 est considérée comme un gage de la cohérence des concentrations réciproques.

Les figures représentées dans l'annexe 3 montrent la bonne cohérence des résultats relatifs aux concentrations réciproques des différents solutés pour les trois systèmes biphasiques eausolvant étudiés. En effet la corrélation de Hands conduit à des représentations linéaires pour la totalité des mélanges étudiés.

Nous présentons dans la figure III.6 un exemple sur le test de cohérence des concentrations en benzène dans le système biphasique eau/paraxylène.



Figure III. 6 : Corrélation de Hands du benzène pour le système biphasique eau/paraxylène

#### **13.** COEFFICIENT DE PARTAGE

#### **13.1.** Définition et aspect théorique

Lorsqu'on ajoute un composé dans un milieu comprenant deux phases liquides non ou partiellement miscibles, celui-ci se répartit dans ces deux phases dans des proportions bien définies dépendant de son affinité pour chacune des phases.

Dans le cas d'un soluté se partageant entre une phase organique et une phase aqueuse on a :

L'égalité des fugacités du composé dans les deux phases qui traduit l'équilibre thermodynamique conduit à la relation III-7 :

$$x_{i_{aq}} \gamma_{i_{aq}} = x_{i_{org}} \gamma_{i_{org}}$$
 III-7

 $X_{i aq}$  = fraction molaire du soluté i dans la phase aqueuse

 $X_{i \text{ org}}$  = fraction molaire du soluté i dans la phase organique

 $\gamma_{i aq}$  = coefficient d'activité du soluté i en phase aqueuse

 $\gamma_{i \text{ org}}$  = coefficient d'activité du soluté i en phase organique

On en déduit la constante de partage K<sub>i</sub> :

$$K_i = \frac{x_{iaq}}{x_{iorg}} = \frac{\gamma_{iorg}}{\gamma_{iaq}}$$
 III-8

Dans le cas général, les coefficients d'activité dépendent des concentrations, il en est de même pour K<sub>i</sub>.

Dans les relations III-7 et III-8 les coefficients d'activité sont définis selon un état de référence de solution idéale dans le sens de la loi de Raoult. Pour chaque constituant i la normalisation, dite convention symétrique, est donc la suivante :

$$\gamma_i \rightarrow 1$$
 lorsque  $x_i \rightarrow 1$  III-9

Cependant lors de nos études, la concentration en soluté pour chacune des phases est faible ou très faible :

- Dans le cas de la phase organique les concentrations en solutés exprimées en fractions molaires varient entre 1,63 x10<sup>-1</sup> et 1,20 x10<sup>-3</sup>.
- Dans le cas de la phase aqueuse, à l'exception du phénol et de la pyridine, nos solutés ont un caractère hydrophobe très marqué. Leur concentration dans cette phase peut être extrêmement faible (jusqu'à 10<sup>-10</sup> dans le cas de l'anthracène).

Il est donc logique de définir pour le soluté un coefficient d'activité selon un état de référence de solution idéale dans le sens de la loi de Henry :

$$\gamma_1 \rightarrow 1$$
 lorsque  $x_1 \rightarrow 1$  (solvant)

$$\gamma_2^* \rightarrow 1_{\text{lorsque}} x_2 \rightarrow 0_{\text{(soluté)}}$$
 III-10

Etant donné que le soluté et le solvant ne sont pas normalisés de la même manière, la convention de normalisation de la relation III-10 est dite dissymétrique.

Dans ces conditions la fugacité du soluté i dans une phase s'écrit :

$$f_i = \gamma_i^* x_i H_i \qquad \text{III-11}$$

f<sub>i</sub> : Fugacité du soluté i.

 $\gamma_i^*$ : Coefficient d'activité du soluté i.

x<sub>i</sub>: Concentration du soluté i exprimée en fraction molaire.

H<sub>i</sub>: Constante de Henry du soluté i.

L'équilibre thermodynamique entre la phase aqueuse (aq) et la phase organique (org) se traduit par la relation :

$$\gamma_{iaq}^{*} x_{iaq} H_{iaq} = \gamma_{iorg}^{*} x_{iorg} H_{iorg}$$
 III-12

 $H_{i aq}$  = Constante de Henry du soluté i en phase aqueuse.

 $H_{i \text{ org}}$  = Constante de Henry du soluté i en phase organique

On en déduit la constante de partage :

$$K_{i} = \frac{x_{iaq}}{x_{iorg}} = \frac{\gamma_{iorg}^{*}}{\gamma_{iaq}^{*}} \times \frac{H_{iorg}}{H_{iaq}}$$
 III-13

Pour la grande majorité des solutés, les concentrations en phase aqueuse sont très faibles, on a donc  $\gamma_{i aq}^{*} \approx 1$ .

Dans le cas de la phase organique, les concentrations ne sont que « modérément » faibles. Si on admet cependant que  $\gamma_{i \ org}^* \approx 1$  il en résulte un coefficient de partage indépendant de la concentration :

$$K_i = \frac{x_{iaq}}{x_{iorg}} = \frac{H_{iorg}}{H_{iaq}}$$
 III-14

On a alors un comportement « idéal » du soluté dans le sens de la loi de Henry.

#### 13.2. Incertitude sur les coefficients de partage

En admettant la même incertitude de 3 % sur chacune des concentrations  $X_i$ , on obtient par combinaison quadratique :

$$\left(\frac{\Delta K}{K}\right)\% = 4\%$$

# 13.3. Evaluation du comportement idéal des solutés dans les différents systèmes ternaires à pression atmosphérique et à 303,15K, 323,15K et 343,15K

Pour évaluer l'idéalité des systèmes, nous avons étudié l'allure de l'isotherme reliant la concentration du soluté dans la phase aqueuse en fonction de celle dans la phase organique. Une tendance linéaire observée conduit à dire que le mélange est idéal (coefficient de partage constant). Dans le cas contraire (solution non idéale) une tendance polynomiale est obtenue (Chiou, 2002). Pour tous les solutés étudiés les tendances obtenues sont relativement linéaires (coefficient de corrélation R<sup>2</sup> compris entre 1 et 0,977). On en déduit un comportement sensiblement idéal des différents solutés dans les trois systèmes biphasiques eau/solvant. Nous donnons à titre d'exemple l'allure des trois isothermes du benzène pour le système eau/paraxylène (figure III.7).



Figure III. 7 : Equilibre de partage du benzène dans le système eau/paraxylène. Variation de la fraction molaire en phase aqueuse du benzène en fonction de sa fraction molaire en phase organique.

# 13.4. Détermination du coefficient de partage des composés modèles de goudrons à la pression atmosphérique et à 303,15K ou 308,15K, 323,15K et 343,15K

Les tableaux III.19 à III.21 donnent les coefficients de partages correspondant aux différents composés modèles à différentes températures et pour les différentes concentrations massiques initiales dans le solvant dans le cas des systèmes eau/paraxylène, eau/palmitate de méthyle et eau/oléate de méthyle.

**Tableau III. 19 :** Coefficient de partage des composés modèles à 303,15 K ou 308,15 K pour les systèmes eau/paraxylène, eau/palmitate de méthyle et eau/oléate de méthyle

Température	Concentrations massiques	Composé	Coefficient de partage dans le paraxylène	Coefficient de partage dans l'oléate de méthyle	Température	Coefficient de partage dans le palmitate de méthyle
		Benzène	5,53 x 10 <sup>-4</sup>	2,85 x10 <sup>-4</sup>		4,04 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	1,28 x 10 <sup>-4</sup>	8,22 x10 <sup>-5</sup>		9,97 x10 <sup>-5</sup>
		Phénol	1,05 x 10 <sup>-1</sup>	5,61 x10 <sup>-3</sup>		9,76 x10 <sup>-3</sup>
	0,5%	Thiophène	7,24 x10 <sup>-4</sup>	5,09 x10 <sup>-4</sup>		7,06 x10 <sup>-4</sup>
		Pyridine	1,07 x10 <sup>-1</sup>	5,31 x10 <sup>-2</sup>		5,09 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	1,33 x10 <sup>-5</sup>	1,30 x10 <sup>-5</sup>		7,66 x10 <sup>-6</sup>
		Phénanthrène	2,77 x10 <sup>-6</sup>	5,10 x10 <sup>-7</sup>		8,16 x10 <sup>-6</sup>
	0,2%	Anthracène	3,13 x10 <sup>-6</sup>	3,71 x10 <sup>-7</sup>	308,15 K	8,49 x10 <sup>-6</sup>
	2%	Benzène	5,97 x 10 <sup>-4</sup>	3,01 x10 <sup>-4</sup>		4,74 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	1,26 x 10 <sup>-4</sup>	8,60 x10 <sup>-5</sup>		1,04 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	9,96 x 10 <sup>-2</sup>	5,86 x10 <sup>-3</sup>		7,54 x10 <sup>-3</sup>
303 15 K		Thiophène	7,46 x10 <sup>-4</sup>	5,36 x10 <sup>-4</sup>		6,37 x10 <sup>-4</sup>
505,15 K		Pyridine	1,04 x10 <sup>-1</sup>	4,62 x10 <sup>-2</sup>		5,17 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	1,39 x10 <sup>-5</sup>	1,25 x10 <sup>-5</sup>		7,20 x10 <sup>-6</sup>
		Phénanthrène	2,04 x10 <sup>-6</sup>	4,75 x10 <sup>-7</sup>		5,57 x10 <sup>-6</sup>
	0,4%	Anthracène	2,33 x10 <sup>-6</sup>	3,68 x10 <sup>-7</sup>		5,91 x10 <sup>-6</sup>
		Benzène	6,41 x 10 <sup>-4</sup>	2,97 x10 <sup>-4</sup>		5,13 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	1,25 x 10 <sup>-4</sup>	9,85 x10 <sup>-5</sup>		1,15 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	8,13 x 10 <sup>-2</sup>	6,72 x10 <sup>-3</sup>		8,55 x10 <sup>-3</sup>
	5%	Thiophène	7,64 x10 <sup>-4</sup>	5,82 x10 <sup>-4</sup>		7,39 x10 <sup>-4</sup>
		Pyridine	1,06 x10 <sup>-1</sup>	4,86 x10 <sup>-2</sup>		6,18 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	1,37 x10 <sup>-5</sup>	1,07 x10 <sup>-5</sup>		7,26 x10 <sup>-6</sup>
		Phénanthrène	1,73 x10 <sup>-6</sup>	4,50 x10 <sup>-7</sup>		4,32 x10 <sup>-6</sup>
	0,8%	Anthracène	2,16 x10 <sup>-6</sup>	3,59 x10 <sup>-7</sup>		4,54 x10 <sup>-6</sup>

**Tableau III. 20 :** Coefficient de partage des composés modèles à 323,15K pour les systèmes eau/paraxylène, eau/palmitate de méthyle et eau/oléate de méthyle

Température	Concentrations massiques	Composé	Coefficient de partage dans le paraxylène	Coefficient de partage dans le palmitate de méthyle	Coefficient de partage dans l'oléate de méthyle
		Benzène	6,52 x 10 <sup>-4</sup>	4,51 x10 <sup>-4</sup>	3,35 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	1,62 x 10 <sup>-4</sup>	1,17 x10 <sup>-4</sup>	1,01 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	9,04 x 10 <sup>-2</sup>	1,15 x10 <sup>-2</sup>	7,30 x10 <sup>-3</sup>
	0,5%	Thiophène	8,90 x10 <sup>-4</sup>	7,88 x10 <sup>-4</sup>	8,77 x10 <sup>-4</sup>
		Pyridine	8,31 x10 <sup>-2</sup>	4,68 x10 <sup>-2</sup>	4,49 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	1,89 x10 <sup>-5</sup>	1,08 x10 <sup>-5</sup>	1,78 x10 <sup>-5</sup>
		Phénanthrène	4,43 x10 <sup>-6</sup>	1,27 x10 <sup>-5</sup>	9,68 x10 <sup>-7</sup>
	0,2%	Anthracène	6,09 x10 <sup>-6</sup>	1,70 x10 <sup>-5</sup>	5,92 x10 <sup>-7</sup>
		Benzène	7,32 x 10 <sup>-4</sup>	5,07 x10 <sup>-4</sup>	3,73 x10 <sup>-4</sup>
	2%	Toluène	1,62 x 10 <sup>-4</sup>	1,14 x10 <sup>-4</sup>	9,79 x10 <sup>-5</sup>
		Phénol	8,10 x 10 <sup>-2</sup>	8,63 x10 <sup>-3</sup>	7,67 x10 <sup>-3</sup>
323 15 K		Thiophène	9,19 x10 <sup>-4</sup>	7,63 x10 <sup>-4</sup>	9,04 x10 <sup>-4</sup>
525,15 K		Pyridine	8,45 x10 <sup>-2</sup>	4,91 x10 <sup>-2</sup>	3,95 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	1,94 x10 <sup>-5</sup>	1,07 x10 <sup>-5</sup>	1,70 x10 <sup>-5</sup>
		Phénanthrène	3,14 x10 <sup>-6</sup>	8,75 x10 <sup>-6</sup>	8,70 x10 <sup>-7</sup>
	0,4%	Anthracène	4,75 x10 <sup>-6</sup>	1,04 x10 <sup>-5</sup>	6,15 x10 <sup>-7</sup>
		Benzène	7,67 x 10 <sup>-4</sup>	5,63 x10 <sup>-4</sup>	3,57 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	1,62 x 10 <sup>-4</sup>	1,27 x10 <sup>-4</sup>	1,06 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	6,79 x 10 <sup>-2</sup>	9,98 x10 <sup>-3</sup>	8,00 x10 <sup>-3</sup>
	5%	Thiophène	9,28 x10 <sup>-4</sup>	8,19 x10 <sup>-4</sup>	9,12 x10 <sup>-4</sup>
		Pyridine	8,35 x10 <sup>-2</sup>	5,58 x10 <sup>-2</sup>	4,18 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	1,88 x10 <sup>-5</sup>	1,01 x10 <sup>-5</sup>	1,42 x10 <sup>-5</sup>
		Phénanthrène	2,44 x10 <sup>-6</sup>	7,38 x10 <sup>-6</sup>	8,28 x10 <sup>-7</sup>
	0,8%	Anthracène	4,72 x10 <sup>-6</sup>	8,68 x10 <sup>-6</sup>	6,21 x10 <sup>-7</sup>

**Tableau III. 21:** Coefficient de partage des composés modèles à 343,15K pour les systèmes eau/paraxylène, eau/palmitate de méthyle et eau/oléate de méthyle

Température	Concentrations massiques	Composé	Coefficient de partage dans le paraxylène	Coefficient de partage dans le palmitate de méthyle	Coefficient de partage dans l'oléate de méthyle
		Benzène	8,06 x 10 <sup>-4</sup>	5,23 x10 <sup>-4</sup>	3,86 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	1,92 x 10 <sup>-4</sup>	1,37 x10 <sup>-4</sup>	1,22 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	7,47 x 10 <sup>-2</sup>	1,38 x10 <sup>-2</sup>	9,78 x10 <sup>-3</sup>
	0,5%	Thiophène	1,17 x10 <sup>-3</sup>	9,16 x10 <sup>-4</sup>	1,25 x10 <sup>-3</sup>
		Pyridine	7,09 x10 <sup>-2</sup>	4,29 x10 <sup>-2</sup>	3,71 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	2,92 x10 <sup>-5</sup>	1,66 x10 <sup>-5</sup>	2,22 x10 <sup>-5</sup>
		Phénanthrène	7,28 x10 <sup>-6</sup>	2,49 x10 <sup>-5</sup>	1,72 x10 <sup>-6</sup>
	0,2%	Anthracène	9,51 x10 <sup>-6</sup>	3,67 x10 <sup>-5</sup>	1,09 x10 <sup>-6</sup>
		Benzène	8,73 x 10 <sup>-4</sup>	6,05 x10 <sup>-4</sup>	4,37 x10 <sup>-4</sup>
	2%	Toluène	1,95 x 10 <sup>-4</sup>	1,42 x10 <sup>-4</sup>	1,21 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	7,36 x 10 <sup>-2</sup>	1,02 x10 <sup>-2</sup>	1,02 x10 <sup>-2</sup>
3/13 15 K		Thiophène	1,15 x10 <sup>-3</sup>	8,71 x10 <sup>-4</sup>	1,25 x10 <sup>-3</sup>
545,15 K		Pyridine	7,27 x10 <sup>-2</sup>	4,52 x10 <sup>-2</sup>	3,18 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	3,00 x10 <sup>-5</sup>	1,59 x10 <sup>-5</sup>	2,09 x10 <sup>-5</sup>
		Phénanthrène	5,71 x10 <sup>-6</sup>	2,16 x10 <sup>-5</sup>	1,66 x10 <sup>-6</sup>
	0,4%	Anthracène	9,09 x10 <sup>-6</sup>	2,55 x10 <sup>-5</sup>	1,05 x10 <sup>-6</sup>
		Benzène	9,10 x 10 <sup>-4</sup>	6,65 x10 <sup>-4</sup>	4,27 x10 <sup>-4</sup>
		Toluène	2,05 x 10 <sup>-4</sup>	1,62 x10 <sup>-4</sup>	1,28 x10 <sup>-4</sup>
		Phénol	6,01 x 10 <sup>-2</sup>	1,20 x10 <sup>-2</sup>	1,07 x10 <sup>-2</sup>
	5%	Thiophène	1,18 x10 <sup>-3</sup>	1,06 x10 <sup>-3</sup>	1,41 x10 <sup>-3</sup>
		Pyridine	6,96 x10 <sup>-2</sup>	5,10 x10 <sup>-2</sup>	3,37 x10 <sup>-2</sup>
		Naphtalène	2,83 x10 <sup>-5</sup>	1,52 x10 <sup>-5</sup>	1,96 x10 <sup>-5</sup>
		Phénanthrène	4,75 x10 <sup>-6</sup>	1,58 x10 <sup>-5</sup>	1,51 x10 <sup>-6</sup>
	0,8%	Anthracène	9,72 x10 <sup>-6</sup>	2,12 x10 <sup>-5</sup>	1,10 x10 <sup>-6</sup>

Dans l'annexe 4 (figures A.4.1 à A.4.8) nous avons représenté les variations des coefficients en fonction de la température et des différentes teneurs en composés modèles dans les trois solvants d'extraction.

Compte tenu du mode de définition du coefficient de partage les faibles valeurs de K correspondent à des faibles teneurs en goudrons de la phase aqueuse donc à une meilleure élimination de ces derniers lors de l'opération de lavage du gaz de synthèse.

Les résultats peuvent être analysés par l'examen des valeurs relatives des coefficients de partage des différents solutés en fonction de leur nature et concentration de celle du solvant de lavage et de leur variation sous l'effet de la température.

## 13.5. Influence de la nature du soluté sur les coefficients de partage

On observe (tableaux III.19, III.20 et III.21) que le phénol et la pyridine ont de loin, les coefficients de partage les plus élevés (entre 0,1 et 0,01 selon le solvant). Cette propriété est due au caractère acide du phénol et polaire de la pyridine, ces composés ayant une affinité importante pour l'eau. Il est ainsi à prévoir que l'élimination de ces composés par lavage sera difficile quelque soit le solvant.

Dans le cas particulier du phénol, la constante de partage pour le palmitate de méthyle et l'oléate de méthyle est dix fois plus faible que pour le paraxylène, ce qui peut être dû à la présence des groupements polaires de la fonction ester du solvant. A un degré moindre les autres solutés, à l'exception des polyaromatiques à 3 cycles, ont un même comportement. Pour le phénanthrène et l'anthracène, les interactions  $\pi$ - $\pi$  avec le paraxylène pourraient expliquer des coefficients de partage plus faibles que ceux du palmitate de méthyle.

Dans le tableau III.22 nous avons rapporté les logarithmes des coefficients de partage eau/octanol (K<sub>ow</sub>) des différents composés modèles trouvés dans la littérature.

Composé	Log Kow
Benzène	2,13 (Fujita et al., 1964)
Toluène	2,69 (Fujita et al., 1964)
Phénol	1,46 (Fujita et al., 1964)
Thiophène	1,81 (Fujita et al., 1965)
Pyridine	0,65 (Fujita et al., 1965)
Naphtalène	3,37 (Fujita et al., 1964)
Phénanthrène	4,46 (Fujita et al., 1964)
Anthracène	4,45 (Fujita et al., 1964)
Pour la majorité des composés, on peut remarquer une corrélation logarithmique assez bien vérifiée entre les coefficients de partage et l'hydrophobie (figure III.8): plus la molécule est hydrophobe, plus son coefficient de partage est faible. Seul le phénol en présence du paraxylène, l'anthracène et le phénanthrène en présence du palmitate de méthyle s'éloignent de la corrélation.



**Figure III. 8**: Relation entre le coefficient de partage K à 30°C/35°C et le Kow à 25°C (concentration initiale du soluté en phase organique = 2%)

#### 13.6. Influence de la concentration en soluté sur les coefficients de partage

Dans le cas d'un comportement idéal, le coefficient de partage est indépendant de la concentration en soluté. On peut observer (figures A.4.1 à A.4.8) que le thiophène, toluène, pyridine et naphtalène en présence du paraxylène, le phénol en présence du palmitate de méthyle, le benzène, phénol et naphtalène en présence de l'oléate de méthyle conduisent à des faisceaux de courbes pratiquement confondues pour les différentes concentrations. Les

variations les plus importantes des coefficients de partage en fonction de la concentration sont observées pour les polyaromatiques.

Le comportement des différents solutés est mieux mis en évidence si on définit la variation relative du coefficient de partage en fonction de la concentration en composé modèle par la relation :

$$\frac{\Delta K}{K} \% = 100 \frac{K_{\text{max}} - K_{\text{min}}}{(K_{\text{max}} + K_{\text{min}})/2}$$
 III-1

 $K_{\text{max}}$  : Valeur de K à la concentration maximale en composé modèle

K<sub>min</sub>: Valeur de K à la concentration minimale en composé modèle

Dans la figure III.9 nous avons porté les valeurs de  $\Delta K/K$  % calculé à la température moyenne de 50°C pour les différents composés.



Figure III. 9: Variation du coefficient de partage K à 50°C en fonction de la concentration en soluté.

Nous pouvons observer (figure III.9) que dans la majorité des cas  $\Delta K/K$  % est relativement faible, inférieur à 20% dû à un comportement sensiblement idéal pour des concentrations en composé modèle variant dans un rapport de 1 à 10.

Le phénanthrène et l'anthracène ont par contre un comportement particulier. Pour ces composés, les coefficients de partage diminuent fortement lorsque la concentration en soluté dans la phase organique augmente, alors que dans le cas du naphtalène le coefficient de partage est relativement constant.

Pour expliquer cette tendance nous avons comparé dans le tableau III.23 la concentration de ces solutés dans la phase aqueuse lorsque leur concentration en phase organique est la plus élevée à leur solubilité dans l'eau pure.

**Tableau III. 23**: Comparaison entre la teneur de la phase aqueuse en polyaromatiques et leur solubilité dans l'eau pure.

	Concentration da	Solubilité dans				
Composé		Solvants de lavage				
	Paraxylène (30°C)Palmitate de méthyle (35°C)Oléate de méthyle (30°C)		(Fraction molaire)			
Naphtalène	5,71 x 10 <sup>-7</sup>	7,18 x 10 <sup>-7</sup>	1,15 x 10 <sup>-6</sup>	4,8 x 10 <sup>-6</sup> (May et al., 1983)		
Phénanthrène	5,26 x 10 <sup>-8</sup>	3,17 x 10 <sup>-7</sup>	3,60 x 10 <sup>-8</sup>	1,29 x 10 <sup>-7</sup> (May and S.P.Wasik, 1978)		
Anthracène	1,03 x 10 <sup>-8</sup>	5,50 x 10 <sup>-8</sup>	4,71 x 10 <sup>-9</sup>	6,18 x 10 <sup>-9</sup> (Velapodi et al., 1983)		

On observe que dans le cas du naphtalène les concentrations dans la phase aqueuse sont environ 4 à 8 fois plus faibles que sa solubilité dans l'eau pure. Par contre dans le cas du phénanthrène et de l'anthracène en présence du paraxylène et du palmitate de méthyle, les concentrations en phase aqueuse sont très proches et même supérieures aux solubilités dans l'eau pure. On peut donc comprendre que pour ces deux polyaromatiques leur transfert de la phase organique (paraxylène et palmitate de méthyle) vers la phase aqueuse se fasse d'autant plus difficilement que leur concentration en phase organique est élevée, entrainant ainsi une diminution importante des coefficients de partage et un comportement non idéal prononcé. Les concentrations en phase aqueuse supérieures aux solubilités dans l'eau pure peuvent être interprétées comme résultant de la solubilisation partielle des solvants (paraxylène ou palmitate de méthyle), augmentant ainsi le « pouvoir solvant » de l'eau pure.

Signalons que la faible solubilité de l'anthracène dans les trois solvants (solubilité en phase organique exprimée en fraction molaire de l'ordre de  $4.10^{-2}$  à 30°C) peut entrainer des risques de précipitation à l'état solide de ce composé au cours du lavage.

#### 13.7. Influence de la nature du solvant sur les coefficients de partage

La figure III.10, représentant les coefficients de partage calculés à la concentration intermédiaire en soluté permet de mieux visualiser l'influence de la nature du solvant. On peut observer (figure III.10) que les biodiesels sont les solvants les plus favorables dans le cas du benzène, toluène, phénol et pyridine. Pour ces composés parmi les deux biodiesels étudiés c'est l'oléate de méthyle qui conduit dans la plupart des cas aux coefficients de partage les plus faibles.

Dans le cas du thiophène et du naphtalène, les trois solvants sont équivalents.

Dans le cas du phénanthrène et de l'anthracène, l'efficacité du solvant de lavage croit dans l'ordre : méthyl palmitate, paraxylène et méthyl oléate.



**Figure III. 10**: Influence de la nature du soluté et du solvant sur les coefficients de partage K à 50 °C (concentration initiale du soluté en phase organique : 2% pour tous les solutés sauf pour l'anthracène : 0.4%)

#### 13.8. Influence de la température sur les coefficients de partage

Afin de mieux visualiser l'influence de la température sur les coefficients de partage nous avons calculé leur rapport  $R_k$  aux deux températures extrêmes, pour une concentration intermédiaire en composé modèle (2% ou 0.4%) :

$$R_{k} = \frac{K_{70^{\circ}C}}{K_{30;35^{\circ}C}}$$
 III-2

Avec :

 $K_{70^{\circ}C}$ : Coefficient de partage à 70°C

 $K_{30; 35^{\circ}C}$ : Coefficient de partage à 30°C ou 35°C selon le solvant de lavage



Figure III. 11: Variation du coefficient de partage en fonction de la température (concentration en soluté à 2% pour tous les solutés sauf pour l'anthracène 0.4%)

On observe (figure A.4.1 à figure A.4.8, figure III.11) que pour tous les composés modèles, à l'exception de la pyridine en présence des trois solvants et du phénol en présence du paraxylène, le coefficient de partage augmente avec la température ( $R_k > 1$ ). Pour un  $\Delta t$  de 40°C cette augmentation varie selon le composé : entre une vingtaine de pourcent pour le benzène-toluène-phénol et un facteur de 2 à 4 pour le naphtalène, le phénanthrène et l'anthracène. Il en résulte que pour ces composés, une température de lavage de 30 °C est à privilégier.

Le comportement particulier du phénol et de la pyridine ( $R_k < 1$ ) est à rapprocher à la polarité élevée de ces composés pouvant aller jusqu'à l'ionisation en milieu aqueux (phénol). Il en résulte l'établissement d'interactions importantes en milieu aqueux (liaisons hydrogène) qui sont défavorisées par une augmentation de la température.

Ainsi pour les systèmes phénol/paraxylène, pyridine/paraxylène, palmitate de méthyle et oléate de méthyle, une température de 70°C est en principe plus efficace. Cependant, dans le cas présent la variation de coefficient de partage sous l'effet de la température est assez faible : par exemple à peine 30% pour le système pyridine/palmitate de méthyle lorsque la température varie de 35°C à 70°C. De plus ces composés sont volatils (en particulier la pyridine), il en résulte à 70°C un transfert important en phase vapeur ce qui est néfaste au

procédé. Ceci nous conduit à recommander une température de lavage de 30°C pour tous les solutés modèles.

#### 13.9. Sélectivité des équilibres liquide-liquide

La sélectivité (S) d'un solvant utilisé par exemple pour extraire un soluté dissout en phase aqueuse, exprime « l'aptitude » du solvant à extraire préférentiellement le soluté.

Elle est donnée par la relation :

$$S = \frac{(x_1 / x_2)_{Solvant \ d'Extraction}}{(x_1 / x_2)_{Phase \ Aqueuse}} = \frac{(x_1)_{SE} \times (x_2)_{PA}}{(x_2)_{SE} \times (x_1)_{PA}}$$
III-3

Où x représente la fraction molaire, l'indice 1 représente le soluté (composé modèle des goudrons) et l'indice 2 représente l'eau.

On considère habituellement qu'un « bon extractant » doit avoir une sélectivité supérieure à 100.

Dans notre cas  $(x_1)_{SE}$  correspond aux concentrations en soluté dans la phase organique, il est compris entre  $10^{-1}$  et  $10^{-3}$ .

 $(x_2)_{PA}$  est pratiquement égal à 1.

 $(x_2)_{SE}$  est faible car les solvants sont non polaires et hydrophobes.

 $(x_1)_{PA}$  est également très faible car les solutés sont hydrophobes, à l'exception du phénol et de la pyridine.

Ainsi le numérateur de S est de l'ordre de  $10^{-1}$  à  $10^{-3}$  alors que le dénominateur est très faible (ce dernier peut atteindre  $\approx 10^{-10}$ ). Il en résulte des valeurs de S particulièrement élevées.

Le tableau III.24 donne la sélectivité calculée à température et composition intermédiaires. On observe des sélectivités très élevées. Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour le phénol et la pyridine qui sont les composés les plus polaires.

Température (K)	Concentrations massiques	Composé	(S) dans le paraxylène	(S) dans le palmitate de méthyle	(S) dans l'oléate de méthyle
		Benzène	$2,92  ext{ x10}^{5}$	$5,02  ext{ x10}^4$	8,23 x10 <sup>4</sup>
	2%	Toluène	$1,32 \times 10^6$	$2,23  ext{ x10}^{5}$	$3,13  ext{ x10}^{5}$
323,15		Phénol	$2,64  ext{ x10}^3$	$2,95 \text{ x}10^3$	$3,99  ext{ x10}^3$
		Thiophène	2,31 x10 <sup>5</sup>	3,33 x10 <sup>4</sup>	3,39 x10 <sup>4</sup>
		Pyridine	$2,53  ext{ x10}^3$	5,18 x10 <sup>2</sup>	$7,74  ext{ x10}^2$
		Naphtalène	$1,12 \text{ x} 10^7$	2,39 x10 <sup>6</sup>	1,81 x10 <sup>6</sup>
		Phénanthrène	6,81 x10 <sup>7</sup>	$2,90  ext{ x10}^{6}$	$3,53  ext{ x10}^7$
	0,4%	Anthracène	4,48 x10 <sup>7</sup>	$2,44  ext{ x10}^{6}$	5,33 x10 <sup>7</sup>

**Tableau III. 24 :** Sélectivité des trois solvants à 323,15 K pour des concentrations massiques de 2% (ou 0,4%) en composés modèles.

C'est le paraxylène qui présente généralement les sélectivités les plus grandes, souvent un facteur dix par rapport aux deux esters.

Les sélectivités du palmitate de méthyle et de l'oléate de méthyle sont très voisines pour tous les solutés sauf pour le phénanthrène et l'anthracène.

Les sélectivités varient peu en fonction de la concentration ou de la température.

#### **14.** CONCLUSION

Dans ce chapitre, qui constitue la partie centrale de nos travaux de thèse, nous avons présenté les études réalisées sur les systèmes liquide-liquide eau-solvant de lavage-composés modèle des goudrons. Trois solvants de lavage ont été étudiés :

- Un solvant d'origine fossile apte à un captage efficace des goudrons : le paraxylène.
- Deux bio-solvants constituant les biodiesels déjà utilisés empiriquement dans certains procédés d'épuration du biogaz : le palmitate de méthyle et l'oléate de méthyle.

Huit composés modèles ont été sélectionnés afin de représenter au mieux le très grand nombre de composés constituant les « goudrons » du biogaz : benzène, toluène, phénol, thiophène, pyridine, naphtalène, phénanthrène et anthracène.

Pour une question de commodité des expériences ces composés modèle ont été dissouts préalablement dans le solvant de lavage à trois concentrations initiales variant selon le cas

entre 0,5% et 5% pour tous les composés modèle de goudrons sauf pour l'anthracène (0,2% à 0,8%). Pour chacune de ces trois concentrations trois températures ont été étudiées. Ces conditions expérimentales correspondent sensiblement à celles mises en œuvre dans les procédés existants ou en cours de conceptions et/ou de test (pilote « GAYA »).

Il en résulte un travail expérimental particulièrement abondant dont l'essentiel consiste à analyser les phases en équilibre dans des conditions souvent difficiles vu les concentrations à déterminer (jusqu'à 10<sup>-10</sup> en fraction molaire pour la phase aqueuse). Malgré ces difficultés, la corrélation empirique de Hands portant sur les concentrations réciproques à l'équilibre, est bien vérifiée pour tous les systèmes étudiés, ce qui est un gage de la cohérence des analyses.

Nous estimons que les coefficients de partage eau-solvant des différents composés modèles sont donnés avec une incertitude moyenne de 4%.



Figure III. 12 : Variation des coefficients de partage des solutés en fonction de leur nature de celle du solvant et de la température (concentration initiale en soluté dans la phase organique = 2%)

La figure III.12 représente les coefficients de partage des huit composés modèles, calculés à la concentration moyenne de 2% en phase organique, dans le cas des trois solvants et pour les trois températures.

Compte tenu de sa définition, de faibles valeurs du coefficient de partage correspondent à une absorption efficace des composés modèles par la phase organique.

On voit ainsi que dans la grande majorité des cas les bio-solvants sont plus efficaces que le « pétrosolvant ». Les seules exceptions concernent les triaromatiques en présence du palmitate de méthyle mais vu les très faibles valeurs des coefficients de partage (au voisinage de  $10^{-5}$ ), le palmitate de méthyle convient également pour ces deux composés.

Dans le cas de la pyridine et surtout du phénol, les bio-solvants sont potentiellement plus efficaces que le paraxylène. Ces deux composés seront cependant les moins bien éliminés de tous. Avec des coefficients de partage très voisins pour le thiophène (de l'ordre de  $10^{-4}$ ), les trois solvants ont un comportement très similaire pour ce composé.

L'effet de la température sur les coefficients de partage est faible. Afin de limiter la teneur en eau, en solvant et en composés modèles résiduels dans le biogaz épuré par lavage, la température de lavage la plus faible possible est à recommander (soit 30/35°C selon le bio-solvant).

Au vu de la très faible solubilité de l'eau dans les trois solvants et du caractère hydrophobe des composés modèles, à l'exception du phénol et de la pyridine, les sélectivités sont très élevées.

Par suite de leur polarité ou propriétés acido-basiques, pour ces deux derniers constituants, les sélectivités sont modérées (au voisinage de 10<sup>3</sup>).

### Chapitre 4 :

# Etude expérimentale des équilibres liquide-liquide-vapeur des systèmes solvant de lavage-eau et solvant de lavage-composé modèle-eau

#### 1. INTRODUCTION

L'opération de lavage du biogaz conduit en réalité à un équilibre triphasique liquide-liquidevapeur. Le biogaz « épuré » des goudrons sera donc saturé en eau et en solvant. Il contiendra également des traces des composés des goudrons les plus volatils, soit dans notre cas parmi les composés modèles sélectionnés, principalement des traces de benzène, toluène, phénol, thiophène et pyridine.

L'étude des équilibres triphasiques des systèmes solvant de lavage-eau et solvant de lavagecomposé modèle-eau est ainsi indispensable à la caractérisation thermodynamique du lavage.

Cette étude a été réalisée avec deux appareils statiques dont les domaines d'étude sont complémentaires :

- Un appareil statique dit « basse pression » utilisé pour déterminer les tensions de vapeur des solvants de lavage.
- Un appareil statique dit « moyenne pression » utilisé pour les études triphasiques.

#### 2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

#### 2.1. Dispositif statique dit « basse pression »

La méthode statique directe consiste à mesurer la tension de vapeur d'un corps pur ou d'un mélange à l'aide d'un capteur de pression. Pour cela, la substance à étudier est placée dans une cellule préalablement vidée d'air. Le produit dégazé est ensuite maintenu à température constante. Sa pression de vapeur est mesurée lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. L'appareil dont nous disposons, est équipé d'un capteur différentiel très sensible et d'un capteur de pression absolue. La mesure de pression consiste à appliquer cette dernière du côté mesure du capteur (P<sub>1</sub>) sachant que le côté référence (P<sub>2</sub>) est maintenu sous vide grâce à un système de pompe primaire à palettes couplée en série avec une pompe à diffusion. Ainsi une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa est obtenue, ce qui nous permet de la négliger (Figure IV.1).



Figure IV. 1 : Appareil statique « basse pression » pour mesure de la pression de vapeur  $(P_1 : côté mesure - P_2 : côté référence)$ 

a: cellule de mesure ; b : vanne ; c : Flexible ; d : Capteur de pression absolue (Rosemount) ; e : Piège à azote liquide ; f : pompes à vides ; g : enceinte thermorégulée ; M : capteur de pression différentielle (MKS)

Pour des pressions dépassant 1,3 kPa, de l'air est introduit du côté référence du capteur MKS. Le capteur de pression Rosemount est utilisé pour une mesure précise de la pression de l'air introduit. Ainsi la gamme de pression mesurable peut atteindre 200 kPa. Les incertitudes des mesures sont données par le tableau IV.1.

	Domaine de pressions (Pa)							
	$1 \le P \le 600$	$1 \le P \le 600$ $600 \le P \le 1300$ $P > 1300$						
Incertitude $\frac{\Delta P^{vap}}{P^{vap}}$ (%)	≤2	1	0,3					
Δt°C		± 0,02 °C						

Tableau IV. 1 : Incertitudes sur les mesures de pression de vapeur par le dispositif statique « basse pression »

La cellule est équipée d'un système d'agitation à déplacement alternatif vertical par entrainement magnétique. L'intérêt de l'agitation est de permettre d'atteindre rapidement l'équilibre liquide-vapeur et d'assurer une bonne homogénéité du liquide.

Le dégazage du liquide est réalisé dans un dispositif annexe (figure IV.2) couplé à la cellule d'équilibre liquide-vapeur. Il est effectué en portant le liquide à ébullition sous vide primaire avec reflux total. Une électrovanne temporisée ( $V_2$ ) permet l'évacuation intermittente de l'air issu du dégazage. Après dégazage la manœuvre de la vanne ( $V_3$ ) permet l'introduction d'un échantillon de liquide dégazé dans la cellule d'équilibre liquide-vapeur.

La parfaite maitrise du dégazage est primordiale pour l'obtention des bonnes mesures.

Les canalisations, les vannes et le capteur de pression (zone délimitée par un pointillé) sont maintenus à une température supérieure à celle des équilibres liquide-vapeur (généralement entre 50 et 200°C) afin d'éliminer tout risque de condensation des vapeurs dans le dispositif.

Le capteur de pression différentielle (MKS) et le capteur de pression absolue (Rosemount) ont été étalonnés en appliquant à la cellule de mesure une pression d'azote mesurée au moyen d'un manomètre en U contenant respectivement de l'huile apiezon ou du mercure. Les dénivellations du manomètre ont été mesurées avec un cathétomètre de marque « BOUTY » gradué au micromètre près. Les corrections de température ont été apportées sur les masses volumiques des deux liquides manométriques et sur la dilatation de la règle du cathétomètre. Le diamètre du tube en verre constituant le manomètre étant important (20 mm) il n'y a pas eu lieu d'apporter les corrections de « hauteur du ménisque ».



Figure IV. 2 : Système de dégazage :

A : ampoule de préparation de mélange ; B : Réfrigérant alimenté en eau glacée ; C : ampoule de dégazage ; D : soudure verre-métal chauffée ; E : cellule de mesure ; F : agitateur magnétique ; G : bain thermostaté ; V<sub>1</sub> et V<sub>3</sub>: Vannes ; V<sub>2</sub> : électrovanne

#### 2.2. Appareil statique de mesure des pressions de vapeur dit « moyenne pression »

Cet appareil (figure IV.3) fonctionne sur le même principe que l'appareil « basse pression ». La cellule d'équilibre liquide-vapeur est placée dans un four et est en liaison avec un capteur de pression absolue.



Figure IV. 3 : Dispositif expérimental pour les mesures des pressions de vapeurs.

A : Ampoule de préparation de mélange ; B : Electrovanne ; C : Réfrigérant alimenté en eau glacée; D : Ampoule de dégazage; E : Soudure verre-métal chauffée; F : Vanne de purge; G : Azote Liquide+Pompe; H : Bain thermostaté; I : Cellule de mesure ; J : Agitateur magnétique ; K : Capteur de pression Keller « surchauffé ». Il permet ainsi de réaliser des mesures à des températures et pressions plus élevées :

$$20 \le t (^{\circ}C) \le 300$$
  
 $0,01 \le P (bar) \le 60$ 

Selon le domaine de pression à mesurer, trois capteurs de pression absolue ayant des étendues de mesures complémentaires sont utilisables (3 bar - 10 bar - 60 bar).

Comme dans le cas de l'appareil « basse pression », le capteur de pression est porté à une température supérieure à celle de l'équilibre liquide-vapeur.

En plus de sa particularité d'avoir un domaine de mesure très étendu, cet appareil est équipé d'un dispositif de dégazage spécialement mis au point dans le cadre de ce travail (figure IV.4).



Figure IV. 4 : Système de dégazage pour l'étude des tensions de vapeur d'un mélange non miscible

En effet le dispositif habituel (figure IV.3) ne permet pas un dégazage aisé dans le cas d'un mélange de deux liquides non miscibles : la mise en ébullition sous vide du système biphasique ne permet que l'ébullition et le dégazage du constituant le plus volatil (eau dans

notre cas). Le composé peu volatil (solvant de lavage) reste ainsi non dégazé. Il en résulte des dérives de pression lorsqu'on étudie les équilibres liquide-liquide-vapeur.

Avec le nouveau dispositif le constituant le moins volatil est introduit en premier dans l'ampoule de dégazage, puis dégazé. Le second constituant est ensuite ajouté et dégazé à son tour.

Au cours de notre étude nous avons utilisé un capteur de pression KELLER dont l'étendue de mesure est de 3 bar. Il a été étalonné en introduisant dans la cellule d'équilibre liquide-vapeur une pression d'azote mesurée avec un capteur étalon du type MKS absolu d'étendue de mesure 1 Mpa certifié à 0.1%.

#### Contrôle de l'appareil statique « moyenne pression » :

L'appareil « moyenne pression » a été contrôlé en mesurant les pressions de vapeur de l'eau. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau IV.2.

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
40,51	7633	7628	0,07
60,39	20497	20532	-0,17
80,08	48118	48098	0,04
99,89	101980	101810	0,17
119,6	196560	196760	-0,10
		$\frac{\Delta P}{P} $ (%)	0,11

Tableau I	V. 2	:	Pression	de	vapeur	de	1	'eau.
-----------	------	---	----------	----	--------	----	---	-------

P<sub>exp</sub> : Pression expérimentale

P<sub>calc</sub> : Pression ajustée par l'équation d'Antoine

$$\frac{\Delta P}{P}(\%) = 100 \times \frac{P_{\exp} - P_{calc}}{P_{calc}}$$
$$\frac{\left|\frac{\Delta P}{P}\right|(\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left|\frac{\Delta P_{i}}{P_{i}}(\%)\right|$$

n : nombre de mesures.

Les résultats expérimentaux ont été ajustés par l'équation d'Antoine :

$$\log (P(Pa)) = A - \frac{B}{(C+t(^{\circ}C))}$$
Eq (IV-1)

Les paramètres ainsi obtenus ainsi que leur écart type sont indiqués dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3 : Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types ( $\sigma$ ) pour l'eau

Α (σ)	Β (σ)	С (о)
9,91 (0,05)	1562 (30)	218,5 (2,8)

Compte tenu des résultats précédents nous estimons que les incertitudes des mesures sont :

$$\Delta t (^{\circ}C) = \pm 0.05 ^{\circ}C$$
$$\frac{\Delta P}{P} (\%) = 0.1 \%$$

La figure IV.5 permet de comparer nos résultats expérimentaux aux données bibliographiques.



Figure IV. 5 : Pressions de vapeur de l'eau, (—): résultats ajustés, (○) : nos valeurs expérimentales. Données bibliographiques, (▲) : Bridgeman and Aldrich (Bridgeman and Aldrich, 1964), (●) : Stull (Stull, 1947), (■) Gubkov et al. (Gubkov et al., 1964), (Δ) : Earle B. Munday (Munday et al., 1980), (■) : D. Ambrose (Ambrose and Lawrenson, 1972).

$$\frac{\Delta P}{P}(\%) = \left(\frac{P_{\exp} - P_{litt}}{P_{\exp}}\right) \times 100 \qquad \text{Eq (IV-2)}$$

P<sub>exp</sub>: Pression expérimentale

#### Plitt : Pression donnée par la littérature

Nos résultats sont « dans la moyenne » des données publiées le meilleur accord est obtenu avec celles de Bridgeman and Aldrich (Bridgeman et al., 1964), l'écart relatif moyen avec ces auteurs étant de 2%.

# **3.** Pression de vapeur des solvants de lavage (paraxylene, palmitate de methyle et oleate de methyle)

Les mesures correspondantes ont été réalisées avec l'appareil statique « basse pression »

#### 3.1. Paraxylène

Le paraxylène « Sigma-Aldrich » de 99+% de pureté est introduit dans l'ampoule de dégazage, puis injecté après dégazage dans la cellule d'équilibre.

Le tableau IV.4 fourni les pressions de vapeur expérimentales ainsi que les écarts du lissage.

t (°C)	$P_{exp}(Pa)$	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
20	914	915	-0,03
29,96	1615	1613	0,10
39,97	2728	2730	-0,09
50,04	4459	4459	-0,01
59,96	6991	6992	-0,02
69,93	10654	10650	0,03
79,90	15791	15780	0,05
89,88	22811	22820	-0,04
		$\left \frac{\Delta P}{P}\right $ (%)	0,05

Tableau IV. 4 : Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du paraxylène.

Les constantes empiriques A, B et C de l'équation d'Antoine dans le domaine de température étudié sont données dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 5 : Paramètres de l'équation d'Antoine et écart types pour le paraxylène

Α (σ)	Β (σ)	С (б)
9,23 (0,18)	1528 (10)	223,8 (0,9)

Dans la figure IV.4, nous avons comparé nos résultats à ceux de différents auteurs.



Figure IV. 6 : Pressions de vapeur du paraxylène, (—): résultats ajustés, (□) : nos valeurs expérimentales. Données bibliographiques, (▲) : Pitzer et Scott (Pitzer and Scott, 1943), (▼) : Willingham et al (Willingham et al., 1945), (■) : Stull (Stull, 1947), (●) : Forziati (Forziati et al., 1949), (●) : Osborn et Douslin (Osborn and Douslin, 1974), (○) : Smith (Smith et al., 1990).

On peut observer (figure IV.6) un écart moyen systématique de 1,5% avec les données publiées pour des températures supérieures à 50°C. Entre 20°C et 50°C l'écart moyen est de 3%.

#### 3.2. Palmitate de méthyle

Le palmitate de méthyle a été étudié entre 70°C et 180°C. Les pressions de vapeur sont comprises entre 1 Pa et 1100 Pa environ (tableau IV.6)

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
71,71	1,07	1,08	-0,74
81,75	2,65	2,68	-1,21
88,62	4,94	4,78	3,28
98,55	10,41	10,44	-0,23
108,53	21,61	21,56	0,25
118,59	42,39	42,47	-0,19
128,71	79,32	80,04	-0,91
138,91	144,4	145,1	-0,52
149,06	251,5	252,1	-0,24
159,22	422,6	423,0	-0,12
169,31	686,8	685,0	0,25
179,24	1076	1070	0,55
		$\frac{\Delta P}{P} $ (%)	0,71

Tableau IV. 6 : Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du palmitate de méthyle.

Les paramètres de lissage par l'équation d'Antoine ainsi que leur écart type sont donnés dans le tableau IV.7.

Tableau IV. 7: Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types pour le palmitate de méthyle

Α (σ)	Β (σ)	С (о)
9,38 (0,12)	2134 (68)	156,5 (4,4)

Dans la figure IV.7, nous avons comparé nos résultats aux valeurs publiées. On peut observer un très bon accord avec les données de Scott et al (Scott et al., 1952) et un écart croissant vers les faibles pressions avec les données de Bonhorst et al (Bonhorst et al., 1948).



Figure IV. 7 : Pressions de vapeur du palmitate de méthyle, (—): résultats ajustés, (○) : nos valeurs expérimentales. Données bibliographiques, (▲) : Troy A. Scott (Scott et al., 1952), (▼) : C.W. Bonhorst (Bonhorst et al., 1948).

#### 3.3. Oléate de méthyle

L'oléate de méthyle de 99% de pureté (origine : Aldrich) a été étudié entre 89°C et 180°C. Les pressions de vapeur sont comprises entre 1 Pa et 500 Pa environ (tableau IV.8)

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
88,62	1,60	1,58	1,27
98,62	3,47	3,49	-0,57
108,57	7,21	7,31	-1,37
118,59	14,70	14,73	-0,20
128,73	29,05	28,75	1,04
138,87	54,53	54,03	0,93
149,02	98,28	98,13	0,15
159,16	171,91	172,55	-0,37
169,20	293,51	293,01	0,17
179,12	482,62	482,09	0,11
		$\frac{\Delta P}{P} $ (%)	0,62 %

Tableau IV. 8 : Pressions de vapeur expérimentales et écart du lissage du palmitate de méthyle.

Les paramètres de lissage par l'équation d'Antoine ainsi que leur écart type sont donnés dans le tableau IV.9.

Tableau IV. 9: Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types pour le palmitate de méth	hyle
---	------

Α (σ)	Β (σ)	С (о)
11,18 (0,19)	3403 (136)	221,2 (7,0)

Dans la figure IV.8, nous avons comparé nos résultats aux valeurs publiées. On peut observer un très bon accord avec les données de Troy A. Scott et al (Scott et al., 1952) et de A. Rose et al (Rose and Schrodt, 1964) et un écart ne dépassant pas 3% pour la totalité des mesures.



Figure IV. 8 : Pressions de vapeur de l'oléate de méthyle, (— ): résultats ajustés, (○) : nos valeurs expérimentales. Données bibliographiques, (▲) : Troy A. Scott (Scott et al., 1952), (▼) : A. Rose et al (Rose et al., 1964).

#### 4. ENTHALPIE DE VAPORISATION DES SOLVANTS

# 4.1. Détermination de l'enthalpie de vaporisation à T<sub>m</sub> (Température expérimentale moyenne)

La relation de Clausius Clapeyron relie la pression de vapeur associée à un changement d'état à la température et à la variation d'enthalpie de ce changement d'état ( $\Delta H_{vap}$  ou  $\Delta H_{sub}$ ).

L'enthalpie de changement d'état molaire ou massique est la quantité de chaleur nécessaire à l'unité de quantité de matière (mole) ou de masse (kg) d'un corps pur pour qu'il passe de l'état liquide ou solide à l'état vapeur, cette transformation ayant lieu à pression constante.

Les pressions de vapeur expérimentales des trois solvants ont été ajustées par la relation de Clausius Clapeyron :

$$LnP(Pa) = A - \frac{B}{T(K)}$$
(IV.3)

Avec 
$$A = \frac{\Delta_{sub/vap}S}{R}$$
 et  $B = \frac{\Delta_{sub/vap}H}{R}$ 

Les paramètres de lissage, les enthalpies de vaporisation à  $T_m$  (température expérimentale moyenne) déduites de l'équation de Clapeyron ainsi que les écarts moyens de lissage des trois solvants de lavage sont indiqués dans le tableau IV.10.

**Tableau IV. 10 :** Paramètres de lissage par l'équation de Clapeyron et enthalpie de vaporisation des solvants de lavage

Solvants	Α (σ)	Β (σ)	100*d	$\Delta_{\rm vap} {\rm H}({\rm T_m})$
Paraxylène	23,54 (0,07)	4897 (22,3)	1,4 %	40,7 (0,2) kJ,mol <sup>-1</sup>
Palmitate de méthyle	29,84 (0,29)	10237 (110)	5,6 %	85,1 (0,9) kJ,mol <sup>-1</sup>
Oléate de méthyle	29,06 (0,09)	10336 (35,8)	2 %	85,9 (0,3) kJ,mol <sup>-1</sup>

 $\sigma_i$ : Ecart-type

d : écart moyen de lissage :  $d = \frac{1}{n} \sum \frac{\left|P_{\exp} - P_{cal}\right|}{P_{\exp}}$ .

Nous représentons dans la figure IV.9 le lissage des pressions de vapeur des trois solvants de lavage par la relation de Clausius Clapeyron ainsi que les équations de droites et les coefficients de corrélations.

Nous remarquons des coefficients de corrélation très satisfaisants montrant la bonne cohérence de nos mesures de pressions de vapeur.



Figure IV. 9 : Lissage par la relation de Clausius Clapeyron des pressions de vapeur expérimentales

# 4.2. Détermination de l'enthalpie de vaporisation à T = 298,15 K et comparaison avec la littérature

Nos résultats expérimentaux nous permettent d'accéder à l'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{vap}H(T_m)$  à une température moyenne des mesures ( $T_m$ ). Or dans la littérature cette enthalpie est souvent disponible à 298,15 K. Il est donc nécessaire d'ajuster l'enthalpie de vaporisation dérivée de nos mesures de pression à la température de 298,15 K afin de pouvoir la comparer avec la bibliographie. Dans ce but nous avons utilisé le cycle thermodynamique présenté dans la figure IV.10 : l'enthalpie est en effet une fonction d'état extensive qui dépend de la température.



Figure IV. 10 : Cycle thermodynamique pour le calcul des enthalpies de vaporisation à 298,15 K Grâce à l'équation de Kirschoff (équation IV.4) et en supposant que la capacité calorifique relative à chaque phase est constante dans le domaine de température exploré (équation IV.5) on peut calculer  $\Delta_{vap}$ H(298,15).

$$\Delta_{vap} H_m(298,15) = \Delta_{vap} H_m(T_m) + \int_{298,15}^{T_m} \left(C_{p_l} - C_{p_g}\right) dT$$
(IV.4)

$$\Delta_{vap} H_m(298,15) = \Delta_{vap} H_m(T_m) + (C_{p_l} - C_{p_g})[T_m - 298,15]$$
(IV.5)

Alors que les capacités calorifiques des liquides  $Cp_1$  et des solides  $Cp_s$  sont souvent disponibles dans la littérature à 298,15 K, il n'en est pas de même pour la capacité calorifique de la phase gazeuse de ces composés. Il est donc nécessaire de les estimer :

$$\Delta_l^g C_{p,m} = \left(C_{p_l} - C_{p_g}\right)$$

Pour estimer  $\Delta_l^g C_{p,m} = (C_{p_l} - C_{p_g})$  nous avons utilisé l'équation développée par Chickos el Acree (Chickos and Acree, 2003) (équation IV.6).

$$(C_{p_l} - C_{p_g})[T_m - 298,15] = [10,58 + 0,26.C_{p_l}(298,15)][T_m - 298,15]$$
 (IV.6)

La détermination de Cp<sub>l</sub> est obtenue par une méthode de contribution de groupes.



La molécule du paraxylène possède 2 carbones primaires sp3, 4 carbones aromatiques tertiaires sp2 et 2 carbones quaternaires sp2.

La molécule du palmitate de méthyle possède 2 carbones primaires sp2, 14 carbones secondaires sp3 et un ester.

La molécule de l'oléate de méthyle possède 2 carbones primaires sp2, 14 carbones secondaires sp3, 2 carbones tertiaires sp2 et un ester.

Nous donnons dans le tableau la contribution de chaque groupe de carbone pour l'estimation de  $C_{pl}$  à 298,15K. Les valeurs de ces paramètres de contribution sont données dans l'article de Chickos et al (Chickos et al., 2003).

Numéro de carbone	Description du groupe	Contribution (J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
1	Carbone primaire sp3	34,9
2	Carbone aromatique tertiaire sp2	21,8
3	Carbone quaternaire sp2	21,7
4	Carbone secondaire sp3	31,9
5	Ether	63,2
6	Carbone tertiaire sp2	27,8

Tableau IV. 11 : Estimation de Cpl (298,15K) pour les groupes

Nous pouvons ainsi calculer les capacités calorifiques de vaporisation :

$$\begin{split} C_{p_{l}(Paraxylène)} &= (2 \times 34,9) + (4 \times 21,8) + (2 \times 21,7) = 200,4 \ J.K^{-1}.mol^{-1} \\ C_{p_{l}(Palmitate \ de \ méthyle)} &= (2 \times 34,9) + (14 \times 31,9) + (1 \times 63,2) = 579,6 \ J.K^{-1}.mol^{-1} \\ C_{p_{l}(Oléate \ de \ méthyle)} &= (2 \times 34,9) + (14 \times 31,9) + (2 \times 27,8) + (1 \times 63,2) = 635,2 \ J.K^{-1}.mol^{-1} \end{split}$$

On en déduit :

$$\begin{split} &\Delta_{vap} H(298,15)_{Paraxylène} = 40713,7 + (10,58 + 0,26 \times 200,4)(328,11 - 298,15) \\ &\Delta_{vap} H(298,15) = 42,59 \ kJ.mol^{-1} \\ &\Delta_{vap} H(298,15)_{Palmitate \ de \ méthyle} = 85112,1 + (10,58 + 0,26 \times 579,6)(397,5 - 298,15) \\ &\Delta_{vap} H(298,15) = 101,13 \ kJ.mol^{-1} \\ &\Delta_{vap} H(298,15)_{Oléate \ de \ méthyle} = 85938,0 + (10,58 + 0,26 \times 635,2)(407 - 298,15) \\ &\Delta_{vap} H(298,15) = 105,01 \ kJ.mol^{-1} \end{split}$$

Nous donnons dans le tableau IV.12 les valeurs de l'enthalpie de vaporisation expérimentales des solvants de lavage ainsi que celles données par la littérature.

 Tableau IV. 12 : Enthalpie de vaporisations à 298.15 K des solvants de lavage

	$\Delta H_{vap} (298.15K) (kJ.mol-1)$			
Solvente de lavage	Expárimantalas	(Osborne and	(Riddick et	(Lipkind et
Solvants de lavage	Experimentales	Ginnings, 1947)	al., 1986)	al., 2007)
Paraxylène	42,59	42,37	42,38	-
Palmitate de méthyle	101,13	-	-	96,2
Oléate de méthyle	105,01	-	-	106,2

Ainsi pour le paraxylène des écarts de 0,51% et de 0,49% sont observés respectivement entre la valeur de l'enthalpie de vaporisation expérimentale et celle d'Osborne et al (Osborne et al., 1947) et celle de Riddick et al (Riddick et al., 1986).

D'autre part, nous observons un écart de 4,8% entre la valeur de l'enthalpie de vaporisation expérimentale et celle de Lipkind et al (Lipkind et al., 2007) pour le palmitate de méthyle, ainsi qu'un écart de 1,13% entre la valeur de l'enthalpie de vaporisation expérimentale et celle de Lipkind et al (Lipkind et al., 2007) pour l'oléate de méthyle.

### 5. Etude des equilibres liquide-liquide-vapeur des systemes solvants de lavage-eau

Ces études ont été réalisées avec l'appareil statique « moyenne pression ». Un volume d'environ 30 mL d'eau ou de solvant est placé dans chacune des ampoules du système de dégazage (figure IV.4). Après dégazage du solvant de lavage seul puis de l'eau, le mélange hétérogène est introduit dans la cellule de mesure de l'appareil statique (figure IV.3).

#### 5.1. Paraxylène-eau

Les résultats expérimentaux sont indiqués dans le tableau IV.13.

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P(1)}{P}$ (%)	$\frac{\Delta P(2)}{P} (\%)$
30,56	5890	5904	-0,23	-2,62
40,63	10340	10290	0,46	-1,54
50,60	17100	17120	-0,13	-1,87
70,25	42140	42180	-0,11	-1,32
89,81	92420	92450	-0,03	-0,75
109,86	187750	187650	0,05	-0,22
119,67	257450	257400	0,00	-0,05
		$\left \frac{\Delta P}{P}\right $ (%)	0,15	1,19

 Tableau IV. 13 : Pressions de vapeur du système paraxylène-eau.

$$\frac{\Delta P(1)}{P} = 100 \times \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}}$$

$$\frac{\Delta P(2)}{P} = 100 \times \frac{P_{\exp} - (P_{eau} + P_{paraxylène})}{P_{\exp}}$$

Compte tenu des solubilités réciproques très faibles, l'eau et le paraxylène se comportent comme deux liquides totalement non miscibles. La pression de vapeur du mélange est ainsi égale à la somme des pressions de vapeur des deux constituants purs aux incertitudes de mesures près (écart moyen de 1.2 %) comme l'indique le tableau IV.13 ( $\Delta P(2)/P$ ).

Les pressions de vapeur expérimentales ont été ajustées par l'équation d'Antoine (tableau IV.14).

Tableau IV. 14 : Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types pour le système paraxylène-eau

Α (σ)	Β (σ)	С (о)
10,04 (0,53)	1583 (31)	221,7 (2,9)

#### 5.2. Palmitate de méthyle-eau

Le palmitate de méthyle cristallisant à 30°C les pressions de vapeur n'ont été mesurées qu'à partir de 40°C (tableau IV.15).

Tableau IV. 15 : Pressions de vapeur du système palmitate de méthyle-eau

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P(1)}{P}$ (%)	$\frac{\Delta P(2)}{P}(\%)$
40,01	7382	7377	0,07	-0,58
50,00	12340	12340	0,00	-1,00
60,00	19840	19890	-0,29	-1,65
69,94	30940	30920	0,07	-1,74
79,94	46910	46730	0,40	-1,93
89,9	68430	68600	-0,24	-3,15
		$\frac{\Delta P}{P}$ (%)	0,18	1,67

$$\frac{\Delta P(1)}{P} = 100 \times \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}}{P_{\text{exp}}}$$

$$\frac{\Delta P(2)}{P} = 100 \times \frac{P_{\exp} - P_{eau}}{P_{\exp}}$$

Compte tenu des très faibles solubilités réciproques et d'une pression de vapeur négligeable du palmitate de méthyle (par rapport à celle de l'eau), la pression de vapeur du mélange palmitate de méthyle-eau est très voisine de celle de l'eau seule (écart moyen de 1.7%) (tableau IV.15).

L'ajustement des pressions expérimentales par l'équation d'Antoine a donné les résultats indiqués dans le tableau IV.16.

Tableau IV. 16 : Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types pour le système palmitate de méthyle-eau

Α (σ)	Β (σ)	C (σ)
9,70 (0,17)	1465 (95)	210,9 (8,9)

#### 5.3. Oléate de méthyle-eau

Les résultats expérimentaux sont indiqués dans le tableau IV.17.

Leur ajustement par l'équation d'Antoine a conduit aux paramètres figurant dans le tableau IV.18.

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P(1)}{P}$ (%)	$\frac{\Delta P(2)}{P}(\%)$
30,48	4147	4167	-0,48	-5,08
50,72	12863	12700	1,26	-0,43
70,59	32158	32330	-0,53	-0,67
90,25	71530	71980	-0,62	0,01
109,88	144770	144800	-0,03	0,83
119,75	200160	199400	0,41	1,25
		$\frac{\Delta P}{P}$ (%)	0,56	1,38

Tableau IV. 17 : Pressions de vapeur du système oléate de méthyle-eau

$$\frac{\Delta P(1)}{P} = 100 \times \frac{P_{\exp} - P_{lissée}}{P_{\exp}}$$

$$\frac{\Delta P(2)}{P} = 100 \times \frac{P_{\exp} - P_{eau}}{P_{\exp}}$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, la pression de vapeur du mélange oléate de méthyle-eau est égale à celle de l'eau aux incertitudes des mesures près (écart moyen de 1.4%).

**Tableau IV. 18 :** Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types pour le système oléate de méthyle-eau

Α (σ)	Β (σ)	C (σ)
9,71 (0,16)	1429 (88)	204 (8,45)

### 6. ETUDE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE-VAPEUR DE SYSTEMES TERNAIRES PALMITATE DE METHYLE-COMPOSE MODELE-EAU

Comme dans le cas des binaires la présente étude a été réalisée avec l'appareil statique « moyenne pression » et avec le même mode de préparation des échantillons (environ 30 mL d'eau ou de solvant de lavage+composé modèle placés dans chacune des ampoules du système de dégazage).

La procédure de dégazage est également la même que dans le cas des binaires.

Afin de limiter les travaux expérimentaux seul le bio-solvant disponible avec une pureté suffisante a été étudié, soit le palmitate de méthyle.

Parmi les composés modèle, compte tenu de la méthode d'étude des équilibres, les travaux ont porté uniquement sur les composés modèle suffisamment volatils ou solubles dans l'eau pour modifier d'une manière significative la pression de vapeur du système binaire palmitate de méthyle-eau, soit les composés suivants : benzène, toluène, phénol, thiophène et pyridine.

Afin d'avoir des variations de pressions suffisantes par rapport à celles des binaires, la concentration en composé modèle dans le palmitate de méthyle à la valeur la plus élevée de celles retenues dans le plan de travail (environ 4%-5% massique dans le solvant de lavage).

Lors de la préparation des expériences, le composé modèle est dissout dans le solvant. Les concentrations ainsi obtenues (exprimées en fraction molaire) sont indiquées dans le tableau IV.19 ( $x_{org}^{initiale}$ ). Une masse connue de ce mélange ( $\approx$ 30 mL) est placée dans une des ampoules de dégazage. Une masse voisine d'eau ( $\approx$ 30 mL) est également placée dans la deuxième ampoule de dégazage.

Le tableau IV.19 donne également la composition du mélange (supposé homogène) obtenu en injectant les deux liquides dans la cellule d'équilibre. Cette donnée constitue « la grandeur d'entrée » du logiciel Simulis Thermodynamics permettant la modélisation des équilibres triphasiques liquide-liquide-vapeur.

**Tableau IV. 19 :** Etude des équilibres triphasiques : palmitate de méthyle (1) - eau (2) - composé modèle (3) : composition initiale du composé modèle ( $\chi_{org}^{initiale}$ ) dans la phase organique, composition du mélange supposé homogène ( $x_i$ ).

Composé modèle	$x_{org}^{initiale}$	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	X3
Benzène	0,190	0,0495	0,9389	0,0116
Toluène	0,243	0,0520	0,9313	0,0167
Phénol	0,131	0,0524	0,9396	0,0079
Thiophène	0,129	0,0520	0,9403	0,0077
Pyridine	0,258	0,0484	0,9348	0,0168

Les résultats obtenus sur les cinq ternaires sont indiqués dans les tableaux IV.20 à IV.24.

Tableau IV. 20: Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du système palmitate de méthylebenzène-eau.

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
35,04	8199	8158	0,50
40,07	10390	10420	-0,29
50,10	16450	16570	-0,73
60,12	25660	25620	0,16
70,17	38790	38650	0,36
80,18	57160	56890	0,48
90,18	81540	81920	-0,47
$\left \frac{\Delta P}{P}\right $ (%)	0,43		

P<sub>exp</sub> : Pression expérimentale

P<sub>calc</sub> : Pression ajustée par l'équation d'Antoine

$$\frac{\Delta P}{P}(\%) = 100 \times \frac{P_{\exp} - P_{calc}}{P_{calc}}$$
$$\left| \frac{\Delta P}{P} \right| (\%) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \left| \frac{\Delta P_{i}}{P_{i}} (\%) \right|$$

n : nombre de mesures

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
35,05	6431	6488	-0,88
40,00	8572	8481	1,06
50,02	14200	14160	0,27
60,05	22720	22760	-0,16
70,07	35260	35370	-0,32
80,11	53260	53370	-0,21
90,12	78360	78290	0,09
98,10	104590	104400	0,17
$\frac{\Delta P}{P} $ (%)	0,40		

Tableau IV. 21: Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du système palmitate de méthyletoluène-eau.

Tableau IV. 22: Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du système palmitate de méthylephénol-eau.

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
35,06	5740	5710	0,52
40,08	7391	7438	-0,64
50,10	12250	12280	-0,26
60,12	19720	1964	0,37
70,14	30600	30530	0,21
80,14	46110	46190	-0,17
90,13	68200	68220	-0,03
$\frac{\Delta P}{P}$ (%)	0,32		

Tableau IV. 23: Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du système palmitate de méthylethiophène-eau.

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
35,04	6823	6773	0,74
40,06	8908	8913	-0,05
50,11	14570	14920	-2,44
60,11	24390	23950	1,82
70,14	37290	37120	0,46
80,15	55700	55690	0,02
90,16	80810	81160	-0,44
$\frac{\Delta P}{P}$ (%)	0,85		

t (°C)	P <sub>exp</sub> (Pa)	P <sub>calc</sub> (Pa)	$\frac{\Delta P}{P}$ (%)
40,49	7861	7840	0,28
50,44	13360	13450	-0,72
60,45	22130	22000	0,58
70,37	34270	34280	-0,05
90,13	74920	74370	0,74
90,15	73840	74420	-0,79
$\left \frac{\Delta P}{P}\right $ (%)	0,52		

Tableau IV. 24: Pressions de vapeur expérimentales et écarts de lissage du système palmitate de méthylepyridine-eau.

On peut observer que pour les cinq ternaires les écarts moyens de lissage sont faibles (entre 0,3 % et 0,9 %). Les paramètres obtenus après ajustement des données ainsi que leur écart type, sont indiqués dans le tableau IV.25.

**Tableau IV. 25 :** Paramètres de l'équation d'Antoine et écarts types pour les différents systèmes ternaires palmitate de méthyle-composé modèle-eau

Systèmes ternaires	Α (σ)	Β (σ)	C (σ)
Palmitate de méthyle- benzène-eau	10,48 (0,38)	2015 (254)	271,6 (20,9)
Palmitate de méthyle- toluène-eau	9,76 (0,21)	1476 (117)	212,9 (10,9)
Palmitate de méthyle- phénol-eau	10,55 (0,28)	1988 (180)	257,4 (14,4)
Palmitate de méthyle- thiophène-eau	9,4 (0,60)	1281 (306)	194,7 (30,3)
Palmitate de méthyle- pyridine-eau	8,62 (0,25)	904,8 (110)	150,5 (13,0)

### 7. CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus lors des études des équilibres liquide-(liquide)-vapeur par la méthode statique des trois solvants purs, des trois binaires solvant-eau et de cinq ternaires palmitate de méthyle-composé modèle-eau.

Nos résultats expérimentaux concernant les trois solvants sont en bon accord avec les données publiées.
Dans le cas des deux bioesters ils sont originaux dans le domaine des faibles températures (70°C à 120°C environ).

Par suite des solubilités réciproques très faibles et de la faible volatilité des biosolvants, les pressions de vapeur des binaires sont :

- Soit égales à la somme des pressions de vapeur des deux constituants purs pour le système paraxylène-eau.
- Soit égales à la pression de vapeur de l'eau seule pour les systèmes bioesters-eau.

Dans le cas des ternaires, seuls les composés modèles volatils ou suffisamment solubles dans l'eau ont été étudiés à une concentration assez élevée pour modifier la pression d'équilibre du système palmitate de méthyle-eau d'une manière significative.

Le benzène, toluène, thiophène et pyridine additionnées à une teneur massique de l'ordre de 5% au palmitate de méthyle augmentent nettement la pression de vapeur du ternaire par rapport à celle du binaire palmitate de méthyle-eau.

Par contre l'ajout de phénol, peu volatil mais relativement soluble dans l'eau diminue très légèrement la pression de vapeur du ternaire par rapport à celle du binaire.

# **Chapitre 5 : Corrélation et modélisation thermodynamique**

### 1. INTRODUCTION

L'essentiel des travaux de thèse, en accord avec le cahier des charges de l'ANR « Vegaz », a consisté à acquérir des données d'équilibres liquide-liquide et liquide-liquide-vapeur des binaires eau-solvant de lavage et des ternaires composé modèle-eau-solvant de lavage. Dans le chapitre 3 nous avons montré que les concentrations des phases liquides en équilibre vérifiaient la corrélation empirique de Hands, confortant ainsi la validité des analyses même à un niveau particulièrement faible de concentrations.

Il est important de poursuivre l'analyse et l'exploitation de nos résultats :

- Par un test de cohérence thermodynamique des coefficients de partage.
- Par un essai de modélisation thermodynamique des équilibres mis en jeu.

### 2. TEST DE COHERENCE THERMODYNAMIQUE DES COEFFICIENTS DE PARTAGE

La relation de Van't Hoff reliant le coefficient de partage à la température permet dévaluer la cohérence thermodynamique de ce paramètre :

$$\log K = \frac{\Delta S_{tr}}{R} - \frac{\Delta H_{tr}}{2.303 RT}$$
 V-1

 $\Delta H_{tr}$  et  $\Delta S_{tr}$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie molaire de transfert du soluté de la phase organique vers la phase aqueuse.

Nous avons reporté la variation de log K en fonction de 1/T pour les différents solutés dans les différents solvants de lavage. A l'exception du phénanthrène pour le système eau-paraxylène où  $R^2 = 0,95$  à une seule concentration et du benzène et thiophène pour le système eau-palmitate de méthyle où  $R^2 = 0,96$  à une seule concentration, pratiquement tous les coefficients de corrélation  $R^2$  obtenus sont au moins égaux à 0,99 montrant ainsi que les coefficients de partage obéissent bien à la relation de Van't Hoff.

Nous donnons dans la figure V.1 un exemple permettant d'évaluer la cohérence thermodynamique pour le système ternaire benzène/eau/paraxylène.



**Figure V. 1:** Equilibre liquide-liquide du système benzène-eau-paraxylène. Test de cohérence thermodynamique Comme on peut le voir dans figure V.1, pour les trois concentrations initiales en soluté dans les solvants de lavage, les droites log K = f (1/T) sont parallèles (parfois confondues), conduisant ainsi à la vérification que l'enthalpie molaire de transfert du soluté est constante dans le domaine de concentration exploré. Les coefficients des droites obtenues permettent de déduire l'enthalpie et l'entropie de transfert de chacun des solutés.

Connaissant l'enthalpie et l'entropie de transfert, nous pouvons en déduire l'énergie libre de transfert  $\Delta G_{tr}$ :

$$\Delta G_{tr} = \Delta H_{tr} - T\Delta S_{tr} \qquad \qquad \text{V-2}$$

Nous présentons dans le tableau V.1 les fonctions thermodynamiques de transfert de tous les composés modèles de goudrons calculées à la concentration massique moyenne (2% en masse). L'énergie libre de transfert a été calculée à la température moyenne de 323.15K.

	Para	axylène		
Composé	$\log K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$	$\Delta H_{tr}(J/mol)$	$\Delta S_{tr}$ (J/mol)	$\Delta G_{tr}$ (J/mol)
Benzène	y = -0,430x - 1,805	3580	-15	8420
Toluène	y = -0,491x - 2,276	4080	-19	10200
Phénol	y = 0,343x - 2,140	-2850	-18	2900
Thiophène	y = -0,484x - 1,533	4030	-13	8140
Pyridine	y = 0,406x - 2,325	-3380	-19	2870
Naphtalène	y = -0,868x - 2,004	7220	-17	12600
Phénanthrène	y = -1,147x - 1,919	9530	-16	14690
Anthracène	y = -1,535x - 0,571	12760	-5	14230
	Palmitate	e de méthyle		
Composé	$\log K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$	$\Delta H_{tr}(J/mol)$	$\Delta S_{tr}$ (J/mol)	$\Delta G_{tr}$ (J/mol)
Benzène	y = -0,324x - 2,280	2690	-19	8820
Toluène	y = -0,416x - 2,643	3460	-22	10560
Phénol	y = -0,402x - 0,819	3340	-7	5540
Thiophène	y = -0,408x - 1,866	3390	-16	8410
Pyridine	y = 0,175x - 1,852	-1450	-15	3520
Naphtalène	y = -1,039x - 1,766	8640	-15	13380
Phénanthrène	y = -1,793x + 0,539	14910	4	13460
Anthracène	y = -1,924x + 1,000	16000	8	13310
	Oléate	de méthyle		
Composé	$\log K = -\Delta H/RT + \Delta S/R$	$\Delta H_{tr}(J/mol)$	$\Delta S_{tr}$ (J/mol)	$\Delta G_{tr}$ (J/mol)
Benzène	y = -0,422x - 2,127	3510	-18	9220
Toluène	y = -0,383x - 2,811	3180	-23	10730
Phénol	y = -0,622x - 0,183	5170	-2	5660
Thiophène	y = -0,960x - 0,093	7980	-1	8230
Pyridine	y = 0,421x - 2,718	-3500	-23	3800
Naphtalène	y = -0,580x - 2,984	4830	-25	12840
Phénanthrène	y = -1,409x - 1,682	11710	-14	16240
Anthracène	y = -1,181x - 2,545	9820	-21	16660

 Tableau V. 1 : Fonctions thermodynamiques de transfert des différents composés modèles des goudrons à la teneur massique moyenne (2% en masse)

On observe qu'a l'exception des deux composé les plus polaires (phénol et pyridine), l'enthalpie de transfert solvant/eau des différents solutés est positive pour les trois solvants. Dans le cas de la pyridine l'enthalpie de transfert est négative pour les trois systèmes. Elle est également négative pour le phénol mais uniquement pour le système eau-paraxylène. Le comportement particulier du phénol et de la pyridine est du à leur aptitude à établir des liaisons hydrogène avec l'eau.

A deux exceptions près (phénanthrène et anthracène dans le système eau-palmitate de méthyle), l'entropie de transfert solvant/eau des composés est négative, du fait que le transfert du soluté solvant/eau conduit probablement à une augmentation de l'organisation moléculaire.

Pour tous les composés et pour les trois solvants, l'énergie libre de transfert solvant/eau est positive.

La figure V.2 présente l'énergie libre de transfert,  $\Delta G_{tr}$ , de chaque composé dans les différents solvants d'extraction (classée par valeur croissante).



Figure V. 2: Energie libre de transfert  $\Delta G_{tr}$  de chaque composé modèle de goudrons dans les différents solvants de lavage

Les énergies libres de transfert de l'anthracène et du phénanthrène sont très voisines traduisant le fait que l'isomérie de ces deux composés n'a que peu d'influence sur  $\Delta G_{tr}$ .

Dans tous les cas  $\Delta G_{tr}$  est positif. Ainsi plus cette énergie est faible, plus le transfert du soluté de la phase organique vers la phase aqueuse sera facile et le soluté sera donc moins « capté » par la phase organique lors de l'opération de lavage.

On observe globalement une augmentation de l'énergie libre de transfert dans l'ordre suivant des solutés :

Pyridine, phénol, thiophène, benzène, toluène, naphtalène, phénanthrène, anthracène.

Ainsi c'est la pyridine et le phénol qui seront les moins bien éliminés de la phase aqueuse lors de l'opération de lavage. Les aromatiques seront d'autant mieux éliminés que leur nombre de cycles ou de chaine alkyl est plus important.

Le thiophène a un comportement intermédiaire entre ceux du phénol et du benzène.

La nature du solvant de lavage a généralement une faible influence sur l'énergie libre de transfert. Les seules exceptions concernent d'une part le paraxylène qui conduit à une faible énergie libre de transfert pour le phénol et d'autre part l'oléate de méthyle qui entraine une énergie libre de transfert pour les triaromatiques la plus élevée des trois solvants.

### 3. CRITERES D'EQUILIBRES ENTRE PHASES FUGACITE ET COEFFICIENT D'ACTIVITE

L'enthalpie libre molaire partielle encore appelée « potentiel chimique  $\mu_i$  » régit les échanges entre phases à T et P constants :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_i} \tag{V-3}$$

G : enthalpie libre du système. n<sub>i</sub> : nombre de moles du constituant i

La condition d'équilibre entre phases (minimum de l'enthalpie libre) conduit à l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant i dans les différentes phases  $\alpha$ ,  $\beta$  ... :

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots \tag{V-4}$$

Le potentiel chimique étant une grandeur relativement abstraite, il est habituel de définir la fugacité f<sub>i</sub> par la relation :

$$RT \ d \ln f_i = d\mu_i \tag{V-5}$$

Par intégration on en déduit les variations du potentiel chimique par rapport à l'état standard (corps à l'état pur au comportement de gaz parfait à une pression de 1 bar) :

$$\mu_{i} = \mu_{i}^{0} + RT \ln \frac{f_{i}}{f_{i}^{0}}$$
(V-6)

L'égalité des potentiels chimiques à l'équilibre entraine donc l'égalité des fugacités :

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = \dots \tag{V-7}$$

Cette relation est le point de départ de tous les calculs d'équilibres de phases.

L'activité «  $a_i$  » d'un constituant i dans un mélange est définie par la relation :

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^*} \tag{V-8}$$

 $f_i^*$  étant la fugacité de i dans l'état de référence (constituant à l'état pur aux mêmes conditions de T et P du mélange et dans le même état physique).

Dans le cas d'une solution idéale l'activité est égale à la fraction molaire :

$$a_i^{idéal} = x_i \tag{V-9}$$

En présence d'interactions moléculaires, l'activité du constituant i dans le mélange est modifiée. On définit ainsi le coefficient d'activité  $\gamma_i$  par la relation :

$$a_i = \gamma_i x_i \tag{V-10}$$

Différents modèles moléculaires ont été établis afin de corréler les coefficients d'activité aux concentrations. En fonction de différentes hypothèses sur les écarts à l'idéalité (influence du volume des molécules, interactions moléculaires...) ces modèles permettent le calcul de l'enthalpie libre d'excès, G<sup>E</sup>, des mélanges.

Les coefficients d'activité se déduisent ensuite de l'enthalpie libre d'excès par la relation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} \tag{V-11}$$

#### 4. **Representation des** EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE PAR LES **MODELES** DE **COEFFICIENTS D'ACTIVITES**

Les coefficients d'activité jouent un rôle primordial dans l'étude et la modélisation des équilibres de phases de multiconstituants. Nous rappelons ci-dessous les modèles les plus couramment utilisés.

### 4.1. Le modèle de WILSON

Le modèle semi-théorique de Wilson (Wilson, 1964) fondé simultanément sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory (Flory, 1942), s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité. Selon ce concept, après mélange, chaque molécule s'entoure d'un certain nombre d'autres molécules sous l'effet des forces intermoléculaires si bien que la composition locale n'est pas nécessairement identique à la composition globale. La théorie de Flory (Flory, 1942) et Huggins (Huggins, 1941; 1942) prends en compte les écarts à l'idéalité résultant d'un mélange de composés de nature chimique semblable mais n'ayant pas le même volume molaire.

En admettant que la théorie de Flory reste valable en présence d'interactions moléculaires, Wilson a établi un modèle qui n'exige que deux paramètres ajustables par système binaire. L'enthalpie libre d'excès molaire est donnée par :

$$G^{E} = -RT \sum_{i=1}^{n} x_{i} \ln \left( \sum_{j=1}^{n} A_{i,j} x_{j} \right)$$
(V-12)

A

Avec: 
$$A_{i,j} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{i,j} - \lambda_{i,i}}{RT}\right)$$
 et  $A_{i,j} = \lambda_{i,j} - \lambda_{i,i}$ ;  
 $A_{i,i} = 1 \ \forall \ i$ 

 $\lambda_{i,i} - \lambda_{i,i}$  est un terme d'énergie déterminé empiriquement, et en première approximation, indépendant de la température.

L'expression du coefficient d'activité qui se déduit de G<sup>E</sup> est donnée par:

$$\ln \gamma_{i} = 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^{n} A_{i,j} x_{j} \right) - \sum_{k=1}^{n} \frac{x_{k} A_{k,i}}{\sum_{j=1}^{n} x_{j} A_{k,j}}$$
(VI-13)

Le paramètre  $A_{i,j}$  est déterminé par ajustement des données expérimentales (ce paramètre doit être toujours positif). Le modèle de Wilson permet généralement de bonnes corrélations pour des systèmes polaires ou non polaires. Il a été utilisé dans un très grand nombre de cas avec succès, en particulier dans le domaine des équilibres liquide-vapeur. Cependant, il est établi que, par suite de sa forme mathématique, le modèle de Wilson ne peut pas représenter des équilibres liquide-liquide.

#### 4.2. Le modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non Radom Two Liquids) développé par Renon et Prausnitz (Renon and Prausnitz, 1967) est basé sur le modèle de Wilson (notion de composition locale). Cependant un troisième paramètre empirique « $\alpha_{ij}$ » dit de « non radomness » est introduit.

En négligeant le terme entropique lié au volume des molécules et le volume d'excès, on déduit l'expression suivante de l'enthalpie libre d'excès :

$$G^{E} = \sum_{i=1}^{n} x_{i} \sum_{j=1}^{n} \frac{x_{j} \exp\left(-\alpha_{j,i} \frac{C_{j,i}}{RT}\right)}{\sum_{k=1}^{n} x_{k} \exp\left(-\alpha_{k,i} \frac{C_{k,i}}{RT}\right)} C_{j,i}$$
(V-14)

Le coefficient d'activité s'exprime par :

$$\ln \gamma_{i} = \frac{\sum_{j=1}^{n} \tau_{j,i} G_{j,i} x_{j}}{\sum_{j=1}^{n} G_{j,i} x_{j}} + \sum_{j=1}^{n} \frac{G_{i,j} x_{j}}{\sum_{k=1}^{n} G_{k,j} x_{k}} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^{n} G_{k,j} x_{k}}{\sum_{k=1}^{n} G_{k,j} x_{k}} \right)$$
(V-15)

Avec :

$$\tau_{j,i} = \frac{C_{j,i}}{RT} \quad G_{j,i} = \exp\left(-\alpha_{j,i}\frac{C_{j,i}}{RT}\right) \text{et } C_{i,i} = 0 \quad et \; \alpha_{j,i} = \alpha_{i,j}$$

L'équation NRTL contient pour chaque système binaire, trois paramètres ajustables sur les données expérimentales,  $C_{12}$ ,  $C_{21}$  et  $\alpha_{12}$ . L'effet de la température sur ces paramètres est pris en compte selon les relations linéaires :

$$C_{j,i} = C_{j,i}^{(0)} + C_{j,i}^{(T)}(T - T_0) \qquad \text{et} \qquad \alpha_{j,i} = \alpha_{j,i}^{(0)} + \alpha_{j,i}^{(T)}(T - T_0)$$

Dans ces conditions chaque binaire est caractérisé par six paramètres ajustables :  $C_{i,j}^{(0)} C_{i,j}^{(T)}$ 

 $C_{j,i}^{(0)} C_{j,i}^{(T)} \alpha_{j,i}^{(0)}$  et  $\alpha_{j,i}^{(T)}$ .

#### 4.3. Le modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemicals) (Abrams and Prausnitz, 1975 ; Maurer and Prausnitz, 1978), est également fondé sur le concept de composition locale, comme les deux modèles précédents. Cependant dans le cas présent, les effets énergétiques liés aux interactions moléculaires sont pris en compte au niveau de la « surface externe  $q_i$ » des molécules i.

Pour évaluer les effets entropiques, on considère que la molécule i a un volume  $r_i$ . Les fractions surfaciques  $\theta_i$  et volumiques  $\varphi_i$  sont respectivement calculées par les relations :

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_{j=1}^m q_j x_j} \tag{V-16}$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_{j=1}^m r_j x_j} \tag{V-17}$$

Pour calculer  $\theta_i$  et  $\phi_i$  il est donc nécessaire de connaitre les paramètres de surfaces  $q_i$  et de volume  $r_i$  des différentes molécules i. Ces paramètres structuraux peuvent être obtenus à partir des données cristallographiques ou, d'une manière plus générale, ils peuvent être estimés par la méthode de contribution de groupes développée par BONDI (Bondi, 1964).

La non idéalité est considérée comme résultant d'un terme « entropique » dû au volume différent des molécules concernées (contribution dite « combinatoire ») et d'un terme énergétique dû aux interactions moléculaires (contribution dite « résiduelle »). Les coefficients d'activité sont ainsi calculés par les relations :

$$\ln \gamma_{i} = \ln \gamma_{i,combinatoire} + \ln \gamma_{i,résiduel}$$
(V-18)

$$\ln \gamma_{i,combinatoire} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j l_j$$
(V-19)

Avec: 
$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1)$$
 (V-20)

Dans la relation (V-20), z, appelé nombre de coordination, représente le nombre de molécules entourant la molécule i. z est généralement fixé à 10.  $\Phi_i$  est la fraction volumique du composé i.

$$\ln \gamma_{i,r\acute{e}siduel} = q_i \left[ 1 - \ln \left( \sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j,i} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{i,j}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{k,j}} \right]$$
(V-21)

Ainsi le modèle UNIQUAC nécessite la connaissance de deux paramètres seulement par binaire ( $\tau_{i,j}$  et  $\tau_{j,i}$ ). Ils sont déterminés par ajustement des données d'équilibre.

L'effet de la température est pris en compte au niveau des paramètres d'interaction  $\tau_{i,j}$ :

$$\tau_{j,i} = \exp\left(\frac{-a_{j,i} - \frac{b_{j,i}}{T}}{T}\right)$$
(V-19)

Dans le cas présent quatre paramètres par binaire sont à ajuster : a<sub>i,j</sub> b<sub>i,j</sub> a<sub>j,i</sub> et b<sub>j,i</sub>.

#### 4.4. Choix du modèle pour corréler les équilibres liquide-liquide

Parmi les trois modèles brièvement exposés, les modèles NRTL et UNIQUAC sont aptes à représenter les équilibres liquide-liquide. Le modèle NRTL, comportant un plus grand nombre de paramètres ajustables (trois ou six paramètres par binaire si on tient compte de l'effet de la température) permet en principe une meilleure représentation des écarts à l'idéalité que le modèle UNIQUAC (deux paramètres ajustables par binaire, quatre paramètres si on tient compte de l'effet de la température).

L'inconvénient du modèle NRTL est justement son nombre de paramètres important. Leur détermination sur un nombre de données trop faible risque de conduire à des paramètres corrélés les uns aux autres. Afin de limiter ce risque, les paramètres  $\alpha_{j,i}^{(0)}$  et  $\alpha_{j,i}^{(T)}$  ont été fixés respectivement aux valeurs 0.20 (pour la majorité des composés modèles de goudrons sauf pour le phénol et la pyridine) et 0. Dans ces conditions le modèle NRTL, tout comme le modèle UNIQUAC, nécessite l'ajustement de quatre paramètres « seulement » par binaire.

Dans le cas des systèmes ternaires composé modèle-eau-solvant de lavage, 12 paramètres d'interactions binaires sont donc à déterminer. Les ajustements ont été réalisés sur 4 mélanges (trois concentrations différentes en composé modèle dans les ternaires et un mélange binaire eau-solvant à concentration nulle en composé modèle). Chacun de ces mélanges a été étudié à 3 températures. Une donnée d'équilibre liquide-liquide étant considéré comme « 2 points expérimentaux» (composition de chacune des phases), finalement les 12 paramètres de chacun des modèles ont été déterminés par ajustement de 24 points expérimentaux.

Dans le cas du modèle NRTL, la température  $T_0$  intervenant dans l'expression des coefficients  $C_{ij}$  a été fixée à 273,15K.

Les calculs ont été effectués par le logiciel commercial de Simulis thermodynamics développé par ProSim SA avec son complément MS-Excel. La fonction objective, OF, utilisé pour minimiser la différence entre les fractions molaires expérimentales et calculées est définie comme suit (écrite par exemple dans le cas des systèmes ternaires):

$$OF = \sum_{k}^{M} \sum_{j}^{2} \sum_{i}^{3} \left| x_{ijk}^{\exp tl} - x_{ijk}^{calcd} \right| \tag{V-20}$$

Avec k : nombre de compositions à une température donnée ; j : nombre de phase ; i : nombre de constituants.

La minimisation de OF conduit aux coefficients d'interaction binaires ( $C_{i,j}^{(0)} C_{i,j}^{(T)} C_{j,i}^{(0)}$  $C_{j,i}^{(T)}$ ) pour le modèle NRTL et ( $A_{i,j}^{(0)} A_{i,j}^{(T)} A_{j,i}^{(0)}$  et  $A_{j,i}^{(T)}$ ) pour le modèle UNIQUAC. Le programme restitue les compositions calculées des phases en équilibre ainsi que les différents coefficients d'activité.

### 5. MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES BINAIRES SOLVANT DE LAVAGE-EAU

Les tableaux V.2 et V.3 donnent les différents paramètres issus de la modélisation des binaires eau-solvant de lavage ainsi que les écarts relatifs moyens des concentrations en constituant minoritaire dans chacune des phases définis comme suit :

$$\overline{\left(\frac{\Delta X}{X}\right)}_{Ph \ org/aq} \ \% = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\left|X_{i,\exp} - X_{i,\mod \partial le}\right|}{X_{i,\exp}}$$
(V-21)

n = nombre de déterminations expérimentales

 $X_{i,\exp/\text{mod}\,\hat{e}le}$  = fraction molaire expérimentale ou restituée par le modèle du constituant minoritaire dans la phase organique ou aqueuse.

**Tableau V. 2 :** Coefficients d'interaction du modèle NRTL dans le cas des binaires solvant de lavage (1) - eau (2).

Composé i-j	$C_{i,j}^{(0)}$	$C^{(0)}_{j,i}$	$lpha_{_{j,i}}^{(0)}$	$C_{i,j}^{(T)}$	$C^{(T)}_{j,i}$	$lpha_{j,i}^{(T)}$	$\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right) org(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_1}{X_1}\right)}aq(\%)$
Paraxylène (1) + eau (2)								
1-2	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	16,82	7,34
			Pa	mitate d	e méthyle	e(1) + ea	uu (2)	
1-2	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	5,89	29,72
Oléate de méthyle (1) + eau (2)								
1-2	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	9,43	24,03

**Tableau V. 3** : Coefficients d'interaction du modèle UNIQUAC dans le cas des binaires solvant de lavage (1) - eau (2).

Composé i-j	$A_{i,j}^{(0)}$	$A_{j,i}^{(0)}$	$A_{i,j}^{(T)}$	$A_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_1}{X_1}\right)}aq(\%)$
			Paraxy	lène (1) + eau	(2)	
1-2	1792	757	1,57	-0,037	15,34	5,67
		Pa	lmitate de	e méthyle (1) -	+ eau (2)	
1-2	988	501	1,21	-3,61E-03	7,05	11,22
Oléate de méthyle (1) + eau (2)						
1-2	988	501	1,21	-3,61E-03	14,65	31,12

Pour les deux modèles, on obtient une bonne restitution de la concentration en eau dans la phase palmitate de méthyle et de la concentration en paraxylène en phase aqueuse (écarts relatifs d'environ 7%). Dans les autres cas les concentrations restituées par le modèle sont

plus éloignées des valeurs expérimentales (écarts compris entre 10% et 30%), cependant les ordres de grandeur sont bien respectés même pour des concentrations très faibles (jusqu'à  $10^{-7}$  en fraction molaire).

### 6. MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES TERNAIRES SOLVANT DE LAVAGE-COMPOSE MODELE-EAU

Dans les tableaux A.5.1, A.5.2 et A.5.3 (annexe 5) nous présentons les coefficients d'interaction binaire relatifs au modèle NRTL des différents systèmes ternaires. De même les tableaux A.6.1, A.6.2 et A.6.3 (annexe 6) présentent les coefficients d'interaction binaires de ces mêmes systèmes en utilisant le modèle UNIQUAC. Ces tableaux donnent également les écarts moyens relatifs entre les concentrations molaires expérimentales en composé modèle et les concentrations restituées par le modèle dans les deux phases.

Les tableaux de l'annexe 5 et 6 montrent que les concentrations en composé modèle dans la phase organique sont généralement bien restituées par les deux modèles. Ceci est normal car ces concentrations sont relativement élevées. La restitution la moins bonne est celle du phénol dans le paraxylène par le modèle UNIQUAC (écart de 15%).

Par contre les concentrations en composé modèle dans la phase aqueuse sont restituées avec des écarts souvent plus important (jusqu'à 26%). Cependant compte tenu des valeurs parfois très faibles de ces concentrations (jusqu'à  $10^{-10}$  en fraction molaire dans le cas de l'anthracène), cette restitution est très acceptable. On observe également une meilleure restitution par le modèle UNIQUAC.

A titre d'exemple, nous donnons dans les figures V.3, V.4 et V.5 les écarts relatifs  $(\frac{\Delta X}{X}\%)$  des fractions molaires en composé modèle dans le cas des ternaires paraxylène-benzène-eau,

des fractions molaires en composé modèle dans le cas des ternaires paraxyléne-benzène-eau, palmitate de méthyle-benzène-eau et l'oléate de méthyle-benzène-eau respectivement.



Figure V. 3: Ecart relatif entre la fraction molaire calculée et la fraction molaire expérimentale en benzène dans les deux phases pour le système ternaire : paraxylène-benzène-eau (modèles NRTL et UNIQUAC)



**Figure V. 4:** Ecart relatif entre la fraction molaire calculée et la fraction molaire expérimentale en benzène dans les deux phases pour le système ternaire : palmitate de méthyle-benzène-eau (modèles NRTL et UNIQUAC)



**Figure V. 5:** Ecart relatif entre la fraction molaire calculée et la fraction molaire expérimentale en benzène dans les deux phases pour le système ternaire : oléate de méthyle-benzène-eau (modèles NRTL et UNIQUAC)

La teneur en benzène dans le paraxylène et dans l'oléate de méthyle est très bien restituée avec des concentrations calculées pratiquement identiques pour les deux modèles. En revanche, la teneur en benzène du palmitate de méthyle est moins bien restituée (écart moyen de 14% entre la fraction molaire expérimentale et celle calculée pour le modèle NRTL et 10% pour le modèle UNIQUAC).

La teneur en benzène dans la phase aqueuse pour les différents mélanges ternaires est moins bien restituée par les deux modèles en comparaison de sa teneur en phase organique. Les écarts sont en moyenne de 10%, pour les deux modèles sauf pour les faibles températures (écarts de 20% avec le modèle NRTL). La teneur en benzène dans la phase aqueuse pour le ternaire palmitate de méthyle-benzène-eau est mieux représentée par le modèle UNIQUAC (écart moyen de 5%) que par le modèle NRTL (écart moyen de 13%).

Ces écarts sont cependant à relativiser compte tenu de la très faible concentration en benzène dans l'eau  $(10^{-6}$  en fraction molaire).

En conclusion, les deux modèles NRTL et UNIQUAC restituent assez bien les compositions expérimentales des deux phases liquides pour les différents ternaires, solvant de lavagecomposé modèle-eau.

### 7. MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE-VAPEUR

### 7.1. Principe de la démarche

Le but du lavage étant d'éliminer les goudrons contenus dans le gaz de pyrolyse à un niveau de concentration suffisamment bas pour permettre la méthanation, il est important d'estimer la teneur résiduelle en composés modèle dans la phase vapeur.

Dans ce but nous avons opté pour la démarche suivante :

Au cours de nos travaux de thèse les équilibres liquide-liquide-vapeur ayant été étudiés par la méthode statique sans analyser la phase vapeur, nous allons estimer la composition de cette dernière au moyen du programme « équilibre liquide-liquide-vapeur » présent dans le logiciel Simulis thermodynamics, en utilisant les paramètres d'interactions binaires des modèles NRTL et UNIQUAC ajustés sur les données d'équilibres liquide-liquide.

Les « grandeurs d'entrées » du programme sont :

- La composition des mélanges binaires ou ternaires supposée homogène.
- Les paramètres d'interactions binaires des modèles.

Les calculs sont basés sur l'hypothèse d'un comportement idéal de la phase vapeur et sur la condition d'équilibre thermodynamique des trois phases : liquide (I)-liquide (II)-vapeur (égalité des fugacités du constituant i dans chacune des phases) :

$$\frac{\mathcal{Y}_i}{P_i^0} = (x_i \gamma_i)^{(I)} = (x_i \gamma_i)^{(II)}$$

Avec :

 $y_i$ : Composition de la phase vapeur en composé i.

 $P_i^0$ : Pression de vapeur du composé i.

x<sub>i</sub> (I, II) : Fraction molaire du composé i dans la phase liquide I ou II.

 $\gamma_i(I,\,II)$  : Coefficient d'activité du composé i dans la phase liquide I ou II.

Pour une température fixée, le programme fournit, entre autres données, la pression totale de l'équilibre liquide-liquide-vapeur (« pression de bulle ») et la composition de la phase vapeur.

La comparaison de la pression calculée et de la pression expérimentale nous permet d'estimer la validité du calcul.

## 7.2. Modélisation des équilibres triphasiques dans le cas des binaires eau-solvants de lavage

Les calculs ont été effectués à des températures « rondes » dans un domaine correspondant aux études expérimentales des équilibres triphasiques (soit entre 35°C et 90°C).

Les résultats de la modélisation, pratiquement identiques pour les deux modèles, sont indiqués dans les tableaux V.4 à V.6 et représenté dans les figures V.6 à V.8.

Pour les trois systèmes la pression totale d'équilibre est correctement calculée par les deux modèles avec des écarts moyens compris entre 1,30 % et 1,80 %.

Les pressions partielles déduites de la composition de la phase vapeur sont en accord avec les remarques déjà formulées dans le chapitre 4 (constituants pratiquement non miscibles).

On peut noter que la teneur de la phase vapeur en solvant est particulièrement élevée dans le cas du paraxylène et très faible pour les deux biodiesels. Ce résultat montre l'intérêt des biosolvants pour l'opération de lavage. Ce point était bien sûr largement prévisible par la simple considération de la non miscibilité des constituants des mélanges binaires et de leur pression de vapeur.

	NRTL / UNIQUAC								
t (°C)	$\frac{\Delta P}{P} \%$	y2	<b>P</b> <sub>1</sub> ( <b>P</b> a)	P <sub>2</sub> (Pa)					
30	-0,26	0,267	4248	1550					
40	-1,87	0,269	7410	2730					
50	-1,95	0,262	12500	4444					
60	-1,87	0,256	20290	6988					
70	-1,67	0,251	31790	10660					
80	-1,37	0,247	48240	15800					
90	-0,98	0,243	71180	22840					
100	-0,51	0,240	102400	32270					
110	0,01	0,237	143900	44660					
$\left \frac{\Delta P}{P}\right $ (%)	1,30			<u>.</u>					

**Tableau V. 4 : S**ystème eau (1) - paraxylène (2) : Composition de la phase vapeur déduite des modèles NRTL ou UNIQUAC

$$\frac{\Delta P}{P}(\%) = 100 \times \frac{P_{\exp} - P_{\text{mod}\,\dot{e}le}}{P_{\exp}}$$

P

 $P_{exp}$ : Pression de vapeur, déduite de la relation d'Antoine, ajustée sur les données expérimentales.

P<sub>modèle</sub> : Pression de vapeur donnée par le modèle.

 $y_2$  : Fraction molaire du solvant dans la phase vapeur.

P<sub>i</sub>: Pression partielle du constituant i.

	NRTL / UNIQUAC							
t (°C)	$\frac{\Delta P}{P}\%$	¥2	<b>P</b> <sub>1</sub> ( <b>Pa</b> )	P <sub>2</sub> (Pa)				
35	-0,04	3,06 x 10 <sup>-6</sup>	5611	0,017				
40	-0,51	4,42 x 10 <sup>-6</sup>	7411	0,033				
50	-1,32	8,65 x 10 <sup>-6</sup>	12510	0,11				
60	-1,98	1,58 x 10 <sup>-5</sup>	20300	0,32				
70	-2,52	2,71 x 10 <sup>-5</sup>	31800	0,86				
80	-2,95	4,41 x 10 <sup>-5</sup>	48260	2,13				
90	-3,30	6,85 x 10 <sup>-5</sup>	71210	4,88				
$\frac{\left \frac{\Delta P}{P}\right }{P}$ (%)	1,80							

**Tableau V. 5 : S**ystème eau (1) -palmitate de méthyle (2) : Composition de la phase vapeur déduite des modèles NRTL ou UNIQUAC

**Tableau V. 6 : S**ystème eau (1) -oléate de méthyle (2) : Composition de la phase vapeur déduite des modèles NRTL ou UNIQUAC

	NRTL / UNIQUAC							
t (°C)	$\frac{\Delta P}{P}\%$	¥2	P <sub>1</sub> (Pa)	P <sub>2</sub> (Pa)				
30	-4,94	2,93 x 10 <sup>-7</sup>	4248	0,001				
40	-2,82	1,84 x 10 <sup>-6</sup>	7411	0,014				
50	-2,12	3,29 x 10 <sup>-6</sup>	12510	0,041				
60	-1,49	5,65 x 10 <sup>-6</sup>	20300	0,11				
70	-0,90	9,39 x 10 <sup>-6</sup>	31800	0,30				
80	-0,37	1,51 x 10 <sup>-5</sup>	48260	0,73				
90	0,13	2,35 x 10 <sup>-5</sup>	71210	1,68				
100	0,58	3,57 x 10 <sup>-5</sup>	102400	3,66				
110	1,01	5,30 x 10 <sup>-5</sup>	144000	7,63				
$\left \frac{\overline{\Delta P}}{P}\right $ (%)	1,60							



Figure V. 6 : Ecart relatif entre les pressions de vapeur expérimentales et les valeurs calculées du mélange binaire eau/paraxylène.



Figure V. 7 : Ecart relatif entre les pressions de vapeur expérimentales et les valeurs calculées du mélange binaire eau/palmitate de méthyle.



Figure V. 8 : Ecart relatif entre les pressions de vapeur expérimentales et les valeurs calculées du mélange binaire eau/oléate de méthyle.

### 7.3. Modélisation des équilibres triphasiques dans le cas des ternaires eau-palmitate de méthyle-composé modèle

Les données introduites dans le programme « liquide-liquide-vapeur » du logiciel Simulis thermodynamics sont les compositions des mélanges ternaires (supposés homogènes) figurant dans le tableau IV.19.

Ces compositions correspondent à des teneurs relativement élevées en composé modèle dans le solvant (de l'ordre de 5% massique pour chacun des composés modèle).

Les résultats de la modélisation sont indiqués dans les tableaux V.7 à V.11. Comme dans le cas des binaires, les modèles NRTL et UNIQUAC donnent des résultats très voisins.

On obtient une bonne prévision de la pression totale d'équilibre pour les ternaires relatifs au benzène, toluène, phénol et pyridine avec des écarts moyens de l'ordre de 2% à 4% par rapport aux pressions expérimentales. Dans le cas du ternaire eau-palmitate de méthyle-thiophène, les écarts sont plus importants (en moyenne 12%) tout en restant « acceptables ».

Pour tous les systèmes, les pressions partielles de l'eau sont évidemment importantes (environ 5300 à 7200 Pa à 35°C) et celle du palmitate de méthyle très faibles (estimée à 0,01 Pa à 35°C).

On peut souligner que dans le cas des composés modèle volatils (benzène, toluène, pyridine et thiophène), les pressions partielles sont élevées : entre 600 et 2000 Pa à 35°C selon le composé. Suite à sa faible volatilité, la pression partielle du phénol est par contre très faible (environ 4 Pa à 35°C).

**Tableau V. 7 : S**ystème eau (1) -palmitate de méthyle (2) -benzène (3): Composition de la phase vapeur déduite du modèle NRTL ou UNIQUAC.

t (°C)	$\frac{\Delta P}{P} \%$	<b>y</b> 3	¥2	P <sub>1</sub> (Pa)	P <sub>2</sub> (Pa)	P <sub>3</sub> (Pa)
35	5,88	0,2653	1,78 x10 <sup>-6</sup>	7195	0,0137	2033
40	4,68	0,2536	2,64 x10 <sup>-6</sup>	9291	0,0262	2509
50	2,47	0,2323	5,42 x10 <sup>-6</sup>	15110	0,0872	3737
60	0,52	0,2136	1,02 x10 <sup>-5</sup>	23810	0,2599	5417
70	-1,16	0,1973	1,81 x10 <sup>-5</sup>	36470	0,7018	7663
80	-2,59	0,1830	3,00 x10 <sup>-5</sup>	54430	1,739	10610
90	-3,78	0,1704	4,73 x10 <sup>-5</sup>	79330	3,995	14400
100	-4,75	0,1594	7,13 x10 <sup>-5</sup>	113100	8,585	19200
$\frac{\left \frac{\Delta P}{P}\right (\%)$	3,23		<u>.</u>		<u>.</u>	<u>.</u>

**Tableau V. 8 : S**ystème eau (1) -palmitate de méthyle (2) -toluène (3): Composition de la phase vapeur déduite du modèle NRTL ou UNIQUAC.

t (°C)	$\frac{\Delta P}{P} \%$	<b>y</b> 3	¥2	P <sub>1</sub> (Pa)	P <sub>2</sub> (Pa)	P <sub>3</sub> (Pa)
35	-3,14	0,1562	2,00 x10 <sup>-6</sup>	6214	0,013	1042
40	-3,02	0,1547	2,94 x10 <sup>-6</sup>	8138	0,026	1352
50	-3,01	0,1521	5,95 x10 <sup>-6</sup>	13570	0,087	2215
60	-3,26	0,1496	1,11 x10 <sup>-5</sup>	21840	0,261	3508
70	-3,70	0,1474	1,95 x10 <sup>-5</sup>	34060	0,712	5389
80	-4,29	0,1453	3,21 x10 <sup>-5</sup>	51610	1,78	8054
90	-4,99	0,1435	5,05 x10 <sup>-5</sup>	76210	4,13	11740
100	-5,77	0,1417	7,60 x10 <sup>-5</sup>	109900	8,97	16720
$\frac{\left \frac{\overline{\Delta P}}{P}\right (\%)$	3,90		<u>.</u>			

t (°C)	$\frac{\Delta P}{P}$ %	У3	<b>y</b> 2	<b>P</b> <sub>1</sub> ( <b>P</b> a)	<b>P</b> <sub>2</sub> ( <b>P</b> a)	<b>P</b> <sub>3</sub> ( <b>P</b> a)
35	1,10	7,51 x 10 <sup>-4</sup>	2,57 x10 <sup>-6</sup>	5291	0,014	4,23
40	0,28	7,72 x 10 <sup>-4</sup>	3,75 x10 <sup>-6</sup>	6941	0,028	5,70
50	-1,07	8,06 x 10 <sup>-4</sup>	7,46 x10 <sup>-6</sup>	11610	0,092	9,96
60	-2,06	8,32 x 10 <sup>-4</sup>	1,38 x10 <sup>-5</sup>	18740	0,274	16,58
70	-2,73	8,49 x 10 <sup>-4</sup>	2,37 x10 <sup>-5</sup>	29300	0,741	26,48
80	-3,11	8,60 x 10 <sup>-4</sup>	3,87 x10 <sup>-5</sup>	44510	1,83	40,75
90	-3,25	8,65 x 10 <sup>-4</sup>	6,01 x10 <sup>-5</sup>	65860	4,21	60,65
100	-3,16	8,65 x 10 <sup>-4</sup>	8,95 x10 <sup>-5</sup>	95140	9,06	87,62
$\left \frac{\overline{\Delta P}}{P}\right (\%)$	2,10					

**Tableau V. 9 : S**ystème eau (1) -palmitate de méthyle (2) –phénol (3): Composition de la phase vapeur déduite du modèle NRTL ou UNQUAC.

**Tableau V. 10 : S**ystème eau (1) -palmitate de méthyle (2) –thiophène (3) : Composition de la phase vapeur déduite du modèle NRTL ou UNIQUAC.

t (°C)	$\frac{\Delta P}{P} \%$	<b>y</b> 3	¥2	P <sub>1</sub> (Pa)	P <sub>2</sub> (Pa)	P <sub>3</sub> (Pa)
35	-8,39	0,2314	2,07 x10 <sup>-6</sup>	6888	0,015	1695
40	-8,46	0,2335	3,02 x10 <sup>-6</sup>	9061	0,029	2250
50	-9,08	0,2373	6,03 x10 <sup>-6</sup>	15230	0,098	3843
60	-10,21	0,2408	1,11 x10 <sup>-5</sup>	24670	0,292	6322
70	-11,73	0,2439	1,92 x10 <sup>-5</sup>	38770	0,792	10050
80	-13,57	0,2467	3,13 x10 <sup>-5</sup>	59120	1,97	15510
90	-15,65	0,2493	4,86 x10 <sup>-5</sup>	87770	4,54	23270
100	-17,93	0,2516	7,23 x10 <sup>-5</sup>	127200	9,78	34030
$\frac{\left \frac{\overline{\Delta P}}{P}\right (\%)$	11,88		<u>.</u>		<u>.</u>	·

t (°C)	$\frac{\Delta P}{P}$ %	Уз	<b>y</b> 2	P <sub>1</sub> (Pa)	P <sub>2</sub> (Pa)	P <sub>3</sub> (Pa)
35	-10,35	0,106	2,17 x10 <sup>-6</sup>	5846	0,014	664
40	-7,65	0,105	3,19 x10 <sup>-6</sup>	7658	0,026	859
50	-4,01	0,102	6,43 x10 <sup>-6</sup>	12760	0,088	1398
60	-2,16	0,100	1,20 x10 <sup>-5</sup>	20540	0,264	2190
70	-1,63	0,097	2,10 x10 <sup>-5</sup>	32000	0,719	3320
80	-2,13	0,094	3,46 x10 <sup>-5</sup>	48440	1,80	4882
90	-3,43	0,091	5,43 x10 <sup>-5</sup>	71440	4,16	6989
100	-5,39	0,089	8,18 x10 <sup>-5</sup>	102900	9,01	9763
$\left  \frac{\Delta P}{(\%)} \right _{(\%)}$	4,59					

**Tableau V. 11 : S**ystème eau (1) -palmitate de méthyle (2) –pyridine (3) : Composition de la phase vapeur déduite du modèle NRTL UNQUAC.

### 8. CONCLUSION

Р

Le biogaz étant relativement inerte, très peu soluble dans l'eau ou les solvants et généralement sous une faible pression lors du lavage (1 bar pour presque tous les procédés), il ne va pas modifier d'une manière significative les équilibres liquide-liquide-vapeur précédemment étudiés.

Les paramètres d'interaction binaire des modèles NRTL et UNIQUAC ajustés sur des données d'équilibre liquide-liquide binaires ou ternaires permettent une prévision apparemment valable des équilibres liquide-liquide-vapeur. La pression totale d'équilibre est bien restituée. Cependant, nous n'avons pas eu la possibilité de contrôler expérimentalement la composition prédite de la phase vapeur en composé modèle. Les calculs étant basés sur une teneur relativement importante en composition modèle (5%), il en résulte pour ceux qui sont volatils (benzène, toluène, thiophène et pyridine), des pressions partielles importantes.

Pour limiter les pressions partielles en composés volatils dans le biogaz épuré, plusieurs solutions sont envisageables :

- Recycler le solvant de lavage de telle manière que sa teneur en goudrons soit suffisamment faible.
- Opérer le lavage avec un solvant très peu volatil, tel que les bio-solvants à base d'esters.

 Réaliser le lavage à la température la plus faible possible (compatible avec un coût énergétique non préjudiciable à la rentabilité du procédé).

Les bio-solvants commerciaux étant des mélanges d'esters, un bio-solvant riche en oléate de méthyle permettrait une température de lavage faible (température de cristallisation de l'oléate de méthyle : -20°C, alors que celle du palmitate de méthyle est de 30°C).

### **CONCLUSION GENERALE**

La gazéification de la biomasse par la voie cogénération-SNG est proche de la maturité technologique. Ce travail de recherche à finalité industrielle, réalisé dans le cadre de l'ANR « Vegaz » a eu pour but de contribuer à résoudre une des difficultés de cette filière qui est l'élimination des goudrons contenus dans le biogaz. La technologie de lavage du biogaz par solvants non miscibles à l'eau ayant été retenue pour un futur pilote, il s'agissait donc d'acquérir des données d'équilibre bi et triphasiques afin de mettre au point le modèle thermodynamique permettant la simulation et l'optimisation du laveur.

Les nombreux composés constituants les goudrons ont été représentés par huit composés « modèle » représentant les principales classes des goudrons (aromatiques légers et lourds, composés aromatiques avec hétéroatomes). Trois solvants de lavage ont été sélectionnés : deux esters représentant les principaux biodiesels commerciaux : le palmitate de méthyle et l'oléate de méthyle et un solvant d'origine fossile : le paraxylène. Trois concentrations en composés modèle dans les solvants de lavage ont été étudiées : 0,5%, 2% et 5% massique, à l'exception de l'anthracène qui a été étudié à des concentrations plus faibles (0,2%, 0,4% et 0,8%) afin d'éviter tout risque de précipitation. Les équilibres liquide-liquide binaires (eausolvant de lavage) et ternaires (composés modèle-eau-solvant de lavage) ont été étudiés à trois températures : 30°C, 50°C et 70°C (35°C à la place de 30°C pour le palmitate de méthyle afin d'éviter sa cristallisation).

Un soin tout particulier a été apporté à l'analyse GC-FID ou GC-MS de la teneur en composé modèle dans chacune des phases. Chaque donnée analytique est le résultat de trois prélèvements et de trois analyses sur chacun d'eux. Dans certains cas le niveau de concentration est particulièrement faible : jusqu'à 10<sup>-10</sup> en fraction molaire pour l'anthracène en phase aqueuse. Dans tous les cas, les concentrations du composé modèle dans les deux phases vérifient la corrélation empirique de Hands, ce qui est un gage de leur cohérence. De même les coefficients de partage qui s'en déduisent aux différentes températures vérifient bien la relation de Van't Hoff.

Globalement, la nature du solvant n'a qu'une influence assez faible sur les constantes de partage. Les deux bio-solvants sont cependant légèrement plus efficaces que le paraxylène pour l'élimination des goudrons représentés par les composés modèle. Quelque soit le solvant, les trois polyaromatiques sont parfaitement captés par le solvant de lavage. L'élimination est moins favorable pour les goudrons légers (benzène, toluène), bien que probablement

satisfaisante vu leur coefficient de partage. L'élimination la moins bonne concerne les aromatiques avec hétéroatome, tout particulièrement la pyridine dans le cas des trois solvants et le phénol dans le cas du paraxylène. Le phénol est par contre mieux éliminé par les deux biosolvants. Le thiophène est le composé avec hétéroatome qui est le mieux éliminé. Son comportement est voisin de celui du benzène, ce qui est normal vu leur structure similaire (cycle avec doublets délocalisés).

La dernière partie de notre travail expérimental a consisté à étudier les équilibres liquideliquide-vapeur des trois binaires eau-solvant et de cinq ternaires palmitate de méthyle-eaucomposé modèle (autres que les polyaromatiques) par la méthode statique (mesure de la pression totale) dans un domaine de température compris entre 30°C et 90°C ou 120°C. Compte tenu des solubilités réciproques très faibles, la pression d'équilibre des binaires est très voisine de la somme des pressions de vapeur des deux constituants purs dans le cas du système eau-paraxylène. Dans le cas des deux systèmes eau-biosolvant la pression totale est très voisine de celle de l'eau par suite de la très faible volatilité des esters.

En ce qui concerne les ternaires, l'ajout d'un composé modèle volatil (benzène, toluène, thiophène et pyridine) augmente tout naturellement la pression de vapeur du binaire correspondant. Par contre, le phénol diminue légèrement cette dernière.

Les équilibres liquide-liquide ont été corrélés par les modèles NRTL et UNIQUAC au moyen du logiciel « Prosim Plus ». Les paramètres d'interactions qui s'en déduisent conduisent à une restitution satisfaisante des concentrations du composé modèle dans les deux phases. Les deux modèles sont équivalents en ce qui concerne la modélisation de la teneur de la phase organique (écart moyen de 5,5%). Le modèle UNIQUAC est légèrement meilleur que le modèle NRTL pour la représentation de la phase aqueuse (écart moyen respectivement de 8,2% et de 14,6%).

En utilisant les paramètres d'interaction des deux modèles ajustés sur les données liquideliquide, nous avons obtenu une bonne restitution de la pression d'équilibre liquide-liquidevapeur des trois binaires eau-solvant et de cinq ternaires palmitate de méthyle-eau-composé modèle.

En admettant que la composition de la phase vapeur donnée par le logiciel est également valable, on en déduit :

- La supériorité des bio-solvants sur le paraxylène suite à leur plus faible volatilité.

 La nécessité d'opérer le lavage à température et à taux de charge du solvant en goudrons les plus faibles possible afin de limiter la pression partielle des constituants volatils. On note ainsi l'intérêt d'un bio-solvant plutôt riche en oléate de méthyle.

Les conclusions précédentes étaient évidentes à priori, l'intérêt de la modélisation est qu'il est possible de réaliser des estimations semi-quantitatives si on connait (ou si on se fixe) la teneur en goudrons dans le solvant (au moins pour les représentants modèle des classes des goudrons).

Au niveau des perspectives, nous pensons qu'il serait utile de conforter nos résultats relatifs aux équilibres liquide-liquide-vapeur en étudiant un solvant de lavage industriel chargé en composés modèle à des concentrations proche de celles du pilote « GAYA » au moyen de l'appareil statique équipé d'un dispositif d'analyse en ligne de la phase vapeur. ANNEXE 1 : DROITES D'ETALONNAGE DES DIFFERENTS COMPOSES DANS LA PHASE ORGANIQUE ET DANS LA PHASE AQUEUSE.

	Solvant organique : Paraxylène						
Composés	Etalonnag	ge φ <sub>org</sub>	Etalonna	age φ <sub>aq</sub>			
Composes	y = ax	<b>P</b> <sup>2</sup>	y = ax	$\mathbf{P}^2$			
	(a : Pente)	K	(a : Pente)	K			
Benzène	1,0401	0,9998	0,8646	0,9992			
Toluène	1,0546	0,9998	1,1719	0,9979			
Phénol	0,8464	0,9998	1,2921	1			
Thiophène	0,6254	0,9986	0,5816	0,9947			
Pyridine	0,8450	1	0,8046	1			
Naphtalène	-	-	0,9088	0,9994			
Phénanthrène	-	-	1,0688	0,9995			
Anthracène	-	-	1,5369	0,9951			
	Solvan	t organique : F	almitate de méth	yle			
Composés	Etalonna	ge $\phi_{org}$	Etalonna	age $\phi_{aq}$			
composes	y = ax	$\mathbf{R}^2$	y = ax	$\mathbf{R}^2$			
	(a : Pente)		(a : Pente)	IX			
Benzène	1,0401	0,9998	0,8646	0,9992			
Toluène	1,0546	0,9998	1,1719	0,9979			
Phénol	0,8464	0,9998	1,2921	1			
Thiophène	0,6031	0,9933	0,5816	0,9947			
Pyridine	0,9035	0,9999	0,8046	1			
Naphtalène	-	-	1,7661	0,9981			
Phénanthrène	-	-	2,3410	0,9969			
Anthracène	-	-	2,4733	0,9988			
	Solva	nt organique :	Oléate de méthy	le			
Composés	Etalonnag	e q <sub>org</sub>	Etalonna	ge $\phi_{aq}$			
composes	y = ax	$\mathbf{R}^2$	y = ax	$\mathbf{R}^2$			
	(a : Pente)	K	(a : Pente)	R			
Benzène	1,1185	0,9999	1,0476	0,9988			
Toluène	1,0961	1	1,0393	1			
Phénol	0,8341	0,9927	1,0374	0,9972			
Thiophène	0,6801	0,9997	0,5572	0,9922			
Pyridine	0,8979	0,9987	0,9476	0,9992			
Naphtalène	-	-	1,3658	0,9970			
Phénanthrène	-	-	1,9735	0,9981			
Anthracène	-	-	1,7074	0,9988			

### **ANNEXE 2 : EXEMPLE DE CALCUL DES CONCENTRATIONS DES SOLUTES EN PHASE** AQUEUSE

Nous donnons ci-dessous un exemple de calcul des concentrations des trois solutés (benzène toluène et phénol) en phase aqueuse à 70°C pour une concentration de 5% massique de chacun en phase organique (paraxylène).

Les concentrations en phase organique après équilibre des trois solutés sont :

X benzène (org) = 6,163 x  $10^{-2}$ 

X toluène (org) = 5,643 x  $10^{-2}$ 

 $X_{\text{phénol (org)}} = 3,754 \text{ x } 10^{-2}$ 

Masse prélevées :

Masse de phase aqueuse soutirée = 2,5667 g

Masse de la solution d'éthanol contenant l'étalon interne (EI) = 1,507 g

Concentration massique de EI dans l'éthanol = 0,0511%

La masse d'EI =  $\frac{1,507 \times 0,0511}{100}$  g

= 0,000770 g

D'après le chromatogramme nous avons déterminé le rapport des surfaces de chaque composé par rapport à l'EI. Trois injections ont été effectuées et la moyenne de ces trois injections est utilisée pour le calcul de la masse de chacun des composés.

Analyse n°	S <sub>Benzène</sub> / S <sub>octane</sub>	S <sub>Toluène</sub> / S <sub>octane</sub>	S <sub>Phénol</sub> / S <sub>octane</sub>	S <sub>xylène</sub> / S <sub>octane</sub>
1	0,6991	0,2274	44,427	1,3152
2	0,6847	0,2270	44,115	1,3324
3	0,6789	0,2351	44,273	1,3277
moyenne	0,6876	0,2298	44,271	1,3251
CV (%)	1,51	2,00	0,35	0,67
ai	0,8569	1,1925	1,1413	1,2899

Les courbes d'étalonnage sont écrites sous la forme suivante :

$$\frac{S_i}{S_e} = a_i \frac{m_i}{m_e}$$

a = Pente de la droite qui représente la sensibilité du détecteur à l'égard de chacun des composés.

m<sub>i</sub> = Masse de l'étalon (benzène toluène phénol et paraxylène)

m<sub>e</sub> = Masse de l'étalon interne (octane)

 $S_i$  = La surface issue du chromatogramme correspondant aux composés à analyser

S<sub>e</sub> = La surface issue du chromatogramme correspondant à l'octane (Etalon interne)

On en déduit la masse et le nombre de mole de chaque soluté :

m <sub>Eau</sub> = m phase aqueuse soutirée – (m <sub>Benzène</sub> + m <sub>Toluène</sub> + m <sub>Phénol</sub> + m <sub>Paraxylène</sub> )				
m <sub>Paraxylène</sub> = $0,00079 \text{ g}$	n Paraxylène = (m/MM) Paraxylène = 7,452 x $10^{-6}$ mol			
m <sub>Phénol</sub> = $0,029872$ g	$n_{Phénol} = (m/MM)_{Phénol} = 3,17 \times 10^{-4} mol$			
m <sub>Toluène</sub> = <b>0,000148</b> g	n <sub>Toluène</sub> = (m/MM) <sub>Toluène</sub> = 1,612 x $10^{-6}$ mol			
m <sub>Benzène</sub> = <b>0,000618</b> g	n <sub>Benzène</sub> = (m/MM) <sub>Benzène</sub> = 7,911 x $10^{-6}$ mol			

$$= 2,5667 \text{ g} - (0,000618 \text{ g} + 0,000148 \text{ g} + 0,029872 \text{ g} + 0,00079 \text{ g})$$

= 2,53527 g

 $n_{Eau} = (m/MM)_{Eau} = 0,1407 mol$ 

 $n_{\text{Total}} = n_{\text{Benzène}} + n_{\text{Toluène}} + n_{\text{Phénol}} + n_{\text{Paraxylène}} + n_{\text{Eau}} = 0,1410 \text{ mol}$ 

D'où les concentrations en phase aqueuse des constituants modèle (exprimées en fraction molaire):

$$X_{\text{benzène}} = \frac{n_{Benzène}}{n_{Total}} = 5,610 \text{ x } 10^{-5} \qquad X_{\text{toluène}} = \frac{n_{Toluène}}{n_{Total}} = 1,142 \text{ x } 10^{-5}$$
$$X_{\text{phénol}} = \frac{n_{Phénol}}{n_{Total}} = 2,251 \text{ x } 10^{-3} \qquad X_{\text{Paraxylène}} = \frac{n_{Paraxylène}}{n_{Total}} = 5,284 \text{ x } 10^{-5}$$

### **ANNEXE 3 : Representation de Hands des resultats experimentaux relatifs aux equilibres liquide-liquide des systemes ternaires**



Figure A.3. 1 : Corrélation de Hands pour le système benzène-eau-paraxylène



Figure A.3. 2: Corrélation de Hands pour le système toluène-eau-paraxylène



Figure A.3. 3: Corrélation de Hands pour le système phénol-eau-paraxylène



Figure A.3. 4: Corrélation de Hands pour le système thiophène-eau-paraxylène



Figure A.3. 5: Corrélation de Hands pour le système pyridine-eau-paraxylène



Figure A.3. 6: Corrélation de Hands pour le système naphtalène-eau-paraxylène


Figure A.3. 7: Corrélation de Hands pour le système phénanthrène-eau-paraxylène



Figure A.3. 8: Corrélation de Hands pour le système anthracène-eau-paraxylène



Figure A.3. 9: Corrélation de Hands pour le système benzène-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 10: Corrélation de Hands pour le système toluène-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 11: Corrélation de Hands pour le système phénol-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 12: Corrélation de Hands pour le système thiophène-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 13: Corrélation de Hands pour le système pyridine-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 14: Corrélation de Hands pour le système naphtalène-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 15: Corrélation de Hands pour le système phénanthrène-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 16: Corrélation de Hands pour le système anthracène-eau-palmitate de méthyle



Figure A.3. 17: Corrélation de Hands pour le système benzène-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 18: Corrélation de Hands pour le système toluène-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 19 : Corrélation de Hands pour le système phénol-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 20: Corrélation de Hands pour le système thiophène-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 21: Corrélation de Hands pour le système pyridine-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 22: Corrélation de Hands pour le système naphtalène-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 23: Corrélation de Hands pour le système phénanthrène-eau-oléate de méthyle



Figure A.3. 24: Corrélation de Hands pour le système anthracène-eau-oléate de méthyle

ANNEXE 4 : COEFFICIENT DE PARTAGE DES COMPOSES MODELES DES GOUDRONS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA CONCENTRATION DANS LES DIFFERENTS SOLVANTS DE LAVAGE



Figure A.4. 1: Coefficient de partage du benzène en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 2: Coefficient de partage du toluène en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 3: Coefficient de partage du phénol en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 4: Coefficient de partage du thiophène en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 5: Coefficient de partage de la pyridine en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 6: Coefficient de partage du naphtalène en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 7: Coefficient de partage du phénanthrène en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle



Figure A.4. 8: Coefficient de partage de l'anthracène en fonction de la température et de la concentration initiale dans les trois solvants : paraxylène palmitate et oléate de méthyle

## **ANNEXE 5 :** COEFFICIENTS D'INTERACTIONS BINAIRES RELATIFS AU MODELE NRTL POUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES TERNAIRES

**Tableau A.5. 1:** Coefficients d'interactions du modèle NRTL dans le cas des ternaires paraxylène (1) -composé modèle (2) –eau (3)

Composé i-j	$C^{(0)}_{i,j}$	$C^{(0)}_{j,i}$	$lpha_{_{j,i}}^{(0)}$	$C_{i,j}^{(T)}$	$C_{j,i}^{(T)}$	$lpha_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org.(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)}aq.(\%)$				
	Paraxylène (1) + Benzène (2) + Eau (3)											
1-2	-492	455	0,20	0,59	3,85	0						
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	5,25	10,81				
2-3	2569	3362	0,20	-1,22	5,28	0						
	Paraxylène (1) + Toluène (2) + Eau (3)											
1-2	-171	165	0,20	-0,73	4,02	0						
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	6,06	10,69				
2-3	2807	3960	0,20	-6,05	14,99	0						
	Paraxylène (1) + Phénol (2) + Eau (3)											
1-2	1125	-203	0,20	-16,47	34,42	0						
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	3,16	10,02				
2-3	282	2384	0,49	-3,91	-2,42	0						
	Paraxylène (1) + Thiophène (2) + Eau (3)											
1-2	-492	455	0,20	1,31	5,17	0	2,38	8,77				
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0						
2-3	1667	2740	0,20	2,15	6,92	0						
				Paraxyl	ène (1) + l	Pyridine	(2) + Eau (3)					
1-2	-482	1041	0,20	3,27	-11,90	0		13,20				
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	8,44					
2-3	416	1779	0,69	2,58	1,56	0						
			•	Paraxylèr	ne (1) + Na	aphtalèn	e (2) + Eau (3)					
1-2	181	-175	0,20	-0,56	0,84	0						
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	2,62	10,22				
2-3	2841	5621	0,20	-1,59	11,29	0						
			P	araxylène	e(1) + Phé	enanthre	ne (2) + Eau (3)					
1-2	1540	361	0,20	4,34	-3,05	0						
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	2,68	20,66				
2-3	3099	7902	0,20	0,05	14,91	0						
			-	Paraxylèn	$1 = (1) + \overline{A}$	nthracèn	e (2) + Eau (3)					
1-2	1530	354	0,20	4,27	-3,00	0						
1-3	3145	5121	0,20	-3,43	9,71	0	0,60	25,16				
2-3	3099	7902	0,20	-1,05	15,34	0						

<b>Γableau A.5. 2:</b> Coefficients d'interactions du modèle NRTL dans le cas des ternaires palmitate de méthyle (1	.) -
composé modèle (2) -eau (3)	

Composé i-j	$C_{i,j}^{(0)}$	$C^{(0)}_{j,i}$	$lpha_{j,i}^{(0)}$	$C_{i,j}^{(T)}$	$C_{j,i}^{(T)}$	$lpha_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org.(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)}aq.(\%)$			
Palmitate de méthyle (1) + Benzène (2) + Eau (3)											
1-2	2289	-1485	0,20	12,06	-6,22	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	13,58	12,56			
2-3	2569	3362	0,20	-1,22	5,28	0					
	Palmitate de méthyle (1) + Toluène (2) + Eau (3)										
1-2	2409	-1516	0,20	9,33	-1,28	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	7,02	16,60			
2-3	2807	3960	0,20	-6,05	14,99	0					
			Pa	lmitate de	e méthyle	(1) + Pho	énol (2) + Eau (3)				
1-2	800	-924	0,20	-1,50	-4,58	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	5,73	13,58			
2-3	282	2384	0,49	-3,91	-2,42	0					
	Palmitate de méthyle (1) + Thiophène (2) + Eau (3)										
1-2	2498	-1568	0,20	11,93	0,37	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	6,31	9,06			
2-3	1667	2740	0,20	2,15	6,92	0					
			Pal	mitate de	méthyle (	(1) + Pyri	idine (2) + Eau (3)				
1-2	-811	706	0,20	2,40	4,32	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	8,16	17,71			
2-3	416	1779	0,69	2,58	1,56	0					
			Palm	iitate de n	néthyle (1	) + Naph	talène (2) + Eau (3)				
1-2	-804	1418	0,20	-2,68	3,69	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	2,05	16,93			
2-3	2841	5621	0,20	-1,59	11,29	0					
			Palmi	tate de mé	éthyle (1)	+ Phénai	nthrène (2) + Eau (3)				
1-2	1517	1377	0,20	-1,85	3,99	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	1,11	15,25			
2-3	3099	7902	0,20	0,05	14,91	0					
			Palm	itate de n	néthyle (1	) + Anthi	racène (2) + Eau (3)				
1-2	1517	1377	0,20	-1,85	3,99	0					
1-3	1884	9264	0,20	-5,09	17,27	0	2,90	13,28			
2-3	3099	7902	0,20	-1,05	15,34	0					

Composé i-j	$C_{i,j}^{(0)}$	$C^{(0)}_{j,i}$	$lpha_{j,i}^{(0)}$	$C_{i,j}^{(T)}$	$C_{j,i}^{(T)}$	$lpha_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org.(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)}aq.(\%)$				
	Oléate de méthyle (1) + Benzène (2) + Eau (3)											
1-2	2498	-1568	0,20	10,98	-4,06	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	1,48	10,10				
2-3	2569	3362	0,20	-1,22	5,28	0						
	Oléate de méthyle (1) + Toluène (2) + Eau (3)											
1-2	2409	-1516	0,20	9,33	-1,28	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	6,69	21,80				
2-3	2807	3960	0,20	-6,05	14,99	0						
			(	Dléate de	méthyle (1	l) + Phén	iol (2) + Eau (3)					
1-2	1000	-925	0,20	-2,37	-6,40	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	10,27	17,66				
2-3	282	2384	0,49	-3,91	-2,42	0						
			Ol	éate de m	éthyle (1)	+ Thioph	hène (2) + Eau (3)					
1-2	2498	-1568	0,20	11,93	0,37	0	8,81	13,06				
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0						
2-3	1667	2740	0,20	2,15	6,92	0						
			0	léate de n	néthyle (1	) + Pyrid	ine (2) + Eau (3)					
1-2	-2309	3338	0,20	7,62	-21,78	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	12,68	3,75				
2-3	416	1779	0,69	2,58	1,56	0						
			Olé	eate de mé	ethyle (1)	+ Naphta	alène (2) + Eau (3)					
1-2	-826	1452	0,20	-2,81	3,99	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	9,48	25,86				
2-3	2841	5621	0,20	-1,59	11,29	0						
			Oléa	te de mét	hyle (1) +	Phénant	hrène (2) + Eau (3)					
1-2	-244	1450	0,20	-0,47	5,06	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	2,39	15,26				
2-3	3099	7902	0,20	0,05	14,91	0						
			Olé	ate de mé	thyle (1)	+ Anthra	cène (2) + Eau (3)					
1-2	-144	1450	0,20	-1,67	4,50	0						
1-3	1892	10512	0,20	19,32	18,80	0	2,56	18,49				
2-3	3099	7902	0,20	-1,05	15,34	0						

**Tableau A.5. 3:** Coefficients d'interactions du modèle NRTL dans le cas des ternaires oléate de méthyle (1) - composé modèle (2) –eau (3)

## **ANNEXE 6:** COEFFICIENTS D'INTERACTIONS BINAIRES RELATIFS AU MODELE UNIQUAC POUR LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES TERNAIRES

**Tableau A.6. 1:** Coefficients d'interactions du modèle UNIQUAC dans le cas des ternaires paraxylène (1) - composé modèle (2) –eau (3)

Composé i- j	$A_{i,j}^{(0)}$	$A_{j,i}^{(0)}$	$A_{i,j}^{(T)}$	$A_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org.(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)}aq.(\%)$			
	L	Pa	raxylène (1) + I	Benzène (2) + Eau	ı (3)				
1-2	-319	383	1,12	-1,04					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	5,29	3,84			
2-3	1796	720	-2,70E-06	4,33E-07	]				
Paraxylène (1) + Toluène (2) + Eau (3)									
1-2	-18,7	122	0,307	-0,301					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	5,43	12,89			
2-3	1791	749	0,78	-3,69E-02					
Paraxylène (1) + Phénol (2) + Eau (3)									
1-2	179	-271	-0,694	0,268					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	15,38	17,54			
2-3	1404	-3430	-4,06	9,37					
Paraxylène (1) + Thiophène (2) + Eau (3)									
1-2	-109	122	0,308	-0,301					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	2,45	4,93			
2-3	2796	730	0,26	4,33E-07					
		Pa	raxylène (1) + F	yridine (2) + Eau	u (3)				
1-2	-204	153	0,0197	-8,34E-03		3,25			
1-3	1792	757	1,57	-0,037	3,46				
2-3	-1501	1092	3,50	-2,85					
		Para	xylène (1) + Na	aphtalène (2) + Ea	au (3)				
1-2	-6,24	84,2	0,372	-0,319					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	2,63	10,89			
2-3	1796	720	-2,64E-05	4,20E-06					
	1	Parax	ylène (1) + Phé	nanthrène (2) + l	Eau (3)				
1-2	429	-50	-0,191	0,224					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	2,68	13,93			
2-3	1819	732	-0,17	0,15					
	1	Para	xylène (1) + Ar	thracène (2) + E	au (3)	1			
1-2	456	-45,9	-0,182	0,214					
1-3	1792	757	1,57	-0,037	0,60	9,05			
2-3	1819,42	731,52	-0,17	0,15					

Composé i-j	$A_{i,j}^{(0)}$	$A_{j,i}^{(0)}$	$A_{i,j}^{(T)}$	$A_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org.(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)}aq.(\%)$			
	I	Palmitate	de méthyle (1)	+ Benzène (2	2) + Eau (3)	•			
1-2	-14,7	151	0,0361	-0,046					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	9,98	4,89			
2-3	1796	720	-2,70E-06	4,33E-07					
Palmitate de méthyle (1) + Toluène (2) + Eau (3)									
1-2	-431	577	0,916	-0,909					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	9,79	7,94			
2-3	1791	749	0,78	-3,69E-02					
		Palmitate	de méthyle (1)	) + Phénol (2	) + Eau (3)	•			
1-2	-997	491	0,448	-0,441					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	9,41	3,37			
2-3	1404	-3430	-4,06	9,37					
		Palmitate d	e méthyle (1) +	- Thiophène	(2) + Eau (3)				
1-2	37,8	151	0,0361	-0,0463	5,62	7,43			
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03					
2-3	2796	730	0,26	4,33E-07					
		Palmitate	de méthyle (1)	+ Pyridine (2	2) + Eau (3)				
1-2	113	-233	0,052	-7,54E-03					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	8,83	5,41			
2-3	-1501	1092	3,50	-2,85					
	]	Palmitate do	e méthyle (1) +	Naphtalène	(2) + Eau (3)				
1-2	-112	146	0,034	-3,98E-02					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	2,37	10,91			
2-3	1796	720	-2,64E-05	4,20E-06					
	Pa	almitate de	méthyle (1) + l	Phénanthrèn	e (2) + Eau (3)				
1-2	257	212	0,64	0,56					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	0,88	10,94			
2-3	1819	732	-0,17	0,15					
	]	Palmitate de	e méthyle (1) +	Anthracène	(2) + Eau (3)				
1-2	247	212	0,64	0,56					
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	3,30	9,08			
2-3	1819,42	731,52	-0,17	0,15					

**Tableau A.6. 2:** Coefficients d'interactions du modèle UNIQUAC dans le cas des ternaires palmitate de méthyle (1) -composé modèle (2) –eau (3)

Tableau A.6. 3: Coefficients d'interactions	du modèle UNIQUAC dans le cas	s des ternaires oléate de méthyle (1)
-composé modèle (2) –eau (3)		

Composé i-j	$A_{i,j}^{(0)}$	$A_{j,i}^{(0)}$	$A_{i,j}^{(T)}$	$A_{j,i}^{(T)}$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)} org.(\%)$	$\overline{\left(\frac{\Delta X_2}{X_2}\right)}aq.(\%)$				
Oléate de méthyle (1) + Benzène (2) + Eau (3)										
1-2	-105	151	3,61E-02	-4,63E-02						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	3,41	5,15				
2-3	1796	720	-2,70E-06	4,33E-07						
Oléate de méthyle (1) + Toluène (2) + Eau (3)										
1-2	-436	577	0,916	-0,909						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	7,26	7,93				
2-3	1791	749	0,78	-3,69E-02						
	Oléate de méthyle (1) + Phénol (2) + Eau (3)									
1-2	-1367	491	0,448	-0,441						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	8,00	2,05				
2-3	1404	-3430	-4,06	9,37						
Oléate de méthyle (1) + Thiophène (2) + Eau (3)										
1-2	33,8	151	0,0361	-0,0463	8,20	5,98				
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03						
2-3	2796	730	0,26	4,33E-07						
		Oléate de	e méthyle (1) +	Pyridine (2)	+ Eau (3)					
1-2	113	-233	0,052	-7,54E-03						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	3,60	8,92				
2-3	-1501	1092	3,50	-2,85						
		Oléate de	méthyle (1) + N	Naphtalène (2	2) + Eau (3)					
1-2	-12,162	146,007	0,034	-3,98E-02						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	3,49	9,06				
2-3	1796	720	-2,64E-05	4,20E-06						
		Oléate de m	éthyle (1) + Ph	énanthrène	(2) + Eau (3)					
1-2	-117	212	0,64	0,56						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	7,08	5,72				
2-3	1819	732	-0,17	0,15						
	1	Oléate de 1	méthyle (1) + A	anthracène (2	2) + Eau (3)					
1-2	-147	212	0,64	0,56						
1-3	988	501	1,21	-3,61E-03	7,41	14,49				
2-3	1819,42	731,52	-0,17	0,15						

## **Références Bibliographiques**

Abrams D. S. and Prausnitz J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **1975.** *AIChE J.* Vol.21 p.116-128.

AbuEl-Rub Z., Bramer E. A. and Brem. G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. **2004.** *Ind. Eng. Chem.* Vol.43 p.6911-6919.

Ambrose D. and Lawrenson I. J. The vapour pressure of water. **1972.** J. Chem. Thermodynamics. Vol.4 p.755-761.

Antonini G. and Hazi M. Pyrolyse - Gazéification de déchets solides. 2004. *Etude* ADEME/Procédés.

Arda N. (Liquid + liquid) equilibria of (water + tetrahydrofuran + 1-methylcyclohexanol) and of (water + tetrahydrofuran + 2-methylbutyl ethanoate) at the temperature (293.16±0.30) K and pressure (101.325±0.070) kPa. **1992.** *J. Chem. Thermodynamics.* Vol.24 p.145-149.

Babu B. V. and Sheth. P. N. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor. **2006.** *Energy Conversion and Management*. Vol.47 p.2602–2611.

Baker E., Mudge L. and Brown M. Methanol and ammonia from biomass. **1984.** *Chemical Engineering Progress.* Vol.80 12 p.6-43.

Ballerini D. **2006.***Les biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement.*, IFP Publications. Paris France.

Barrio M., Risnes H., Hustad J. E. and Sørensen L. H. *Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics*. Tyrol, Austria: **2000.** Proceedings of Conference on Progress in Thermochemical Biomass Conversion.

Bergman P. C. A., Paasen S. V. B. V. and Boerrigter H. *The novel "OLGA" technology for complete tar removal from biomass producer gas.* **2002.** Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste. Newbury (UK): CPL Press; 2003, p 347-356.

Boerrigter H., Paasen S. V. B. v., Bergman P. C. A., Könemann J. W., Emmen R. and Wijnands A. "OLGA" Tar removal technology. **2005.** 

Boerrigter H. and Vienna R. R. *Review of applications of gases from biomass gasification*.: University of Technology, Institute of Chemical Engineering,, **2006**. http://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/rx06066.pdf.

Bohon R. L. and Claussen W. F. The Solubility of Aromatic Hydrocarbons in Water. **1951.** *J. Am. Chem. Soc.* Vol.73 4 p.1571-1578.

Bohon R. L. and Claussen W. F. The solubility of aromatic hydrocarbons in water. **1951.** *J. Amer. Chem. Soc.* Vol.73 p.1571-1578.

Bondi A. van der Waals Volumes and Radii. **1964.** *The journal of physical chemistry*. Vol.68 3 p.441-451.

Bonhorst C. W., Althouse P. M. and Triebold H. O. Esters of Naturally Occurring Fatty Acids. Physical Properties of Methyl, Propyl, and Isopropyl Esters of C6 to C18 Saturated Fatty Acids. **1948.** *Ind. Eng. Chem.* Vol.40 p.2379-2384.

Bridgeman O. C. and Aldrich E. W. Vapor Pressure Tables for Water. **1964.** *J. Heat Transfer.* Vol.86 p.279-286.

Bridgwater A. V. and Peacocke G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **1999.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Vol.4 1 p.1-73.

Bridgwater A. V., Toft A. J. and Brammer J. G. A techno-economic comparison of power production by biomass fast pyrolysis with gasification and combustion. **2002.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* Vol.6 p.181-246.

Carniti P., Cori L. and Ragaini V. A critical analysis of the hand and Othmer-Tobias correlations. **1978.** *Fluid Phase Equilibria*. Vol.2 1 p.39-47.

Chen H. and Wagner J. Mutual Solubilities of Alkylbenzene + Water Systems at Temperatures from 303 to 373 K: Ethylbenzene, p-Xylene, 1,3,5=Trimethylbenzene, and Butylbenzene. **1994.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.39 p.679-684.

Chen H. and Wagner J. Mutual Solubilities of Alkylbenzene + Water Systems at Temperatures from 303 to 373 K: Ethylbenzene, p-Xylene, 1,3,5=Trimethylbenzene, and Butylbenzene. **1994.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.39 p.679-684.

Chickos S. and Acree W. Enthalpies of Vaporisation of Organic and Organometallic compounds, 1880-2002. **2003.** *J. Phys. Chem.* Vol.32 2 p.519-526.

Chiou C. T. **2002**.*Partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems*. Hoboken, New Jersey. John Wiley & Sons.

Claudet G. La valorisation énergétique de la biomasse. **2005.** *L'énergie de demain, techniques -environnement - économie.* p.295-318.

Corella J., Herguido J., Gonzalez-Saiz J., Alday J. and Rodriguez-Trujillo J. **1998**.*Fluidized bed steam gasi cation of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst*. Research in thermochemical Biomass Conversion. Bridgwater, A.V. Kuester, J. Elseveir, London 1988. Research in thermochemical biomass conversion.

Courson C., Petit M. E. and Kiennemann A. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry- reforming. **2000.** *Catalysis today*. Vol.63 p.427-437.

Dean J. 1985. Lange's Handbook of Chemistry. New York. 13th ed., McGraw-Hill.

Devi L., Ptasinski K. J. and Janssen F. J. J. G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. **2003**. *Biomass & Bioenergy*. Vol.24 p.125-140.

Devi L., Ptasisnski K. J., Janssen J. J. G. F., Paasen V. B. S., Bergman C. A. P. and Kiel H. A. J. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine. **2005**. *Renewable energy*. Vol.30 p.565-587.

Dufour A., Girods P., Masson E., Rogaume Y. and Zoulalian A. Synthesis gas production by biomass pyrolysis: Effect of reactor temperature on product distribution. **2009.** *International journal of hydrogen energy.* Vol.34 p.1726–1734.

Elliott D. C. *Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oils*. Edited by E.J. Soltes and T.A. Milne. Denver, CO., **1988.** ACS Symposium Series 376, Pyrolysis Oils from Biomass.

Flory P. J. Thermodynamics of high polymer solutions. **1942.** *J. Chem. Physics.* Vol.10 p.51-61.

Forziati A. F., Norris W. R. and Rossini F. D. Vapor pressures and boiling points of sixty API-NBS hydrocarbons. **1949.** *J. Res. Natl. Bur. Std.* Vol.43 p.555–563.

Fujita T., Iwasa J. and Hansch C. A new substituent constant, "pi" derived from partition coefficients. **1964.** *J. Am. Chem. Soc.* Vol.86 p.5175-5180.

Fujita T., Iwasa J. and Hansch C. Substituent constants for aliphatic functions obtained from partition coefficients. **1965.** *J. Med. Chem.* Vol.8 p.150-153.

Fujita T., Iwasa, Hansch, C. A new substituent constant, "pi" derived from partition coefficients. **1964.** *J. Am. Chem. Soc.* Vol.86 p.5175-5180.

Gopinath A. Theoretical modeling of iodine value and saponification value of biodiesel fuels from their fatty acid composition. **2009.** *Renewable Energy.* Vol.34 p.1806-1811.

Gross P. M., Saylor, J.H. The solubilities of certain slightly soluble organic compounds in water. **1931**. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.53 p.1744-1751.

Gubkov A. N., Fermor N. A. and Smirnov N. I. Vapor Pressure of Mono-Poly Systems. **1964.** *Zh. Prikl. Khim. (Leningrad).* Vol.37 p.2204-2210.

Guo X., Dai Z., Gong X., Chen X., Liu H., Wang F. and Yu. Z. Performance of an entrained flow gasification technology of pulverized coal in pilot-scale plant. **2007.** *Fuel Processing Technology*. Vol.88 p.451–459.

Hand D. B. Dineric distribution. 1930. J. Phys. Chem. Vol.34 p.1961-2000.

Hansch C., Leo A. J. and Hoekman D. **1995.***Exploring QSAR, Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants.* ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington, DC.

Hildo B., Krop, Martin J.M. van Velzen, Parsons J. R. and Govers H. A. J. Octanol-water partition coefficients, aqueous solubilities and henry's law constants of fatty acid esters. **1997.** *Chemosphere*. Vol.34 p.107-1 119.

Hoegfeldt E. and Bolander B. 1964. Ark. Kemi. Vol.21 p.161-186.

Hoegfeldt E. and Bolander B. On the extraction of water and nitric acid by aromatic hydrocarbons. **1964.** *Arkiv foer Kemi*. Vol.21 p.161-186.

Huggins M. L. 1941. J. Chem. Physics. Vol.9 p.440.

Huggins M. L. 1942. Ann. N. Y. Acad Sci. Vol.43 p.1.

Ibsen K. Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment. **2006.** *San Francisco, California: National Renewable Energy Laboratory.* NREL/SR-510-39947 p.1-48.

Iwasa J., Fujita, T., Hansch, C. Substituent constants for aliphatic functions obtained from partition coefficients. **1965**. *J. Med. Chem.* Vol.8 p.150-153.

Jaoui M., Achard, C., Rogalski, M. Solubility as a function of temperature of selected chlorophenols and nitrophenols in aqueous solutions containing electrolytes of surfactants. **2002.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.47 p.297-303.

Jou F. Y. and Mather A. E. Liquid-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Water + Benzene, Water + Toluene, and Water + p-Xylene from 273 K to 458 K. **2003.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.48 p.750-752.

Jou F.-Y. and Mather A. E. Liquid-Liquid Equilibria for Binary Mixtures of Water + Benzene, Water + Toluene, and Water + p-Xylene from 273 K to 458 K. **2003.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.48 p.750-752.

Kamp W. V. D., Wild P. D., Zielke U., Suomalaineh M., Knoef H., J.Good, T.Liliedahl, C.Unger, M.Whitehouse, J.Neeft, Hoek H. V. D. and Kiel J. *Tar measurement standard for sampling and analysis of tars and particles in biomass gasification product gas.* Paris, France: **2005.** tp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2005/rx05185.pdf.

Kirchnerova J. and Cave G. C. B. 1976. Can. J. Chem. Vol.54 24 p.3909-3916.

Kirchnerova J. and Cave G. C. B. The solubility of water in low-dielechic solvents. **1976.** *Can. J. Chem.* Vol.54 p.3909-0916.

Knoef H. A. M. **2005**.*Handbook on biomass gasification*. BTG, Netherlands, ISBN: 90-810068, 2005, 380. The Netherlands. BTG biomass technology group B.V.

Lim M. T. and Alimuddin. Z. Bubbling fluidized bed biomass gasification - Performance, process findings and energy analysis. **2008.** *Renewable energy*. Vol.33 p.2339–2343.

Lipkind D., Kapustin Y., P. Umnahanant and Chickos J. S. The vaporization enthalpies and vapor pressures of a series of unsaturated fatty acid methyl esters by correlation gas chromatography. **2007.** *Thermochimica Acta.* Vol.456 p.94–101.

Mackay D., Shiu, W.Y. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. **1977.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.22 p.399-402.

Macknick A. B., Prausnitz, J.M. Vapor pressures of high-molecular-weight hydrocarbons. **1979.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.24 p.175-178.

Maurer G. and Prausnitz J. M. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. **1978.** *Fluid Phase Equilibria*. Vol.2 p.91-99.

May W. E. and S.P.Wasik. Determination of the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons by a coupled column liquid chromatographic method. **1978.** *Anal. Chem.* Vol.50 1 p.75-179.

May W. E., S.P.Wasik, Miller M. M., Tewari Y. B. and Brown-thomas J. M. Solution thermodynamics of some slightly soluble hydrocarbons in water. **1983.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.28 p.197-200.

McAuliffe C. Solubility in water of C1 - C9 hydrocarbons. **1963.** *Nature (London)*. Vol.200 p.1092-1093.

McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **2001**. *Bioresource Technology*. Vol.83 p.47–54.

MICHEL R. Gazéification catalytique du Miscanthus X giganteus et vaporeformage d'un composé modèle : Production de gaz de synthèse. **2009.** Université Paul Verlaine - Metz.

Milne T. A. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. **1998.** *The biomass Energy Foundation Press.* National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-570-25357.

Mitchell D., Mudge L., Robertus R., Weber S. and Sealock J. L. Methane/methanol by catalytic gasi cation of biomass. **1980.** *Chemical Engineering Progress.* Vol.76 9 p.7-53.

Mokbel I., Rauzy, E., Meille, J.P., Jose, J. Low vapor pressures of 12 aromatic hydrocarbons. Experimental and calculated data using a group contribution method. **1998.** *Fluid Phase Equil.* Vol.147 p.271-284.

Mudge L., Weber S., Mitchell D., Sealock J. L. and Robertus R. *Investigations on Catalyzed Steam Gasi cation of Biomass*.: **1981.** Pacific Northwest Laboratory, Richland.

Munday E. B., Mullins J. C. and Edie D. D. Vapor Pressure Data for Toluene, 1-Pentanol, 1-Butanol, Water, and 1-Propanol and for the Water and 1-Propanol System from 273.15 to 323.15 K. **1980.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.25 p.191-194.

Nozahic F. Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses. **2008.** Toulouse, France.

Oja V., Suuberg, E.M. Vapor pressures and enthalpies of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. **1998.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.43 p.486-492.

Ollero P., Serrera A., Arjona R. and Alcantarilla S. The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue. **2003**. *Biomass & Bioenergy*. Vol.24 p.151-161.

Osborn A. G. and Douslin D. R. Vapor-pressure relations of 15 hydrocarbons. **1974.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.19 p.114-117.

Osborn A. G., Douslin, D.R. Vapor-pressure relations of 15 hydrocarbons. **1974.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.19 p.114-117.

Osborne N. S. and Ginnings D. C. Measurements of heat of vaporization and heat capacity of a number of hydrocarbons. **1947.** *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S).* Vol.39 p.453-477.

Pallarès D. and Johnsson F. Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds. **2006.** *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol.32 p.539–569.

Pérez P., Caballero M. A., Gil J., Martin J. A. and Corella J. Hot gas cleaning and upgrading with a calcined dolomite located downstream from biomass fluidized bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures. **1997.** *Energy & Fuels.* Vol.11

Pitzer K. S. and Scott D. W. The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives. **1943**. *J. Am. Chem. Soc.* Vol.65 p.803–829.

Polak J. and Lu B. C. Y. 1973. Can. J. Chem. Vol.51 p.4018-4023.

Polak J. and Lu B. C. Y. Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water at 0 and 25°C. **1973.** *Can. J. Chem.* Vol.51 p.4018-4023.

Price L. C. Aqueous solubility of petroleum as applied to its origin and primary migration. **1976.** *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* Vol.60 p.213-244.

Pryor W. A. and Jentoft R. E. Solubility of m- and p-Xylene in Water and in Aqueous Ammonia from 0° to 300°C. **1961.** *California Research Corp.* Vol.6 p.36-37.

Pryor W. A. and Jentoft R. E. Solubility of m- and p-Xylene in Water and in Aqueous Ammonia from 0°C to 300°C. **1961.** *California Research Corp.* Vol.6 p.36-37.

Rapagna S., A. Jand N K. and Foscolo P. Steam-gasi cation of biomass in a luidized-bed of olivine particles. **2000.** *Biomass and Bioenergy*. Vol.19 p.97-187.

Proceedings of the Tenth European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry. *Utilisation of suitable catalyst for the gasi cation of biomass*. Wurzburg, Germany: **1998**.

Rauch R., Hofbauer H., Bosch K., Siefert I., Aichernig C., Tremmel H., Voigtlaender K., R. Koch and Lehner R. *Steam gasification of biomass at CHP plant Güssing-status of the demonstration plant*. Rome, Italy: **2004.** Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection.

Renon H. and Prausnitz J. M. On the thermodynamics of alcohol-hydrocarbons solutions. **1967.** *Chem. Eng. Sci.* Vol.22 p.299-307.

Riddick J. A., Bunger W. B. and Sakano T. K. **1986.** *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.*, Wiley Interscience. New York.

Rordorf B. F. Thermodynamics and thermal properties of polychlorinated compounds: the vapor pressures and flow-tube kinetics of ten dibenzo-p-dioxins. **1985.** *Chemosphere.* Vol.14 p.885-892.

Rose A. and Schrodt V. N. 9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester. **1964.** *J. Chem. Eng. Data.* Vol.9 p.12-16.

Sanemasa I., Araki M., Deguchi T. and Nagai H. Solubility measurements of benzene and the alkylbenzenes in water by making use of solute vapor. **1982.** *Bull. Chem. Soc. Japan.* Vol.55 p.1054-1062.

Saravanakumar A., Haridasan T. M., Thomas B. R. and Bai R. K. Experimental investigation and modelling study of long stick wood gasification in a top lit updraft fixed bed gasifiers. **2007.** *Fuel.* Vol.86 p.2846–2856.

Scott T. A., Jr. D. M. and Melvin E. W. Vapor pressures and distillation of methyl esters of some fatty acids. **1952.** *Industial and Engineering Chemistry.* Vol.44 p.172-175.

Shaw D. G. **1989.***IUPAC Solubility Data Series, Vol. 38: Hydrocarbons (C8 -C36) with Water and Seawater.*, Oxford, England. Pergamon Press.

Shiu W. Y., Ma, K.C. Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. 1. Mono- and polynuclear aromatic hydrocarbons. **2000**. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* Vol.29 p.41-130.

Simell P., Kurkela E., StZahlberg P. and Hepola J. Catalytic hot gas cleaning of gasi cation gas. **1996.** *Catalysis today.* Vol.27 p.55–62.

Smith A. D., Bharath A., Mullard C., Orr D., McCarthy L. S. and Ozburn G. W. Bioconcentration kinetics of some chlorinated benzenes and chlorinated phenols in American flagfish, Jordanella floridae (Goode and Bean). **1990.** *Chemosphere.* Vol.20 p.379-386.

Ståhl K., Neergaard M. and Nieminen J. Värnamo demonstration programme - final report, proceedings. Sevilla, Spain: 2000. 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry.

Stull D. R. Vapor pressure of pure substances. Organic compounds. **1947.** *Ind. Eng. Chem.* Vol.39 p.517-540.

Stull D. R. Vapor pressure of pure substances: Organic compounds. **1947.** *Ind. Eng. Chem.* Vol.39 4 p.517-560.

Swierczynski D. Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé. **2004.** Université Louis Pasteur. Strasbourg-France.

Teislev B. *Wood-chips updraft gasifier based combined heat and power*. Rome, Italy: **2004.** Proceedings of 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection.

Velapodi R. A., White P. A., May W. E. and Eberhardt K. R. Spectrofluorimetric determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous effluents from generator-column. **1983.** *Anal. Chem.* Vol.55 1896-1901

Wang W., Padban N., Ye Z., Andersson A. and jerle I. Kinetics of ammonia decomposition in hot gas cleaning. **1999.** *Industrial and Engineering Chemistry Research.* Vol.38 p.82-4175.

Wasik S. P., Miller, M.M., Teware, Y.B., May, W.E., Sonnefeld, W.J., DeVoe, H., Zoller, W.H. Determination of the vapor pressure, aqueous solubility, and octanol/water partition coefficient of hydrophobic substances by coupled generator column/ liquid chromatographic methods. **1983.** *Residue Rev.* Vol.85 p.29-42.

Willingham C. B., Taylor W. J., Pignocco J. M. and Rossini F. D. Vapor pressure and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons. **1945.** *J. Res. Natl. Bur. Std.* Vol.34 p.219-244.

Wilson G. M. Vapor liquid equilibrium. XI. A new expression for the free energy of mixing. **1964.** *J. Am. Chem. Soc.* Vol.86 p.127-130.

Yaws C. L. **1994**.*Handbook of Vapor Pressure*, . Gulf Publishing Co. Houston, TX. Vol. 1 C1 to C4 Compounds, Vol. 2. C5 to C7 Compounds, Vol. 3, C8 to C28 Compounds.

Yoshinori T., Yamaguchi T., Yamasaki K., Ueno A. and Kotera Y. Catalyst for steam gasi cation of wood to methanol synthesis gas. **1984.** *Industrial Engineering Chemistry Production Research Development.* Vol.23 p.9-225.

Zwart R. W. R., Boerrigter H., Deurwaarder E. P., Mejiden C. M. V. D. and Paasen S. V. B. V. Production of Synthetic Natural Gas (SNG) from Biomass. Development and operation of an integrated bio-SNG system. **2006.** *Energy research Center of the Netherlands*. Vol.(ECN-E--06-018) p.1-62.