

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Chimie Industrielle
Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية
المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en Chimie Industrielle

**ÉTUDE EXPERIMENTALE ET PREDICTIVE DE
L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DES SYSTEMES
DIPHASIQUE**

Présentée par :
BOUMAZA Nouredine

Soutenue publiquement le 14 / 10 / 2021

Devant le jury composé de :

Mr. HASSEINE Abdelmalek	Pr	Président	Université de Biskra
Mr. MERZOUGUI Abdelkrim	Pr	Directeur de thèse	Université de Biskra
Mr. MADANI Hakim	Pr	Examineur	Université de Batna 2
Mr. LAOUINI Salah Eddine	Pr	Examineur	Université d'El-Oued

Remerciements

Avant tout, je remercie DIEU le tout puissant de m'a donné la force, le courage et la patience pour mener à terme ce modeste travail.

En premier lieu, je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Monsieur **MERZOUGUI Abdelkrim**, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail, pour ses multiples conseils et pour tous les moments qu'il a consacré à diriger cette recherche.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **HASSEINE Abdelmalek**, Professeur à l'Université Mohamed Khider de Biskra, qui a bien voulu me faire l'honneur et le plaisir d'être le Président du jury.

Ma gratitude va également à Monsieur **MADANI Hakim**, Professeur à l'université de Batna 2, pour avoir bien voulu accepter d'être membre de jury.

Mes plus sincères remerciements s'adressent également à Monsieur **LAOUINI Salah Eddine**, Professeur à l'Université Hamma Lakhdar d'El-Oued qui m'a honoré en acceptant d'être membre de jury.

Je remercie, également, toute personne qui a participé de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Résumé

L'extraction par solvant est une technique de séparation largement utilisée dans une variété d'applications industrielles. La base de la séparation par cette technique est la distribution d'un soluté entre deux solvants non miscibles, qui est fondamentalement un phénomène d'équilibre de phase thermodynamique. En conséquence, la modélisation thermodynamique des équilibres liquide – liquide (LLE) est un problème important de l'extraction par solvants.

Les données d'équilibres entre phases liquide-liquide (Liq-Liq) sont importantes dans la conception et l'optimisation des procédés industriels surtout dans l'industrie pétrolière. Ces données d'équilibres entre phases liquides peuvent être déterminés par la méthode de point trouble (construction de la courbe de miscibilité). Il est donc essentiel de développer un modèle thermodynamique prédictif, basé sur le concept de contributions de groupes, capables de prédire avec précision le comportement de différents mélanges dans l'industrie pétrolière. Les modèles thermodynamiques tels que : NRTL, UNIQUAC, Wilson et UNIFAC permettant d'estimer les propriétés physico-chimiques d'un composé pur ou dans un mélange. Les paramètres de ces modèles thermodynamiques sont ajustables à partir d'observation expérimentales.

Cette thèse consiste d'une part à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (diluant + soluté + solvant) de type I, dans le but de détermination de nouvelles données d'équilibre. La deuxième étape est déterminé les paramètres d'interaction binaires de ces systèmes ternaires et ainsi calculer les données d'équilibre à l'aide d'un code simulation-optimisation.

Mots clés : Équilibre thermodynamique, NRTL, UNIQUAC, Courbe de miscibilité, Extraction par solvant, Système diphasique.

Abstract

Solvent extraction is a separation technique widely used in a variety of industrial applications. The basis of separation by this technique is the distribution of a solute between two immiscible solvents, which is fundamentally a thermodynamic phase equilibrium phenomenon. Consequently, thermodynamic modeling of liquid-liquid equilibria (LLE) is an important problem of solvent extraction.

The equilibrium data between liquid-liquid phases (Liq-Liq) are important in the design and optimization of industrial processes, especially in the oil industry. These liquid phase balance data can be determined by the cloud point method (construction miscibility curve). It is therefore essential to develop a predictive thermodynamic model, based on the concept of group contributions, capable of accurately predicting the behavior of different mixtures in the oil industry. Thermodynamic models such as: NRTL, UNIQUAC, Wilson and UNIFAC to estimate the physicochemical properties of a pure compound or in a mixture. The parameters of these thermodynamic models are adjustable from experimental observations.

This thesis consists on the one hand in the experimental study of the liquid-liquid equilibrium of ternary systems (diluent + solute + solvent) of type I, in order to determine new equilibrium data. The second step is determined the binary interaction parameters of these ternary systems and thus calculate the equilibrium data using a simulation-optimization code.

Key words : Thermodynamic equilibrium, NRTL, UNIQUAC, Miscibility curve, Solvent extraction, Diphasic system.

ملخص

الاستخلاص بالمذيبات هي تقنية فصل مستخدمة على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من التطبيقات الصناعية. أساس الفصل بواسطة هذه التقنية هو توزيع المذاب بين مذيبين غير قابلين للامتزاج، وهو في الأساس ظاهرة توازن الطور الديناميكي الحراري. وبالتالي، فإن النمذجة الديناميكية الحرارية للتوازن سائل-سائل (LLE) هي مشكلة مهمة في استخلاص المذيبات.

تعتبر بيانات توازن الطور سائل-سائل (Liq-Liq) مهمة في تصميم وتحسين العمليات الصناعية، وخاصة في صناعة البترول. يمكن تحديد بيانات توازن الطور السائل هذه بواسطة طريقة نقطة السحابة (بناءً منحنى الامتزاج). لذلك من الضروري تطوير نموذج ديناميكي حراري تنبؤي، بناءً على مفهوم المساهمات الجماعية، قادر على التنبؤ بدقة بسلوك المخاليط المختلفة في صناعة البترول. النماذج الديناميكية الحرارية مثل NRTL، UNIQUAC، Wilson، و UNIFAC لتقدير الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمركب نقي أو في خليط. بيانات هذه النماذج الديناميكية الحرارية قابلة للتعديل من الملاحظات التجريبية.

تتمثل هذه الأطروحة من جهة في الدراسة التجريبية للتوازن سائل-سائل للأنظمة الثلاثية (المخفف + المذاب + المذيب) من النوع الأول، بهدف تحديد بيانات التوازن الجديدة. تتمثل الخطوة الثانية في تحديد إعدادات التفاعل الثنائي لهذه الأنظمة الثلاثية وبالتالي حساب بيانات التوازن باستخدام رمز محاكاة-تحسين.

الكلمات المفتاحية : التوازن الديناميكي الحراري، NRTL، UNIQUAC، منحنى الاختلاط، الاستخلاص بالمذيبات، النظام ثنائي الطور.

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	i
Résumé.....	ii
Abstract.....	iii
ملخص.....	iv
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES FIGURES.....	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
NOMENCLATURE	xii

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Références bibliographiques citées dans l'introduction	3

Chapitre I : EQUILIBRE ENTRE PHASES LIQUIDES

I.1. INTRODUCTION	5
I.2. NOTION DE VARIANCE ET REGLE DE PHASE	5
I.2.1. Les conditions d'équilibre	6
I.2.2. Équilibre isotherme entre phases liquides	6
I.3. EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE BINAIRE	7
I.3.1. Représentation des équilibres binaires	7
I.4. EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE TERNAIRE.....	10
I.4.1. Principe de l'extraction liquide-liquide	10
I.4.2. Représentation des équilibres ternaires	11
I.4.2.1. Types de diagrammes ternaires	12
a) Diagramme de type I	12
b) Diagramme de type II	13
c) Diagramme de type III	13
I.4.2.2. Facteurs influençant le procédé d'extraction	14
a) Influence de la température	14
b) Critères de choix de solvant	14
c) Critères de choix du diluant	15
I.5. Références bibliographiques citées dans le chapitre I	17

Chapitre II : PREDICTION ET OPTIMISATION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES

II.1. PREDICTION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES	19
II.1.1. INTRODUCTION	19
II.1.2. MODELISATION DES EQUILIBRES ENTRE LES PHASES LIQUIDES	20
II.1.2.1. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES NON ELECTROLYTES	20

II.1.2.1.2. Modèle de Wilson	21
II.1.2.1.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	21
II.1.2.1.4. Le Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)	22
II.1.2.1.5. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient)	22
II.1.2.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES	23
II.1.2.2.1. Modèles Basés Sur NRTL	24
II.1.2.2.2. Modèles Basés Sur NRF	25
II.1.2.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson	25
II.1.2.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC	26
II.1.2.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC	26
II.1.2.2.6. Modèle PC-SAFT	26
II.2. OPTIMISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE	28
II.2.1. Introduction	28
II.2.2. Les éléments d'optimisation	29
II.2.3. Problème d'optimisation	30
II.2.4. Caractéristiques	31
II.2.4.1. Sensibilité et robustesse d'une méthode d'optimisation	31
II.2.4.2. Opérateurs de recherche fondamentaux	32
II.2.4.3. Mode de recherche de l'optimum	33
II.2.4.4. Ordre d'une méthode de résolution	33
II.2.5. Classification des méthodes d'optimisation	33
II.2.6. Les méthodes Métaheuristiques	35
II.2.7. Les métaheuristiques à population de solutions	35
II.2.7.1. Les Algorithmes Evolutionnistes	35
II.2.7.1.1. Définition	36
II.2.7.1.2. Principe des algorithmes évolutionnaires	37
II.2.7.1.3. Terminologie et notations	37
II.2.7.1.4. Le squelette	37
II.2.7.2. L'Algorithme Génétique	39
II.2.7.2.1. Introduction	39
II.2.7.2.2. Définition	39
II.2.7.2.3. Terminologie	40
II.2.7.2.4. Fonctionnement général des algorithmes génétiques	41
II.2.7.2.5. Description	42
II.2.7.2.6. Génération de population	44
II.2.7.2.7. Les paramètres d'un Algorithme Génétique	48
II.2.7.2.7. 1. Les étapes de l'algorithme génétique	49
II.2.7.2.8. Estimation des paramètres d'interactions binaires par les algorithmes génétiques	50
II.3. Références bibliographiques citées dans le chapitre II	52

Chapitre III : ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION	59
III.2. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES	59
III.2.1. Système (Eau / Glycérol / 1-Butanol)	59
III.2.2. Systèmes (Eau / (Méthanol, Ethanol ou Propanol) / Méthyléthylcétone (MEK))	60
III.3. MATERIELS ET TECHNIQUE EXPERIMENTALE	62
III.3.1. Matériels	62
III.3.2. Mode opératoire	62
III.3.2.1. Détermination des données d'équilibre	62
III.3.2.2. Construction des courbes de solubilité (binodales)	63
III.3.2.3. Construction des droites d'équilibre (tie-lines)	63
III.4. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	64
III.4.1. Coefficient de distribution	65
III.4.2. Facteur de séparation	66
III.4.3. Sélectivité	66
III.5. Références bibliographiques citées dans le chapitre III	68

Chapitre IV : ETUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME CONTENANT DE GLYCÉROL

IV.1. Introduction	71
IV.2. Résultats expérimentaux :	71
IV.2.1. Étude de l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau(1) + 1-Butanol(2)	71
IV.2.2. Étude de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau(1) + Glycérol(2) + 1-Butanol(3)	72
IV.2.2.1. Courbe de miscibilité :	73
IV.2.2.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line)	75
IV.2.2.3. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide	78
IV.2.2.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage	78
IV.2.2.3.2. Facteur de Sélectivité(S)	78
IV.2.2.3.3. Fiabilité des données d'équilibres	82
IV.3. Régression des données expérimentales des systèmes eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3)	84
IV.3. 1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC	84
IV.3.1.1. Le nombre maximal d'itération (Itérations)	84
IV.3.1.2. La valeur de la fonction objectif ou RMSD à l'optimum	85
IV.3.1.3. Le temps d'exécution	87
IV.4. Références bibliographiques citées dans le chapitre IV	88

**Chapitre V : ETUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME
CONTENANT DE L'ALCOOL**

V.1. Exploitation des résultats	90
V.1.1. Courbe de miscibilité	90
V.1.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les données bibliographiques ...	93
V.1.2.1. Système ternaire {Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K	93
V.1.2.2. Système ternaire {Eau + 1-propanol + MEK} à 298.15 K :	94
V.1.3. Les droites d'équilibres (Tie-Line)	95
V.1.4. Fiabilité des données d'équilibres	96
V.2. Régression des données expérimentales des systèmes Eau(1) + Alcool(2) + MEK(3).....	99
V.2.1. Les modèles NRTL et UNIQUAC	99
V.3. Références bibliographiques citées dans le chapitre V	103
CONCLUSION GÉNÉRALE	105
ANNEXE	108
PUBLICATION RÉALISÉE AU COURS DE CETTE THÈSE	115

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Types des systèmes binaires	8
Figure I.2	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	11
Figure I.3	Courbes de diagramme d'équilibre	11
Figure I.4	Diagramme ternaire de type I	13
Figure I.5	Diagramme ternaire de type II	13
Figure I.6	Diagramme ternaire de type III	14
Figure II.1	Eléments indispensable d'optimisation	29
Figure II.2	Différence entre un optimum global et des optimums locaux	31
Figure II.3	Modèle de la boîte noire	31
Figure II.4	Classification des différents types de méthodes d'optimisation	34
Figure II.5	Squelette d'un algorithme évolutionnaire	38
Figure II.6	Organigramme des algorithmes génétiques	51
Figure III.1	Matériels utilisés	62
Figure III.2	Courbes de distribution ou de partage	66
Figure IV.1	Comparaison des fractions massiques du 1-butanol en solution aqueuse (w_{31}) et de l'eau dans une solution de 1-butanol (w_{13}); avec les données de littérature correspondantes	72
Figure IV.2	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : eau (1) + glycérol(2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm	75
Figure IV.3	Les droites d'équilibres des systèmes ternaires {Eau + Glycerol + 1-butanol} à $T = 298.15K(a)$, $T= 298.15K(b)$ et $T=303.15K(c)$, (valeurs expérimentales, Modèle NRTL et modèle UNIQUAC)	77
Figure IV.4	Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en glycérol dans la phase aqueuse du système ternaire {eau + glycérol + 1-butanol}, à 293.15, 298.15 et 303.15K	81
Figure IV.5	Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en glycérol dans la phase aqueuse du système ternaire {eau + glycérol + 1-butanol}, à 293.15, 298.15 et 303,15K	81
Figure IV.6	Graphique de Hand pour les données expérimentales d'équilibre de phase de l'eau du système (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm	83
Figure IV.7	Graphique d'Othmer-Tobias pour les données expérimentales d'équilibre de phase du système eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm	83

Figure IV.8	Fonction objectif en fonction de nombre d'itérations, pour le mélange : eau + glycerol + 1-butanol à 298K pour le modèle NRTL	85
Figure IV.9	Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (NRTL)	86
Figure IV.10	Comparaison des valeurs de l'ARMSD pour les différents algorithmes (NRTL)	86
Figure IV.11	Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (NRTL)	87
Figure V.1	Courbe de miscibilité et les droites d'équilibres du système ternaire Eau + Méthanol + MEK} à 298.15 K	92
Figure V.2	Courbe de miscibilité et les droites d'équilibres du système ternaire Eau + Ethanol + MEK} à 298.15 K	92
Figure V.3	Courbe de miscibilité et les droites d'équilibres du système ternaire Eau + 1- Propanol + MEK} à 298.15 K	93
Figure V.4	Comparaison de la courbe de miscibilité du système ternaire Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K	
Figure V.5	Comparaison de la courbe de miscibilité du système ternaire Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K	94
Figure V.6	Graphique de corrélation de d'Othmer–Tobias	97
Figure V.7	Graphique de corrélation de Hand	98
Figure V.8	Comparaison des données expérimentales et de prédiction du système ternaire Eau + Méthanol + MEK} à 298.15 K	100
Figure V.9	Comparaison des données expérimentales et de prédiction du système ternaire Eau + Ethanol + MEK} à 298.15 K	101
Figure V.10	Comparaison des données expérimentales et de prédiction du système ternaire Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K	101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système (Eau / Glycerol / 1-butanol)	60
Tableau III.2	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système (Eau / Méthanol / Méthyléthylcétone (MEK))	61
Tableau III.3	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système (Eau / Ethanol / Méthyléthylcétone (MEK))	61
Tableau III.4	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés de système (Eau / Propanol / Méthyléthylcétone (MEK))	61
Tableau IV.1	Données expérimentales de la courbe binodale en fraction massique pour le système eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm	73
Tableau IV.2	Les droites d'équilibres expérimentales en termes de fraction massique pour l'eau du système (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm	76
Tableau IV.3	Coefficients de distribution expérimentaux de l'eau (D_1) et du glycérol (D_2) et le facteur de sélectivité (S) utilisant le 1-butanol comme agent d'extraction dans le système ternaire eau + glycérol + 1-butanol	80
Tableau IV.4	Résultats de la cohérence des données d'équilibre liquide-liquide en utilisant les équations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire eau + glycérol + 1-butanol	82
Tableau V.1	Données expérimentales de la courbe binodale en fraction massique pour le système Eau (1) + Alcool(2) + MEK (3) à 298,15K et 1 atm	91
Tableau V.2	Les droites d'équilibres du système ternaire Eau + Alcool + MEK} à 298.15 K en terme de fraction massique	95
Tableau V.3	Résultats de la cohérence des données d'équilibre liquide-liquide en utilisant les équations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire Eau + Alcool + MEK	97
Tableau V.4	Paramètres d'interactions binaires pour le modèle NRTL	102
Tableau V.5	Paramètres d'interactions binaires pour le modèle UNIQUAC	102

NOMENCLATURE

MEK	Methyl Ehtyl Ketone
A	NRTL paramètre d'interaction binaire
a_1, b_1	Constantes de l'équation d'Othmer–Tobias
a_2, b_2	Constantes de l'équation de Hand
f	Fonction objectif
T	Température
w	Fraction massique
x	Fraction molaire
R^2	Coefficient de régression
n_D	Indice de réfraction
d_1	Coefficient de distribution de l'eau
d_2	Coefficient de distribution de soluté
i, j	Composants
S	Facteur de séparation
cal	Calculé
Exp	Expérimental
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium
GA	Genetic algorithm
NRTL	Non Random Two Liquids
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient
PC-Saft	Perturbed-Chain Statistical associating fluid theory
PSO	Particle Swarm Optimization
RMSD	Root Mean Square Deviation
UCST	Upper critical solution temperature
LCST	Lower critical solution temperature
NCST	None critical solution température

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'extraction par solvant est un processus respectueux de l'environnement pour la récupération des composés organiques qui nécessite moins d'énergie et produit moins de pollution que les autres techniques de séparation. Cependant, la sélection de l'agent d'extraction est le problème primordial pour ce processus de séparation [1].

La base de la séparation par cette technique est la distribution d'un soluté entre deux solvants non miscibles, qui est fondamentalement un phénomène d'équilibre de phase thermodynamique. Par conséquent, la modélisation thermodynamique des équilibres liquide-liquide (LLE) est un problème important d'extraction par solvant [2].

Les performances du processus d'extraction dépendent des propriétés thermodynamiques des systèmes à analyser. Par conséquent, la connaissance et la capacité de décrire le comportement à l'équilibre de phase des systèmes liquide-liquide sont importantes pour une conception et un fonctionnement adéquats des processus, pour la technologie alimentaire et les installations de purification impliquées dans la production de biocarburants parmi d'autres applications industrielles [3].

Les données précises d'équilibre liquide-liquide (LLE) sont nécessaires à la conception rationnelle de nombreux procédés chimiques et optimiser les processus d'extraction. De nombreux chercheurs ont étudié divers types de systèmes à plusieurs composants afin de comprendre et de fournir plus d'informations sur le comportement de phase et les propriétés thermodynamiques de tels systèmes [4-11]. Afin de pouvoir prédire et corréler l'LLE en systèmes multi-composants, nous avons besoin d'un modèle d'équilibre adéquat [12,13].

Certaines études ont analysé le comportement à l'équilibre des phases de mélanges d'eau et de solvants avec et sans présence d'électrolytes [14]. Cependant, des données expérimentales sont nécessaires pour concevoir des procédés d'extraction rentables pour la récupération des composés organiques.

L'objectif de cette étude était de déterminer les données expérimentales des équilibres liquides des systèmes ternaires de type I dans le but de déterminer des nouvelles données d'équilibre. En particulier, les données d'équilibre de phase ont été calculées pour analyser la faisabilité des solvants de séparation des mélanges ternaires étudiés dans les conditions opératoires testées.

Ainsi que la détermination des paramètres d'interaction binaires de ces systèmes ternaires, les approches utilisées pour le traitement des données d'équilibre de phase et les paramètres des modèles thermodynamiques. Les paramètres de ces modèles thermodynamiques sont ajustables à partir d'observation expérimentales conduisant à l'élaboration des nouveaux codes d'optimisation.

Le travail exposé dans cette thèse est réparti de la manière suivante :

Après une introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du sujet, une étude bibliographique sur l'équilibre entre phases liquides est rapportée dans le chapitre I.

Une étude bibliographique sur la thermodynamique et la modélisation des équilibres entre phases liquides, les différentes théories et les différents travaux concernant la prédiction des équilibres liquide-liquide et optimisation des quantités de particules sont aussi décrites dans le chapitre II.

Le troisième chapitre, mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre des différents systèmes étudiés.

Le quatrième chapitre présente tous les résultats expérimentaux et ceux relatifs à la modélisation de l'équilibre entre phases liquides de système contenant de glycerol, ainsi que leurs discussions.

Le cinquième chapitre présente tous les résultats expérimentaux et théoriques des systèmes contenant de l'alcool, ainsi que leurs discussions.

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

Références bibliographiques citées dans l'introduction

- [1] Y. Feng et al, *Fluid Phase Equilib*, 398 (2015) 10–14
- [2] Li, Zheng, *Thermodynamic Modelling of Liquid–liquid Equilibria Using the Nonrandom Two-Liquid Model and Its Applications* (2015).
- [3] A. Merzougui et al, *The Open Chemical Engineering Journal*, 10 (2016) 59-73.
- [4] H. Ghanadzadeh, and A. Ghanadzadeh, *Fluid Phase Equilibria*, 202 (2002) 339.
- [5] H. Ghanadzadeh, and A. Ghanadzadeh, *J. Chem. Thermodyn*, 35 (2003) 1393.
- [6] A. Arce, A. Blanco, J. Martinez-Ageitos and I. Vidal, *Fluid Phase Equilibria*, 109 (1995) 291.
- [7] M. J. Fernandez-Torres, V. Gomis-Yagues, M. Ramos-Nofuentes and F. Ruiz-Bevia, *Fluid Phase Equilibria*, 164 (1999) 267.
- [8] J.A. Alkandary, A.S. Aljimaz, M.S. Fandary, and M.A. Fahim, *Fluid Phase Equilibria*, 131 (2001) 187.
- [9] N.S. Pesche and I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data*, 40 (1995) 315.
- [10] B. Wisniewska-Gocłowska, and S.K. Malanowski, *Fluid Phase Equilibria*, 130 (2001) 80.
- [11] J.F. Fabries, J.L. Gustin and H. Renon, *Chem. Eng. Data*, 22 (1977) 303.
- [12] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz, *AIChE J.*, 21 (1975) 116.
- [13] J. P. O'Connell, *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, Inc, Englewood, (1980).
- [14] H. Chen, M. Dou and S. Nan, *Fluid Phase Equilib*, 305 (2011) 83–87.

Chapitre I

EQUILIBRE ENTRE PHASES LIQUIDES

Chapitre I

EQUILIBRE ENTRE PHASES LIQUIDES

I.1. INTRODUCTION :

Un système thermodynamique est en équilibre quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique. L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température. Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le minimum d'une potentielle thermodynamique, comme l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes température et volume constants, ou l'enthalpie libre de Gibbs pour les systèmes à pression et température Constantes [1].

Ultérieurement, Pour établir des bases du traitement général des équilibres, il est nécessaire d'utiliser deux propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de Gibbs, le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité. Leurs définitions dépendent de l'évolution de la notion de fugacité ce qui représente une alternative au potentiel chimique comme un critère d'équilibres entre phases. Pour réaliser ce traitement la notion de propriété partielle a été introduite [2].

I.2. NOTION DE VARIANCE ET REGLE DE PHASE :

La variance, ou le degré de liberté, d'une phase uniforme, c'est le nombre maximum de grandeurs d'état intensives dont on peut imposer arbitrairement la valeur. Ce choix permet d'attribuer le rôle de variables indépendantes à certaines grandeurs d'état intensives.

La variance v , ou degré de liberté, d'un système hétérogène à plusieurs constituants, se calcule en appliquant la règle des phases :

$$V = C + 2 - n \quad (I.1)$$

n : est le nombre de phases (solide, liquide, vapeur) et C le nombre de constituants indépendants, qui se calcule comme suit :

$$C = k - r \quad (I.2)$$

K : est le nombre de constituants et r : est le nombre de réactions particulières entre ces constituants (équilibres chimiques et/ou relations stœchiométriques) [3,4].

I.2.1. Les conditions d'équilibre :

Généralement, pour n'importe quel constituant i du mélange, la condition d'équilibre thermodynamique entre deux phases 1 et 2 est donnée par l'égalité des températures, des pressions et des potentiels chimiques des constituants de chacune des phases [3] :

$$T_1 = T_2 \quad (I.3)$$

$$P_1 = P_2 \quad (I.4)$$

$$\mu_i^I (T, P, x_i^I) = \mu_i^{II} (T, P, x_i^{II}) \quad (I.5)$$

I.2.2. Équilibre isotherme entre phases liquides :

La mise en œuvre de l'extraction liquide- liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation). [5]

Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes.

Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par GIBBS :

$$\varphi + v = c + 2 \quad (I.6)$$

Où : φ : nombre de phases mises en jeu,

v : nombre de degrés de liberté du système en question (les variables indépendantes du système).

c : nombre de constituants

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, solvant 1, solvant 2) présente trois degrés de liberté. Autrement dit, à une température et une pression fixe, la composition (concentration) du soluté dans une phase peut déterminer la composition de l'autre phase à l'équilibre.

I.3. EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE BINAIRE :

I.3.1. Représentation des équilibres binaires :

Il existe plusieurs représentations des systèmes binaires, qui sont regroupés sous quatre types montrés sur la figure (I.1). Les compositions des phases en équilibre dépendent de la température. Le premier type est caractérisé par une température critique supérieure de la solution (a : UCST), le deuxième type est caractérisé par une température critique inférieure (b : LCST), le troisième type est caractérisé par une température critique supérieure et inférieure en même temps (c : ULCST), le dernier type ne présente aucune température critique (d : NCST) [2].

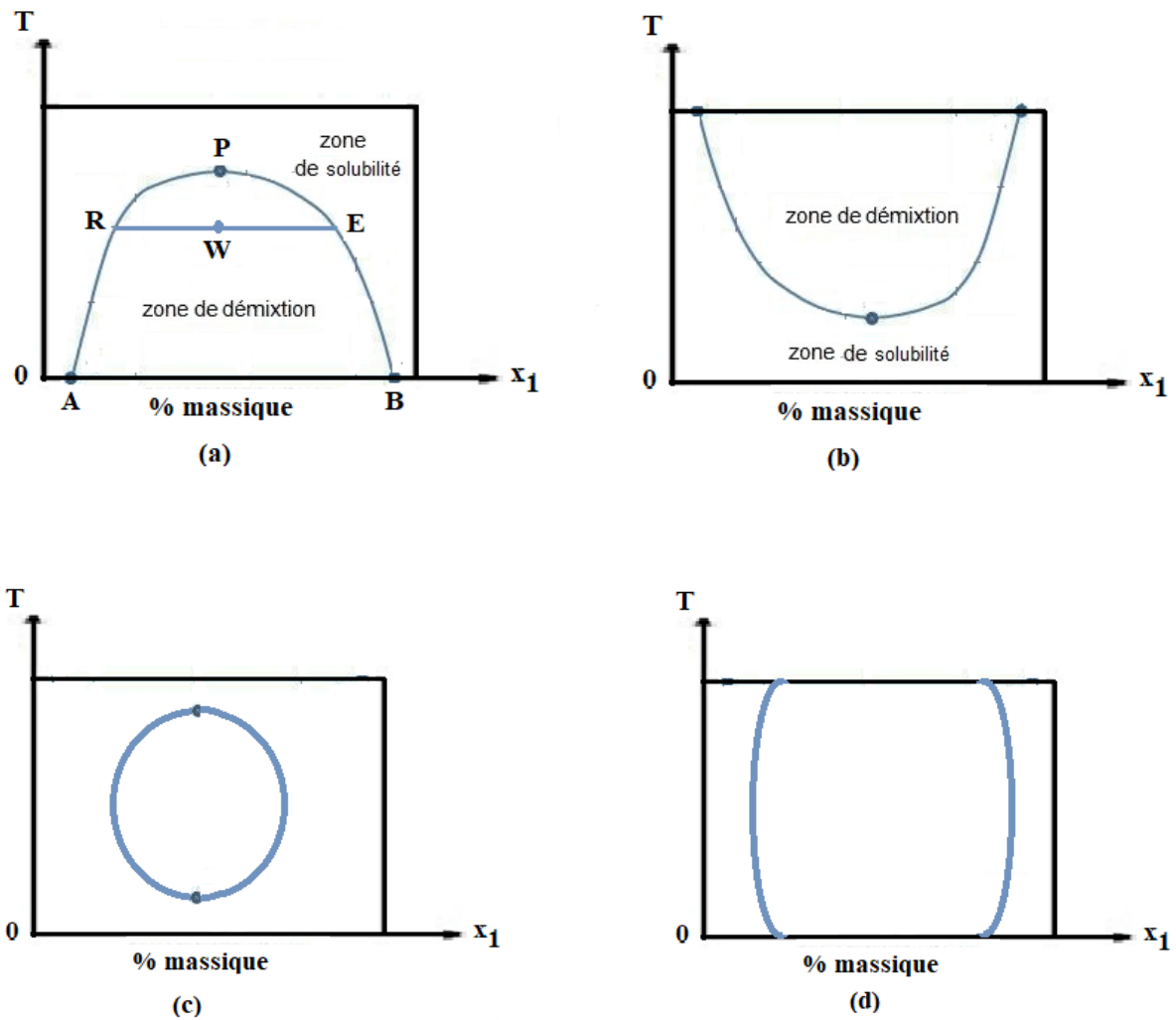


Figure I.1 : Types des systèmes binaires

La température de solution critique supérieure, est la limite supérieure des températures auxquelles il y a séparation de phases. Au-dessus de cette température, les deux constituants sont totalement miscibles. Cette température existe car la plus grande agitation thermique des molécules conduit à une plus grande miscibilité des deux constituants.

Pour certains systèmes, il existe une température de solution critique inférieure, en dessous de laquelle ils se mélangent en toutes proportions et au-dessus de laquelle ils forment deux phases, l'eau et le triméthylamine en sont un exemple. Dans ce cas, à basses

températures les deux constituants sont plus miscibles car ils forment un complexe faible, aux températures supérieures, les complexes se dissocient et les constituants sont moins miscibles.

Quelques systèmes présentent une température critique supérieure ainsi qu'une température inférieure. La nicotine et l'eau en sont un exemple.

Pour le cas de la figure (I.1a), le domaine d'immiscibilité est borné par une température maximale qu'on appelle température critique de la solution. La courbe [ARP] représente la solubilité de constituant (1) dans le constituant (2) en fonction de la température, et la courbe [PEB] représente la solubilité de constituant (2) dans le constituant (1), la surface comprise entre ces deux courbes indique la région où deux phases peuvent coexister en même temps et en dehors de cette région, on a miscibilité totale donc une seule phase.

Considérant une solution de W moles appelée la charge dont la composition est x_w représentée sur la figure (I.1a), les deux phases en équilibre sont représentées par les points E et R appelée respectivement extrait et raffinat. La ligne [RWE] est appelée ligne d'équilibre. E et R sont les nombres de moles des deux phases et X_E et X_R leurs compositions respectivement. Le bilan matière permet d'écrire : (Règle du bras de levier)

$$W = R + E \quad (I.7)$$

$$W \cdot x_w = R \cdot x_R + E \cdot x_E \quad (I.8)$$

$$\frac{R}{E} = \frac{x_E - x_w}{x_w - x_R} \quad (I.9)$$

I.4. EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE TERNAIRE

Les équilibres liquide-liquide ternaires mettent en jeu trois constituants : le solvant (1), soluté (2) et diluant (3). La mise en contact parfait d'un solvant est une charge constituée par le soluté et le diluant donnant deux phases en équilibre, on appelle :

- Soluté : le constituant de la charge le plus soluble dans le solvant.
- Extrait : la phase riche en solvant et qui est riche en Soluté.
- Raffinat : la phase riche en inerte (diluant) et qui est pauvre en Soluté [6,7].

I.4.1. Principe de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide (appelé aussi l'extraction par solvant) est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles.

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ». La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation [7].

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées :

- Une mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat. Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces.

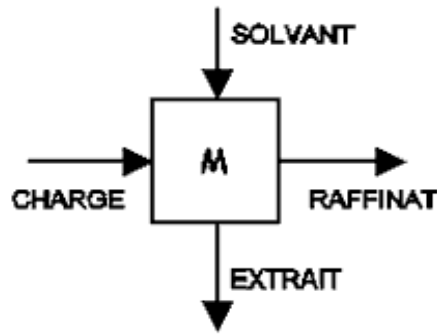


Figure I.2 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide

I.4.2. Représentation des équilibres ternaires :

Il y a plusieurs façons de représenter des mélanges à 3 constituants : diagramme triangulaire équilatéral, diagramme triangulaire rectangle, diagramme de distribution, diagramme de sélectivité, diagramme de Janecke [8].

On utilisera le diagramme triangulaire rectangle et le diagramme de distribution

On cherchera à représenter à température et pression constantes, des mélanges de trois constituants (A, B, C) pouvant se trouver dans une même phase ou deux phases en équilibre.

Exemples de diagrammes représentant deux phases en équilibre contenant chacune trois constituant : mélange acide acétique (A) / eau / MIBK (S)

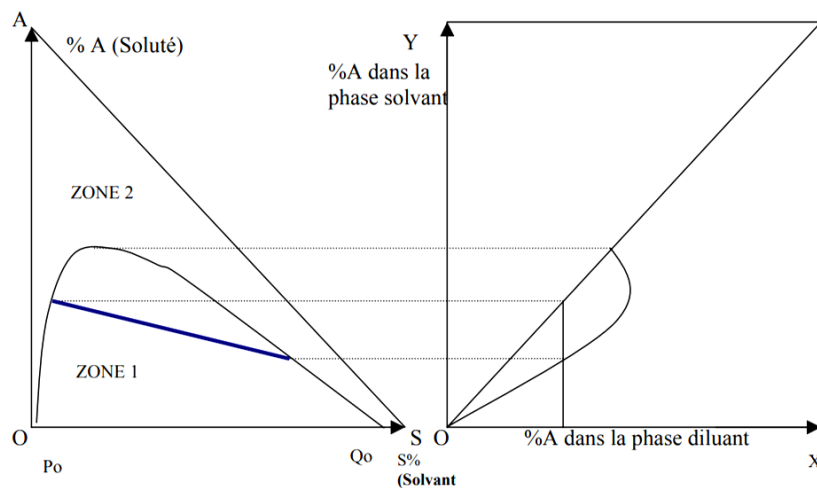


Figure I.3 : Courbes de diagramme d'équilibre

La représentation dans le diagramme triangulaire rectangle met en évidence deux zones: l'une correspond à un mélange homogène, l'autre représente les compositions pour lesquelles le mélange est diphasique.

L'eau et l'acide acétique sont miscibles en toutes proportions (binaire sur OA), La MIBK et l'acide sont miscibles en toutes proportions (binaire sur SA), La MIBK et l'eau ne sont que partiellement miscibles (OS). P_0 correspond à la limite de solubilité de la MIBK dans l'eau et Q_0 correspond à la limite de solubilité de l'eau dans la MIBK. Sur le segment] P_0Q_0 [on a deux phases (contenant uniquement de l'eau et de la MIBK) en équilibre et saturées.

I.4.2.1. Types de diagrammes ternaires :

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux [9]. On a les types de mélange suivants :

a) Diagramme de type I :

Dans ce type de diagramme, on distingue deux régions, correspondant à un état monophasique ou bi-phasique du système, séparées par une courbe dénommée binodale dont la position dépend de la température. Les lignes de conjugaison à l'intérieur de la région bi-phasique sont formées de points correspondant à un mélange dont les phases inférieure et supérieure ont la même composition mais dont les volumes sont dans des rapports différents.

Le point P ou point plait correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique [10]. Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau / Acide propionique / Cyclohexanone, respectivement A/B/C [11].

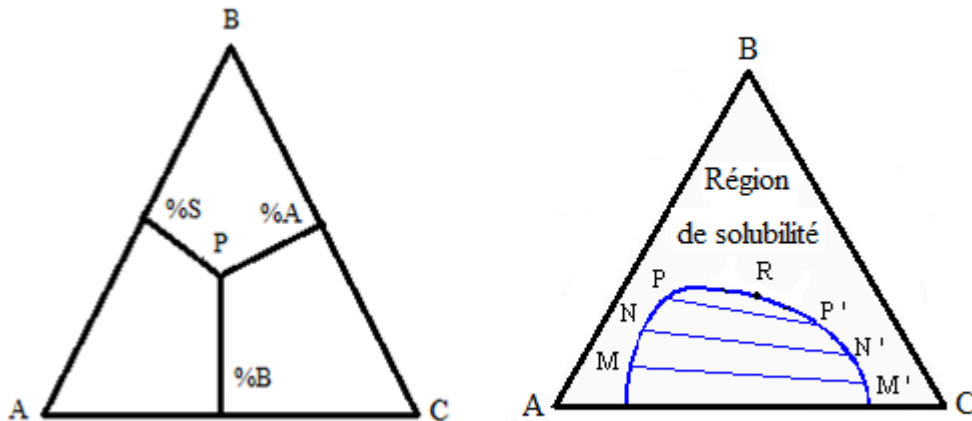


Figure I.4 : Diagramme ternaire de type I

b) Diagramme de type II :

Dans ce cas, deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité et la courbe binodale comporte deux parties.

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C [12].

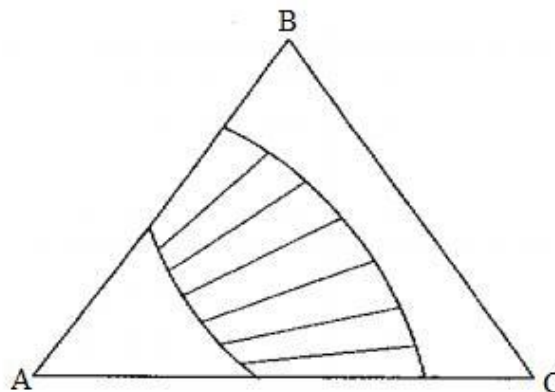


Figure I.5 : Diagramme ternaire de type II

c) Diagramme de type III :

Les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (diagramme de type III) La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :

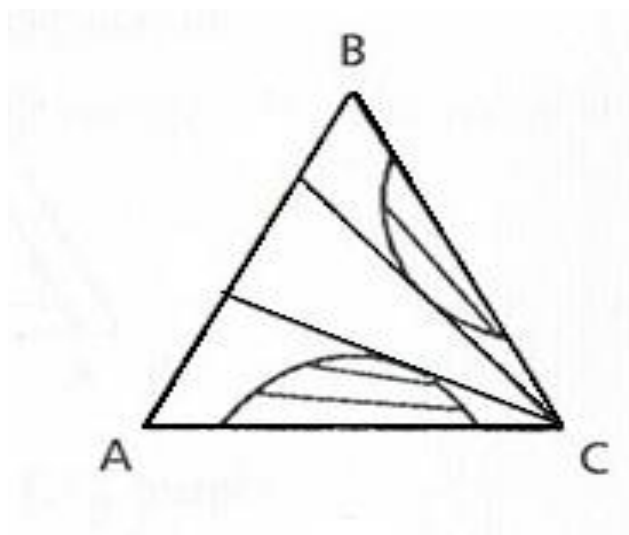


Figure I.6 : Diagramme ternaire de type III

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide. Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I.

I.4.2.2. Facteurs influençant le procédé d'extraction :

a) Influence de la température :

Les solubilités réciproques des liquides varient avec la température ; les liquides non miscibles ou partiellement miscibles peuvent devenir miscibles dans toutes proportions modifiant le type du mélange ternaire, quand la température s'élève. Il existe également de modifications en sens contraire. Il n'existe pas de méthode pour prévoir le sens de modification de la miscibilité et il est nécessaire, dans tous les cas, de recourir à des déterminations expérimentales [13].

b) Critères de choix de solvant :

Lors de la séparation par extraction liquide-liquide, il est primordial de déterminer le solvant le plus approprié. Ce choix affectera de façon notable la rentabilité du procédé.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont sélectionné un grand nombre de composés chimiques qui présentent un pouvoir extractant. Souvent ce sont les hydrocarbures d'amines et les composés organophosphorés qui, en raison de leur fort pouvoir extractant peuvent être utilisés seuls ou mélangés avec d'autres composés.

Le solvant doit assurer un compromis entre des caractéristiques physico-chimiques et des aspects technico-économiques et doit assurer une bonne sélectivité. Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté.

Pour assurer une bonne décantation, il est nécessaire que la différence des masses volumiques entre les deux phases soit supérieure à 10%. Une différence importante favorise la vitesse de décantation.

Une tension interfaciale adéquate. En effet, si cette valeur est très élevée elle nuira à la dispersion réciproque des deux phases et diminuera par suite l'aire de contact. Par contre, une valeur de tension interfaciale basse peut conduire à la formation d'une émulsion stable qui gêne la séparation des phases de la décantation devient alors impossible. L'addition d'agent tensioactif peut engendrer des émulsions qui bloquent le transfert du soluté.

La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.

Le solvant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait. Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.

De même, l'utilisation d'un solvant toxique, volatil et inflammable doit être limitée. Le solvant doit rester chimiquement et thermiquement stable au cours de l'opération, il ne doit ni cristalliser, ni précipiter et son point de congélation doit être assez bas.

Le solvant doit avoir un prix compétitif, être stockable et d'un approvisionnement relativement aisé. Toute rupture de stock conduit à une perte financière par arrêt des installations.

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés [14].

c) Critères de choix du diluant :

Les solvants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent,

ils possèdent une viscosité et une tension interfaciale assez importante, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces solvants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité.

Les diluants jouent un rôle important au niveau du transfert du soluté entre les phases et notamment agir sur la cinétique d'extraction. On distingue deux types de diluants

- Diluants inertes (diluants).
- Diluants actifs (modificateurs).

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction [13].

Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le n-dodécane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques, le xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires. D'autre part les diluants inertes comme le kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant [14].

Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de solvant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction solvant-soluté. Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés, dans la formation des complexes acide-solvant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène.

Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes:

- Une solubilité totale avec le solvant.
- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C.
- Une faible viscosité, inférieure à 6 pas.
- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une tension inter faciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120 kg/m³.

I.5. Références bibliographiques citées dans le chapitre I

- [1] A.L. Rivelli, Etude thermodynamique des liquides ioniques. Application à la protection de l'environnement, Université de Nancy, 2010.
- [2] J.P. Moulin, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [3] S.I. Sandler, Models for thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Marcel Dekker Inc. New York. Etats-Unis, 1994.
- [4] J. Vidal, Thermodynamique, Application au génie chimique et à l'industrie pétrolière, Edition Technip. Paris, France, 1997.
- [5] R. Kubo, Thermodynamics, North-Holland Publishing Company, 1968.
- [6] G. Cote, Extraction liquide-liquide, Opérations Chimiques Unitaires, Technique d'Ingénieur, J2760, 2008.
- [7] R. Treybal, Mass transfer operations, Mac Graw Hill Book Company, Singapore, 1981.
- [8] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib et M. Stambouli, Transfert de matière - Extraction liquide-liquide, Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés, J1073.
- [9] Emilian. Koller, Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, (2009) p 202.
- [10] D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge: définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression. Thèse Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [11] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid+ cyclohexanone) at several temperatures. J. Chem. Thermodynamics, 37 (2005) 1288 - 1293).
- [12] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at T = 298.2 K. J. Chem. Thermodynamics, 49 (2012) 39–45.
- [13] A. Idrissi Bouraqadi, Extraction par solvant : étude et modélisation du système Tributylphosphate-Acide Monocarboxyliques. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [14] S. Djellouli Della, Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvant diluent, Thèse de magister en génie des procédés, Université Hassiba Ben Bouali de Chlef, 2009.

Chapitre II

PREDICTION ET OPTIMISATION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES

Chapitre II

PREDICTION ET OPTIMISATION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES

II.1. PREDICTION DES EQUILIBRES ENTRE PHASES LIQUIDES

II.1.1. INTRODUCTION

L'identification des paramètres d'interaction et le calcul des équilibres entre phases se sont considérablement enrichi grâce, notamment, au développement des méthodes d'optimisation. Ces progrès ont permis de résoudre des problèmes auparavant difficilement solubles.

D'un point de vue général, l'estimation des paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques se fait par des méthodes d'optimisation, en minimisant à chaque itération une fonction objectif adoptée aux problèmes d'équilibre entre phases.

Dans la littérature, plusieurs travaux se rapportant au calcul et l'optimisation de l'équilibre entre phases liquides pour les systèmes électrolytes et non-électrolytes [1-12].

En particulier, des travaux récents de Merzougui *et al* [1-4] ont testé plusieurs stochastiques techniques d'optimisation (la méthode de recuit simulé, les algorithmes génétiques, la méthode de harmonie) dans le domaine de l'identification des paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC) pour les systèmes ternaires et quaternaires.

Merzougui *et al.* [5], ont développé une approche basée sur les algorithmes Coucou et FireFly hybrides pour résoudre le problème de l'identification des paramètres d'interaction de l'NRTL et l'UNIQUAC pour plusieurs systèmes ternaires et quaternaires.

Dans une étude récente, Bonilla-Petriciolet et Segovia-Hernández [12] ont testé différentes versions de la méthode PSO pour calculer l'équilibre de phases liquide-liquide des systèmes réactifs et non réactifs, leurs résultats montrent que la méthode classique PSO est une méthode fiable pour ces types des problèmes.

Hassaine et al [13], ont utilisé les algorithmes génétiques pour identifier les paramètres d'interaction des systèmes électrolytes, ils ont montré aussi la fiabilité de cette algorithmes dans les mélanges électrolytes.

II.1.2. MODELISATION DES EQUILIBRES ENTRE LES PHASES LIQUIDES :

Dans l'extraction par solvant, on est souvent en face aux problèmes soit de stabilité de phase ou bien le calcul de l'équilibre entre les phases. La simulation est un outil indispensable car elle nous permet d'avoir la nature de phase obtenu (homogène ou hétérogène) et permettre de représenter les données d'équilibres en domaine continue pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

De plus, la simulation par ordinateur nous permet de réduire le nombre d'expériences nécessaires à la conception des procédés chimiques. Cependant, pour arriver à acquérir un modèle convenable, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable.

II.1.2.1. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES NON ELECTROLYTES:

Ces modèles sont élaborés afin de tenir compte des non idéalités des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i . L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par :

$$\mathbf{G}(T, P, x) = \mathbf{G}^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (\text{II.1})$$

Où la quantité :

$$\mathbf{G}^{ex}(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i(T, P, x)$$

; Correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

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

Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

Des modèles thermodynamiques prédictives et semi-prédictives plus récents tels que ceux décrits ci-après (Wilson, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC) sont plus souvent employés, plus précis et surtout s'adaptent aux mélanges multicomposant [14].

II.1.2.1.2. Modèle de Wilson

Le modèle semi-prédictive de Wilson est proposé par GM. Wilson (1964), il fondé conjointement sur le concept de composition locale et sur la théorie de Flory. Il tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Elles sont liées aux ségrégations locales de molécules, provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables par système binaire a été appliquée par Orye [15] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges des liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par Scatchard [16].

Prausnitz et al. [17] indiquèrent que ces méthodes permettent de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

II.1.2.1.3. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Ce modèle fut proposé en 1968 par Renon et Prausnitz [18]. Il repose sur l'expression de l'énergie interne de mélange en fonction des compositions locales. L'expression de l'enthalpie libre d'excès repose donc sur le concept de composition locale. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique. Le modèle thermodynamique NRTL présent l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire.

II.1.2.1.4. Le Modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical)

Le modèle UNIQUAC, développé par Abrams et Prausnitz (1975) [19], est comme le précédent (NRTL) fondé sur le concept de compositions locales. Les auteurs ont considéré que chaque constituant peut être décomposé en segments (paramètre r_i) et que les interactions dépendent de la surface externe des constituants (paramètre de surface q_i). Ainsi, en exprimant l'énergie interne de mélange, ils ont fait apparaître deux enthalpies libres d'excès qui prennent en compte les interactions entre les constituants (enthalpie libre d'excès résiduelle) et les paramètres de tailles (volume : r_i et surface : q_i) de chaque constituant (enthalpie libre d'excès combinatoire).

Abrams et Prausnitz, ont constaté que pour les systèmes liquide- vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide- vapeur et liquide- liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et à plusieurs constituants, de non électrolytes tel que les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, etc.

II.1.2.1.5. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund et al. en 1975 [20]. L'idée fondamentale de son développement repose sur celui du modèle UNIQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpies libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multi composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau. Les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275 à 400°K.

Les solutions d'électrolytes sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé. Du fait de forts écarts de l'idéalité dans ces solutions, il

est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ceci explique le grand nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dix dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non électrolytes (équations d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions. Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires, parmi lesquelles les phénomènes de solvation des ions par les molécules du solvant.

II.1.2.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES :

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces qui existent entre les espèces du mélange. Les systèmes électrolytes sont caractérisés par la présence des espèces moléculaires et des espèces ioniques, ayant pour résultat trois différents types d'interaction : ion-ion, molécule-molécule et ion-molécule. Les interactions ion-ion sont dominées par les forces électrostatiques entre les ions. Ces forces électrostatiques sont inversement proportionnelles au carré de la distance séparant ces ions, et a ainsi un domaine plus grand que les autres forces intermoléculaires qui dépendent des puissances plus élevées de la distance réciproque. Excepté à courte distance, où d'autres forces sont relativement insignifiantes comparées aux forces électrostatiques inter ioniques.

Différents types de forces résultent des interactions entre molécule-molécule. Ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires, etc. Toutes ces forces sont connues être des forces à courte distance en nature. Les forces d'interaction ion-molécule sont également des forces à courte distance en nature. Les forces qui dominent sont des forces électrostatiques entre ions et dipôles permanents.

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Huckel [21]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions, qui est physiquement raisonnables dans le cas des solutions dilués mais cela n'est pas vraie lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Robinson et Stokes [22] ont développé une équation pour le coefficient d'activité avec un seul paramètre en utilisant l'équation de Debye-Huckel. Leur équation a pu prédire raisonnablement les

données expérimentales. Leur équation a suggéré qu'aux concentrations élevées les forces dominantes dans une solution d'électrolyte ne sont pas des forces électrostatiques mais celles causées par les interactions ion - solvants.

Depuis 1973, le modèle de Pitzer [23] a été largement utilisé pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolyte. Le modèle de Pitzer est une extension de la théorie de Debye-Huckel.

Dans les modèles semi-empiriques il est habituel d'admettre deux contributions : une résultante des forces à longue distance et l'autre résulte des forces à courte distance.

Les termes de Debye-Huckel ou de Pitzer sont souvent utilisés pour représenter les forces à longue distance. Pour les forces à courte distance, les modèles les plus utilisés sont les modèles NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC, ...

II.1.2.2.1. Modèles Basés Sur NRTL

Le premier travail scientifique publié sur les solutions électrolytes utilisant le modèle NRTL était par Cruz et Renon [24]. Le modèle est utilisé pour la corrélation du coefficient d'activité ionique moyen et du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires des électrolytes partiellement ou complètement dissociés à 298.15°K.

L'approche utilisée dans leur modèle consiste à supposer les paires d'ions comme des molécules non dissociées, et les ions libres sont supposés entourés principalement par les molécules de solvant. Leur modèle avait quatre paramètres ajustables et permet de donner une bonne représentation des solutions aqueuses d'électrolyte concentrés.

Le modèle proposé par Chen et col [25, 26] est un modèle encourageant basé sur NRTL pour les solutions électrolytes. Ces auteurs utilisent la forme modifiée de l'équation de Debye-Huckel proposé par Pitzer [27] pour représenter la contribution des forces à longue distance, et ils ont adopté la théorie NRTL [28] pour tenir compte de la contribution à courte distance. Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle : D'abord, ils considèrent qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces ioniques semblables (répulsion entre ions identiques). En second lieu, ils supposent que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électroneutralité locale). Le modèle résultant à deux paramètres ajustables donne de bons résultats pour la corrélation des données thermodynamiques de plusieurs systèmes incluant un solvant et un électrolyte complètement dissocié sur une large gamme de concentration et de température.

Prausnitz [29] développe un nouveau modèle pour le coefficient d'activité semblable à celui de Chen mais basé sur une combinaison plus raisonnable de la théorie de Debye-Huckel et du concept de composition locale.

Ball et col. [30] ont modifié le modèle de Cruz-Renon [30] afin d'obtenir les équations avec peu de paramètres binaires ajustables et qui peuvent prévoir les propriétés des mélanges, et ont réduits les paramètres ajustables de quatre à deux.

Récemment, Abovsky et col. [31] ont modifié légèrement le modèle de Chen [25,26] en considérant les paramètres d'interaction dans le modèle NRTL dépendant de la concentration.

II.1.2.2.2. Modèles Basés Sur NRF

Une nouvelle version du modèle NRTL de Renon et de Prausnitz [28] en termes des facteurs non aléatoires, NRF (**N**on **R**andom **F**actor), a été proposée par Haghtalab et col. [32-36] formellement semblables à celui proposé par Panayiotou et Vera [37]. Le modèle se compose de deux contributions dues aux forces à longue distance, représentées par la théorie de Debye-Huckel, et des forces à courte distance représentées par le terme NRF. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, le modèle est valide pour une large gamme de concentration d'électrolyte. Leurs résultats sont comparables aux modèles de deux-paramètres ou d'un-paramètre de Meissner [38,39] et de Bromley [40]. Le modèle présenté produit uniformément de meilleurs résultats et reproduit bien les données expérimentales.

II.1.2.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson

Le modèle de Wilson a été étendu aux systèmes électrolytes par plusieurs auteurs.

Khoshkbarshi et col. [41] ont étendu le modèle de Wilson pour les non électrolytes aux solutions d'électrolyte. Similairement aux extensions du modèle NRTL [32-34] aux solutions d'électrolyte, les interactions à longue distance sont représentées par le modèle de Pitzer-Debye-Huckel [24-27] et les interactions à courte distance dans ce modèle sont exprimées par l'équation de Wilson [42].

Khoshkbarshi et col. [43] dans leur modèle suppose l'existence de trois types de cellules locales avec un cation, anion ou solvant comme molécule centrale. A cause de la répulsion forte entre les ions identiques (like-ion), ils ont supposé que seuls les ions de charge opposée peuvent exister dans le voisinage immédiat d'un ion central. Le modèle a été appliqué à plusieurs systèmes d'électrolytes simples et il a été démontré qu'il peut représenter les coefficients d'activité ioniques moyens avec une bonne précision.

Macedo *et col.* [44] dans une étude récente donne une forme modifiée du modèle de Wilson. Le modèle se compose de deux contributions : une due aux forces à longue distance représentée par l'équation de Pitzer [45] et l'autre est due aux forces à courte distance décrites par une expression de composition locale ayant la même forme que le modèle de Wilson pour les non électrolytes. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, Le modèle proposé par Macedo représente les coefficients d'activité ioniques moyens des électrolytes d'une manière très satisfaisante.

II.1.2.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC

L'application du modèle UNIQUAC pour les systèmes avec électrolytes a été premièrement développée par Christensen *et col.* [56]. En 1986, des résultats encourageants ont été rapportés par Sander *et col.* [47] concernant l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes eau/alcool/sel. Le modèle inclut une contribution des forces à longue distance, donnée par l'expression de Debye-Huckel et une contribution à courte distance représenté par l'équation UNIQUAC modifié avec la considération des paramètres d'interaction dépendant de la concentration.

Sander *et col.*, [47] avait quelques difficultés pour appliquer l'expression de Debye-Huckel pour les systèmes de mélange de solvant. Cardoso *et O'connell* [48] résout ce problème en dérivant des expressions rigoureuses pour les coefficients d'activité pour le cas des mélanges multi-sel multi- solvant.

Pour corriger la représentation des forces à longue-distance dans le modèle de Sander, Macedo *et al* [49] modifie convenablement le terme de Debye-Huckel, et étend la base de données de Sander *et col.* [47], publiant ainsi une nouvelle table de paramètres.

II.1.2.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC

Malgré son importance pour les systèmes non électrolytes, le modèle de contribution de groupe UNIFAC de Fredenslund *et col.* [20] n'a pas été utilisée autant prévu pour décrire les forces à courte distance dans les systèmes électrolytes.

Suivant les idées de Macedo *et col.* [49], Kikic *et col.* [50] dans leur modèle ont substitué l'équation UNIQUAC par l'équation originale UNIFAC avec les mêmes paramètres d'interaction entre les groupes de solvant rapportés par Gmehling [51]. Leur modèle prédit l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes Sel-mélange de solvant avec une bonne précision.

II.1.2.2.6. Modèle PC-SAFT

Au cours de ces dernières années, plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à l'amélioration des modèles thermodynamiques utilisés pour les systèmes contenant des mélanges

complexes opérant à des pressions modérées. Parmi ces travaux, nous citons l'amélioration apportée par Wertheim [52,53] aux équations d'état cubiques basées sur l'approche thermodynamique symétrique (ϕ - ϕ), en introduisant un nouveau terme pour tenir compte des phénomènes d'association. D'autres travaux [54-59, 60-64] ont conduit en particulier à l'amélioration des équations d'état utilisés pour la modélisation des équilibres entre phases des mélanges contenant des acides carboxyliques.

On se limite dans cette partie à la présentation et à l'étude d'une variante des équations d'état PC-SAFT [65,66], très utilisée actuellement dans l'étude des mélanges d'acides carboxyliques. La détermination des valeurs de ses paramètres sera effectuée en deux étapes : la première sera consacrée à la détermination des paramètres correspondants aux corps purs, la deuxième portera sur la détermination des paramètres d'interactions binaires des mélanges.

L'équation d'état PC-SAFT est généralement décrite sous forme des contributions microscopiques d'énergie résiduelle libre de Helmholtz (a). Son expression générale est [67] :

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{assoc} \quad (II.2)$$

Dans cette expression, les exposants (hc), (disp) et (assoc) désignent respectivement les contributions de la chaîne de sphère dure (terme de référence), de la dispersion et du phénomène d'association. Les différents termes de cette équation ont déjà été présentés dans le chapitre I. Pour pouvoir utiliser cette variante de l'équation d'état PC-SAFT [65,66], il est indispensable de déterminer les valeurs des paramètres suggérés, soient :

- le nombre de segment (μ),
- le paramètre d'énergie de segment (ε/k),
- le diamètre de segment (σ),
- l'énergie d'association (ε^{AB}/k),
- le volume d'association (k^{AB}).

Remarques :

i. Les paramètres (μ , ε/k , σ , ε^{AB} , k^{AB}) sont nécessaires pour accéder aux propriétés thermodynamiques des corps purs telles que la densité et la pression de vapeur saturante. Dans une première approximation, les paramètres de l'équation d'état PC-SAFT [65,66] peuvent être estimés à partir des données des pressions de vapeur saturante pour chaque corps envisagé.

ii. Les lettres (A) et (B) désignent respectivement les deux sites associés dont les valeurs sont données dans l'annexe A-III. Dans ce travail, nous avons retenu le schéma d'association de type « 2B », recommandé par Huang et Radosz [68]. En général, la méthode de calcul pour ce type d'association est capable de décrire en même temps la réaction chimique « monomère - dimère » et le processus de dimérisation en phase vapeur [65,66, 69].

II.2. OPTIMISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

II.2.1. Introduction :

L'optimisation se définit comme la sélection du meilleur élément (optimum) parmi un ensemble d'éléments autorisés (espace de recherche), en fonction d'un critère de comparaison. C'est un domaine largement utilisé en informatique, et plus particulièrement en recherche opérationnelle.

Dans les cas les plus courants, l'optimisation d'un problème sans contraintes revient à minimiser ou maximiser la valeur d'une fonction mathématique (fonction objectif) dans un espace de recherche.

Les premières méthodes d'optimisation provenaient de résolutions mathématiques, que l'on retrouve par exemple dans les travaux de Fermat, Lagrange et Hamilton. Des méthodes algorithmiques itératives ont également été proposées par Newton et Gauss.

Les premières méthodes dites de programmation linéaire ont été introduites par Kantorovitch [70], peu de temps avant qu'elles ne soient redécouvertes et améliorées par Dantzig [71]. Ces méthodes étaient originellement dédiées à la planification de programmes militaires pendant la seconde guerre mondiale. D'où le terme "programmation", qui ne fait pas référence au départ à une programmation informatique, mais plutôt aux termes planification et ordonnancement. Ces méthodes ont ensuite été étendues à tout type d'optimisation linéaire.

Aujourd'hui, les applications concernent par exemple l'optimisation d'un trajet, de la forme d'un objet, du rendement d'un appareil, du choix d'investissements ...etc. Ces quelques exemples montrent qu'il existe pléthore d'applications possibles, dans des domaines très différents.

Tous les systèmes susceptibles d'être décrits par un modèle mathématique sont optimisés. La qualité des résultats et des prédictions dépend de la pertinence du modèle, de l'efficacité de l'algorithme et des moyens pour le traitement numérique [72].

II.2.2. Les éléments d'optimisation :

L'optimisation est l'étude du (ou des) minimum(s) /maximum(s) d'une fonction à une ou plusieurs variables sur un certain domaine de définition, de l'étude de leur existence à leur détermination, en général par la mise en œuvre d'un algorithme et par suite un programme. Pour mener à bien une opération, plusieurs éléments sont indispensables et conditionnent la solution trouvée. La figure suivante présente les quatre éléments essentiels à la résolution d'un problème d'optimisation.

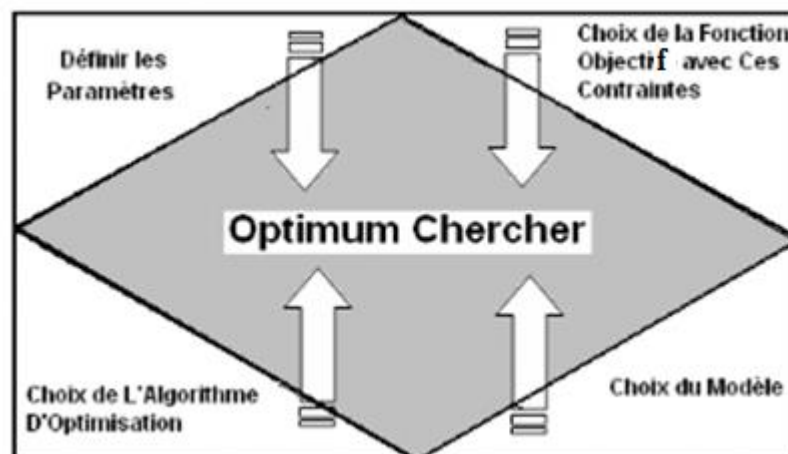


Figure II.1 : Eléments indispensable d'optimisation

Un grand nombre de paramètres sont indispensables, il faut être capable de définir les paramètres utiles à l'optimisation. Certains paramètres ont une influence sur la fonction choisie, d'autres pas. Etant donné le coût des simulations, seul les paramètres influents sont à retenir :

- **Une fonction objectif** : définie l'objectif à atteindre, la définition de cette fonction est en fait un problème délicat. Car le problème est formulé en un problème d'optimisation par l'intermédiaire de la fonction objectif. C'est elle qui est au centre de l'optimisation, c'est donc elle que dépend la pertinence de la solution.

- **Un modèle** : précis, robuste et malléable du système étudié est indispensable. Ce modèle doit être utilisable sur un domaine d'étude le plus large possible.
- **Un algorithme d'optimisation** : permet de trouver la solution. Différentes méthodes d'optimisation existent et en sont présentées.

II.2.3. Problème d'optimisation :

La résolution d'un problème d'optimisation est très complexe, car de nombreux facteurs interviennent et interagissent entre eux. Cependant, l'optimisation appliquée au domaine de génie des procédés permet de résoudre des problèmes qui étaient insolubles auparavant et aboutit souvent à des solutions originales [73].

Un problème d'optimisation se définit comme la recherche, parmi un ensemble de solutions possibles S (appelé aussi espace de décision ou espace de recherche), de la (ou des) solution(s) x^* qui rend (ent) minimale (ou maximale) une fonction mesurant la qualité de cette solution. La fonction objectif à minimiser (respectivement à maximiser) à valeurs dans R , le problème revient alors à trouver l'optimum $x^* \in S$ tel que $f(x^*)$ soit minimal (respectivement maximal).

Lorsque l'on veut résoudre un problème d'optimisation, on recherche la meilleure solution possible à ce problème, c'est-à-dire l'optimum global. Cependant, il peut exister des solutions intermédiaires, qui sont également des optimums, mais uniquement pour un sous-espace restreint de l'espace de recherche : on parle alors d'optimums locaux [74].

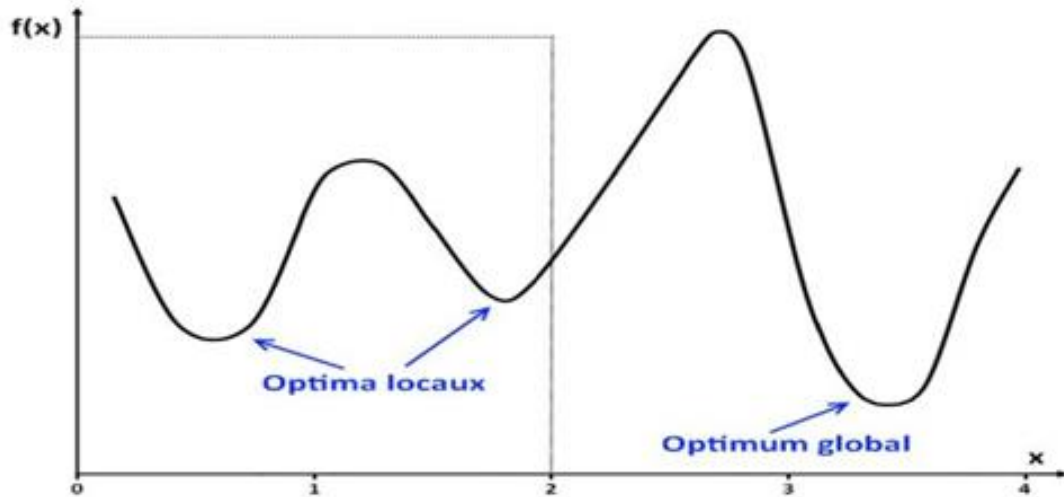


Figure II.2 : Différence entre un optimum global et des optimums locaux

II.2.4. Caractéristiques :

II.2.4.1. Sensibilité et robustesse d'une méthode d'optimisation :

La méthode d'optimisation est conditionnée par des paramètres de contrôle et des conditions initiales (valeurs initiales des variables de conception, valeurs initiales des paramètres de contrôle, ...). Elle peut être caractérisée selon le modèle de la boîte noire illustré en figure (II.3).

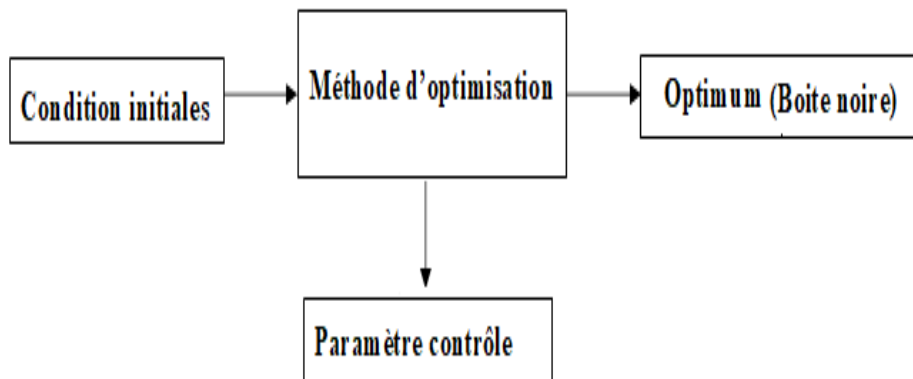


Figure II.3 : Modèle de la boîte noire [73]

L'efficacité d'une méthode d'optimisation est liée à la sensibilité et à la robustesse par rapport aux paramètres de contrôle et aux conditions initiales. Lorsque les variables de conception doivent prendre une valeur bien précise pour que la méthode de résolution converge vers l'optimum d'une fonction donnée, la méthode est dite sensible aux conditions initiales. Une méthode d'optimisation est robuste si pour une même valeur des paramètres de contrôle et des conditions initiales, elle est capable de trouver l'optimum de fonctions très différentes.

Une méthode parfaite devrait être totalement insensible aux conditions initiales et aux variables de conception et converger vers l'optimum quelles que soient la fonction objectif et les contraintes [73,75].

II.2.4.2. Opérateurs de recherche fondamentaux :

Pour trouver l'optimum d'une fonction, généralement il faut suivre deux opérateurs fondamentaux : l'exploration et l'exploitation.

L'exploration permet une localisation imprécise de l'optimum global alors que l'exploitation affine cette solution en augmentant la précision de l'optimum.

Le succès et l'efficacité d'une technique de résolution dépendent la plupart du temps d'un compromis entre l'exploration et l'exploitation. Certaines méthodes toutefois n'utilisent qu'un seul de ces opérateurs pour parvenir à l'optimum. Ainsi, les méthodes déterministes, exploitant les dérivées de la fonction objectif et des contraintes pour atteindre rapidement et précisément le minimum local le plus proche du point de départ, privilégient l'exploitation au détriment de l'exploration.

Tout algorithme d'optimisation doit utiliser ces deux stratégies pour trouver l'optimum global: l'exploration pour la recherche de régions inexplorées de l'espace de recherche, et l'exploitation pour exploiter la connaissance acquise aux points déjà visités et ainsi trouver des points meilleurs. Ces deux exigences peuvent paraître contradictoires mais un bon algorithme de recherche doit trouver le bon compromis entre les deux. Une recherche purement aléatoire est bonne pour l'exploration mais pas pour l'exploitation alors que la recherche dans le voisinage est une bonne méthode d'exploitation mais pas d'exploration [75].

II.2.4.3. Mode de recherche de l'optimum :

Lorsque l'évolution de la méthode de résolution est prévisible et ne laisse aucune place au hasard, celle-ci est qualifiée de déterministe. En revanche les méthodes dites stochastiques s'appuient sur des mécanismes de transition probabiliste qui peuvent conduire à des résultats différents pour des conditions initiales et des paramètres de contrôle identiques.

Les méthodes déterministes sont qualifiées de méthodes locales, c'est-à-dire qu'elles convergent vers un optimum dépendant uniquement du point de départ, qu'il soit local ou global. A l'opposé, les techniques stochastiques sont reconnues comme des méthodes globales qui permettent de localiser l'optimum global [73-75].

II.2.4.4. Ordre d'une méthode de résolution :

Les méthodes de résolution peuvent être classées à partir de leur ordre selon qu'elles nécessitent ou non le calcul des dérivées de la fonction objectif et des fonctions contraintes par rapport aux paramètres. Une méthode est dite d'ordre zéro si elle utilise uniquement la connaissance de la fonction elle-même. Elle est d'ordre un si elle requiert le calcul des dérivées premières et d'ordre deux s'il lui faut aussi accéder aux dérivées secondes.

Les méthodes d'ordre zéro sont en général peu précises et convergent plus lentement vers l'optimum. En revanche, elles offrent l'avantage d'éviter le calcul du gradient, ce qui est intéressant lorsque la fonction n'est pas différentiable ou que le calcul de son gradient représente un coût important. C'est notamment le cas des modèles éléments finis.

Les méthodes d'ordre un permettent d'accélérer la localisation de l'optimum, puisque le gradient donne l'information sur la direction de l'amélioration. Par contre elles sont applicables seulement aux problèmes où les fonctions objectifs et contraintes sont continûment différentiables [73-75].

II.2.5. Classification des méthodes d'optimisation :

La résolution d'un problème d'optimisation est réalisée à l'aide des méthodes d'optimisation dont la classification est illustrée dans la figure (II.4).

La recherche menée par les méthodes déterministes est guidée par des critères mathématiques et analytiques, tandis que pour les méthodes stochastiques, une partie de la

recherche est conduite de façon aléatoire. Quant aux méthodes heuristiques, la recherche est réalisée en suivant certaines règles empiriques, celles-ci simulant la « stratégie humaine » de prise de décisions [76].

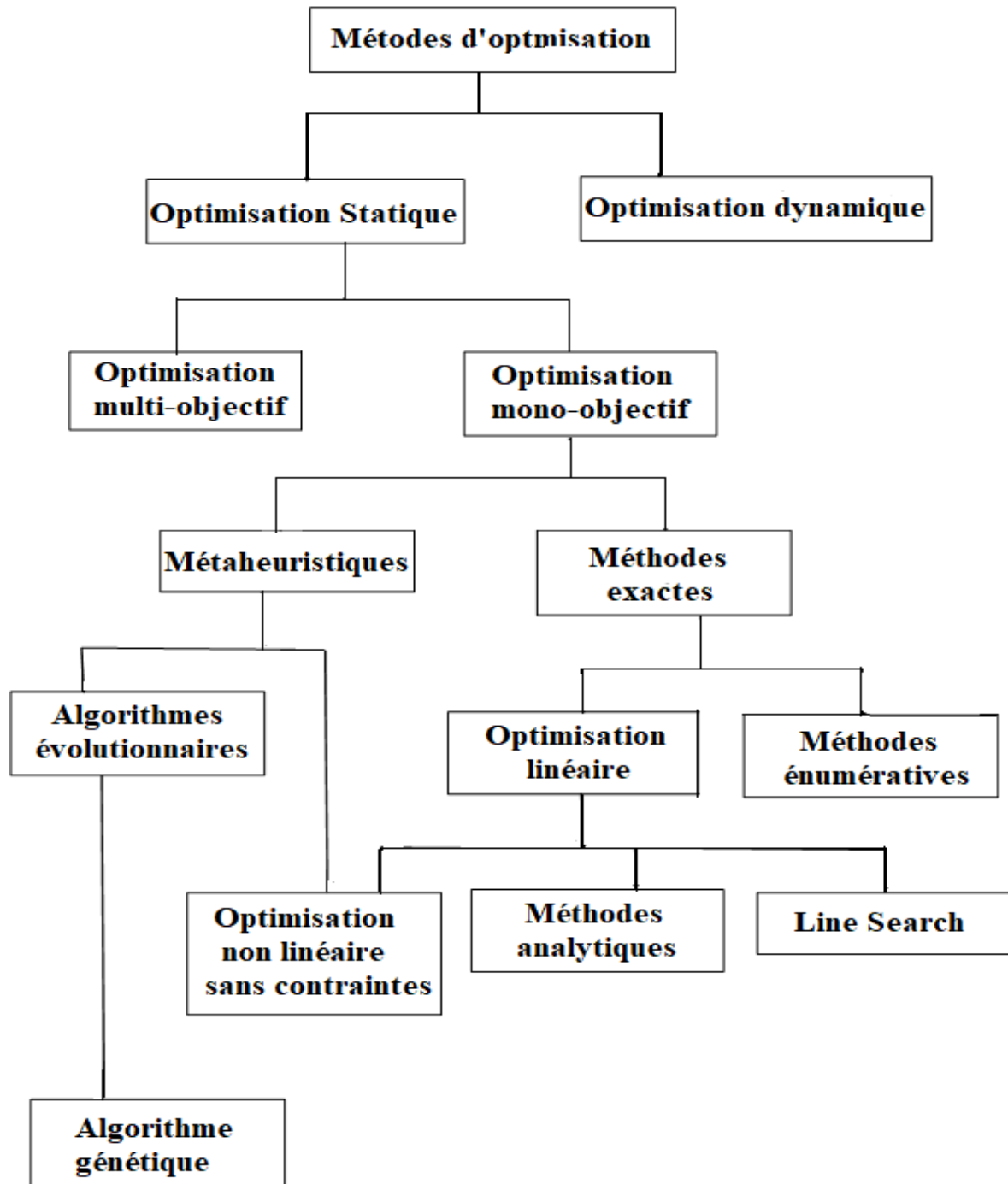


Figure II.4 : Classification des différents types de méthodes d'optimisation

II.2.6. Les méthodes Métaheuristiques :

Le mot métaheuristique est dérivé de la composition de deux mots grecs : méta, du grec signifiant au-delà (ou à un plus haut niveau) et heuristique. En effet, ces algorithmes se veulent des méthodes génériques pouvant optimiser une large gamme de problèmes différents, sans nécessiter de changements profonds dans l'algorithme employé. Les métaheuristiques sont en général non-déterministes, elles peuvent ne pas trouver la solution optimale, et encore moins prouver l'optimalité de la solution trouvée. On peut distinguer les métaheuristiques qui font évoluer une seule solution sur l'espace de recherche à chaque itération et les métaheuristiques à base de population de solutions. En général, les métaheuristiques à base de solution unique sont plutôt axées sur l'exploitation de l'espace de recherche, on n'est donc jamais sûr d'obtenir l'optimum. Les métaheuristiques à base de population sont plutôt exploratoires et permettent une meilleure diversification de l'espace de recherche

II.2.7. Les métaheuristiques à population de solutions

Contrairement aux algorithmes partant d'une solution singulière, les métaheuristiques à population de solutions améliorent, au fur et à mesure des itérations, une population de solutions. On distingue dans cette catégorie, les algorithmes évolutionnaires, qui sont une famille d'algorithmes issus de la théorie de l'évolution par la sélection naturelle, énoncée par Charles Darwin [77].

II.2.7.1. Les Algorithmes Evolutionnaires:

C'est à partir du 20^{ème} siècle que la mutation génétique a été mise en évidence. Les problèmes de traitement de l'information sont résolus de manières figés : lors de sa phase de conception, le système reçoit toutes les caractéristiques nécessaires pour les conditions d'exploitations connues au moment de sa conception, ce qui empêche une adaptation à des conditions d'environnement inconnues, variables ou évolutives. Les chercheurs en informatique étudient donc des méthodes pour permettent aux systèmes d'évoluer spontanément en fonction de nouvelles conditions : c'est l'émergence de la programmation évolutionnaire.

Dans les années 1960, John Holland étudie les systèmes évolutifs et, en 1975, il introduit le premier modèle formel des algorithmes génétiques (the canonical genetic algorithm AGC) dans son livre *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. Il explique comment ajouter de l'intelligence dans un programme informatique avec les croisements (échangeant le matériel génétique) et la mutation (source de la diversité génétique). Ce modèle servira de base aux recherches ultérieures et sera plus particulièrement repris par Goldberg qui publiera en 1989, un ouvrage de vulgarisation des algorithmes génétiques, et ajouta à la théorie des algorithmes génétiques les idées suivantes :

- Un individu est lié à un environnement par son code d'ADN.
- Une solution est liée à un problème par son indice de qualité [78].

II.2.7.1.1. Définition :

Les phénomènes physiques ou biologiques ont été à la source de nombreux algorithmes s'en inspirant plus ou moins librement. Ainsi les réseaux de neurones artificiels s'inspirent du fonctionnement du cerveau humain, l'algorithme de recuit simulé de la thermodynamique, et les algorithmes évolutionnaires (AEs) (dont les plus connus sont les algorithmes génétiques) de l'évolution darwinienne des populations biologiques.

Mais les algorithmes évolutionnaires sont avant tout des méthodes stochastiques d'optimisation globale. Et la souplesse d'utilisation de ces algorithmes pour des fonctions objectives non régulières, à valeurs vectorielles, et définies sur des espaces de recherche non-standard (espaces de listes, de graphes, ...) permet leur utilisation pour des problèmes qui sont pour le moment hors d'atteinte des méthodes déterministes plus classiques [79].

Les Algorithmes évolutionnaires sont des techniques de programmation qui s'inspirent du principe de l'évolution des espèces décrit par Darwin. Le principe de base bien que simple, il n'en demeure pas moins puissant; il s'inspire de la théorie de Darwin sur l'évolution des espèces qui expliquent comment depuis l'apparition de la vie les espèces ont su évoluer de façon innovante et souple dans le sens d'une meilleure adaptation à l'environnement. Tout en permettant aux seuls individus bien adaptés à leur environnement de se reproduire [80].

II.2.7.1.2. Principe des algorithmes évolutionnaires

Les AEs sont des techniques de recherche stochastique qui ont été appliqués avec succès à une large gamme de problèmes réels et complexes. Un AE est une méthode itérative qui utilise des opérateurs de variations stochastiques sur un individu (la population). Chaque individu de la population représente une version encodée (solution) du problème. Au départ, cette population initiale est engendrée aléatoirement.

À chaque génération/itération de l'algorithme, les solutions sont sélectionnées, rassemblées en paires et recombinaison afin de produire de nouvelles solutions qui remplaceront les "moins bonnes" selon un certain critère, et ainsi de suite. Une fonction d'évaluation associe une valeur d'adaptation (fitness) à chaque individu dans le but de déterminer sa pertinence par rapport au problème (critère de sélection) [80].

En permettant aux seuls individus bien adaptés à l'environnement de se reproduire, la nature assure la pérennité de leurs meilleures caractéristiques, lesquelles caractéristiques se recombinent entre elles (chaque enfant reçoit de bonnes caractéristiques à la fois de son père et de sa mère) pour former à chaque génération de nouveaux individus toujours mieux adaptés à leur environnement [81].

II.2.7.1.3. Terminologie et notations :

Soit à optimiser une fonction F à valeurs réelles définie sur un espace W , supposé muni d'une distance d . Le parallèle avec l'évolution naturelle a entraîné l'apparition d'un vocabulaire spécifique :

- La fonction objectif F est appelée fonction de performance, ou fonction d'adaptation (fitness en anglais) ;
- Les points de l'espace de recherche W sont appelés des individus ;
- L'ensemble d'individus sont appelés des populations ;
- On parlera d'une génération pour la boucle principale de l'algorithme [81]

II.2.7.1.4. Le squelette :

L'algorithme évolutionnaire est implanté de la manière suivante :

1. Initialisation de la population P_0 en choisissant P individus dans W , généralement par tirage aléatoire avec une probabilité uniforme sur W ;

2. Evaluation des individus de P_0 (calcul des valeurs de F pour tous les individus)
3. La génération i construit la population P_i à partir de la population P_{i-1} :
 - a. Sélection des individus les plus performants (au sens de F) de P_{i-1} ;
 - b. Application (avec une probabilité donnée) des opérateurs génétiques aux parents sélectionnés, ce qui génère de nouveaux individus, les enfants , on parlera de mutation pour les opérateurs unaires, et de croisement pour les opérateurs binaires ;
3. Évaluation des enfants ;
 - Remplacement des parents au moyen d'une sélection darwinienne parmi les enfants, avec participation éventuelle des parents.
4. L'évolution stoppe quand le niveau de performance souhaité est atteint, ou qu'un nombre fixé de générations s'est écoulé sans améliorer l'individu le plus performant [81].

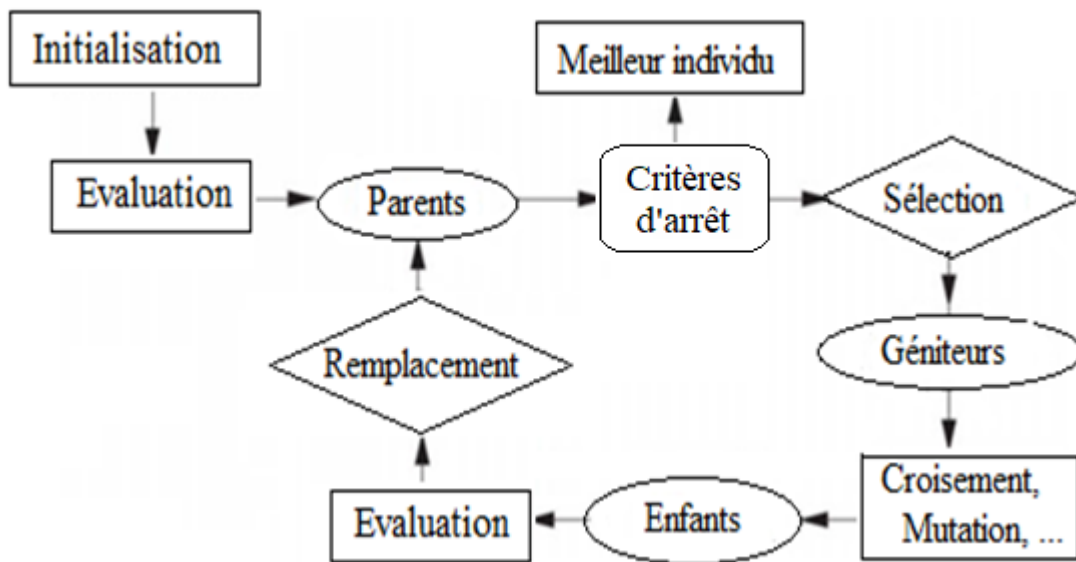


Figure II.5 : Squelette d'un algorithme évolutionnaire

II.2.7.2. L'Algorithme Génétique :

II.2.7.2.1. Introduction :

Les organismes que nous connaissons aujourd'hui sont rendus utiles pour la résolution des problèmes d'optimisation dans des divers domaines de la science et en particulier dans celui de l'ingénierie grâce à l'orientation de la recherche vers des techniques d'optimisation basées sur les analogies avec des processus naturels, biologiques ou humains. Parmi ces techniques, on trouve les algorithmes génétiques (AG) qui sont des procédures

stochastiques (pseudo aléatoires) inspirées des lois de l'évolution des espèces et de la génétique naturelle.

Les Algorithmes Génétiques sont des méthodes d'exploration de l'ensemble des solutions d'un problème utilisant les mêmes mécanismes que ceux intervenant dans la sélection naturelle. Ils sont utilisés principalement dans les domaines de l'optimisation et de l'apprentissage. Le parallélisme implicite et l'exploration globale de l'espace des solutions sont les deux principaux avantages des algorithmes génétiques [82].

Tout d'abord, les algorithmes génétiques peuvent traiter des problèmes pour lesquels les solutions potentielles sont situées dans un espace de grande dimension, ce qui ne permet pas d'utiliser des méthodes standard reposant sur une exploration systématique. Ensuite, la recherche d'une solution optimale à un problème peut être réalisée par un algorithme génétique sans nécessiter de connaissance a priori sur la répartition des solutions dans l'espace.

II.2.7.2.2 Définition :

L'AG est une technique d'optimisation basée dans les concepts de la sélection naturelle et génétique. L'algorithme commence avec un ensemble de solutions possibles du problème (individus), constituant une population. L'évolution est guidée par l'utilisation d'opérateurs génétiques. L'ensemble des variables sont codées sous forme de chaînes de caractères ABC..., ou binaires composées de 0 et 1, ou autre mode de codage, appelés chromosome. Par définition, un chromosome est un dispositif organique qui sert à coder la structure de l'être

vivant, les caractères étant les gènes. Les individus sont formés par des variables, qui sont les paramètres à ajuster dans un dispositif (par exemple, la longueur et la largeur du système à optimiser). Cette population est conçue aléatoirement à l'intérieur de limites prédéfinies (par exemple, les limites dictées par les aspects constructifs).

Certaines solutions de la première population sont utilisées pour former, à partir d'opérateurs génétiques (croisement, mutation, etc.), une nouvelle population. Ceci est motivé par l'espoir que la nouvelle population soit meilleure que la précédente. Les solutions qui serviront à former de nouvelles solutions sont sélectionnées aléatoirement d'après leurs mérites représentés par une fonction objectif spécifique au problème posé, qui devra être minimisée ou maximisée : meilleurs individus, qui ont plus de chances de se reproduire (c'est-à-dire, leur probabilité sera grande pour être sélectionnée et subir aux opérateurs génétiques). Ceci est répété jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait (par exemple, le nombre de générations ou le mérite de la meilleure solution). [82]

II.2.7.2.3. Terminologie :

Avant de décrire le principe des algorithmes génétiques, il est nécessaire de présenter le vocabulaire que nous allons utiliser.

Chromosome → **chaîne, chromosome** : Dans les systèmes naturels, les chromosomes sont les porteurs de l'information génétique nécessaire à la construction et au fonctionnement d'un organisme. Dans les algorithmes génétiques, les chaînes, ou chromosomes sont analogues aux chromosomes des systèmes biologiques. Ils sont les éléments à partir desquels sont élaborées les solutions.

Génotype → **structure** : Dans les systèmes naturels, l'ensemble du matériel génétique est appelé le génotype. Dans les algorithmes génétiques, l'ensemble des chaînes est appelé structure. Dans ce cas, l'espace décisionnel peut s'appeler espace génotypique.

Phénotype → **ensemble de paramètres, solution, point** : Dans les systèmes naturels, l'organisme formé par l'interaction de l'ensemble du matériel génétique avec son environnement est appelé le phénotype. Dans les algorithmes génétiques, les structures décodées forment un ensemble de paramètres donné, ou une solution ou un point dans l'espace des solutions. L'espace objectif peut également être appelé espace phénotypique.

Gène → **trait, détecteur** : Dans les systèmes naturels, les chromosomes sont constitués par

les gènes. Dans les algorithmes génétiques, on dit que les chaînes se composent de traits ou détecteurs.

Allèle → **valeur de caractéristique** : Dans les systèmes naturels, l'allèle est une, composante du gène. Les allèles sont les différentes valeurs que peuvent prendre les gènes.

Dans les algorithmes génétiques, l'allèle est également appelé valeur caractéristique.

Locus → **position dans la chaîne** : Le locus est la position du gène dans le chromosome. Ce terme est appelé également position dans la chaîne dans les algorithmes génétiques.

Individu, organisme → **individu, chromosome** : Un organisme ou un individu biologique est une forme qui est le produit de l'activité des gènes. Dans le cadre d'un AG traditionnel, l'individu est réduit à un chromosome, on l'appelle indifféremment individu ou chromosome.

Population → **population, génération** : Dans les systèmes naturels, la population est un groupe d'individus. Dans les algorithmes génétiques, la population est l'ensemble des individus ou des chromosomes. Les populations sont également appelées des générations.

La population est un ensemble de plusieurs chromosomes simulant différentes solution potentielles au problème d'optimisation.

II.2.7.2.4. Fonctionnement général des algorithmes génétiques:

Une description de l'AG de base peut se faire selon les étapes suivantes :

- Initialiser aléatoirement une population de chromosomes (individus).
- Evaluer chaque chromosome dans la population. A chaque chromosome est associée une fonction coût déterminant son rang dans la population. Cette fonction est l'arbitre final décidant la vie ou la mort de chaque individu.
- Créer de nouveaux chromosomes, en appliquant les opérateurs de la sélection et de la reproduction.
- Evaluer les nouveaux chromosomes (les descendants) et les insérer dans la population pour construire une nouvelle génération.

En se basant sur le principe de fonctionnement des AG's, on peut identifier quelques différences avec les méthodes classiques d'optimisation. Ces différences sont :

1. Les AG's possèdent une représentation codée et cherchent une représentation dans l'espace des solutions et non pas directement dans le domaine original.

2. Les AG's utilisent une population de solutions a la place d'une seule solution (un espace de recherche plus vaste, limite par la taille de la population).

3. Les AG's utilisent des règles de transition probabilistes et non déterministes (pseudo aléatoire) comme outils pour guider l'exploration a travers les régions de l'espace de recherche (une procédure pseudo-aléatoire n'implique pas nécessairement une exploration sans direction).

4. Les AG's n'utilisent que les valeurs de la fonction à optimiser, pas sa dérivée ou une autre connaissance auxiliaire (ils utilisent une information globale a partir de l'espace entier).

II.2.7.2.5. Description :

Les AG's, en tant qu'approche de résolution de problèmes, se caractérisent par un certain nombre d'aspect qui sont : le codage des paramètres du problème à traiter, l'espace de recherche de solution, la fonction d'évaluation et le rôle du hasard dans le choix des chromosomes ; dans ce qui suit, nous allons passer en revue ces différents aspects [83].

II.2.7.2.5.1. Le codage :

Chaque paramètre d'une solution est assimilé à un gène, toutes les valeurs qu'il peut prendre sont les allèles de ce gène, on doit trouver une manière de coder chaque allèle différent de façon unique (établir une bijection entre l'allèle "réel" et sa représentation codée).

Un chromosome est une suite de gène, on peut par exemple choisir de regrouper les paramètres similaires dans un même chromosome (chromosome à un seul brin) et chaque gène sera repérable par sa position : son locus sur le chromosome en question.

Chaque individu est représenté par un ensemble de chromosomes, et une population est un ensemble d'individus.

Les cinq niveaux d'organisation d'un algorithme génétique sont :

Bits – Gènes – Chromosomes – Individus – Population [84].

Il y a trois principaux types de codage utilisables, et on peut passer de l'un à l'autre relativement facilement :

➤ **Le codage binaire :**

C'est le plus utilisé, chaque gène dispose du même alphabet binaire $\{0, 1\}$

Un gène est alors représenté par un entier long (32 bits), les chromosomes qui sont des suites de gènes sont représentés par des tableaux de gènes et les individus de notre espace de recherche sont représentés par des tableaux de chromosomes.

Ce cas peut être généralisé à tout alphabet allélique n -aire permettant un codage plus intuitif, par exemple pour le problème du voyageur de commerce on peut préférer utiliser l'alphabet allélique $\{c_1, c_2, c_3, \dots, c_n\}$ où c_i représente la ville de numéro i [84].

➤ **Le codage réel :** cela peut-être utile notamment dans le cas où l'on recherche le maximum d'une fonction réelle.

Il a le mérite d'être simple. Chaque chromosome est en fait un vecteur dont les composantes sont les paramètres du processus d'optimisation. Par exemple, si on recherche l'optimum d'une fonction de n variables $f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n)$, on peut utiliser tout simplement un chromosome contenant les n variables: $(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n)$, avec ce type de codage, la procédure d'évaluation des chromosomes est plus rapide vu l'absence de l'étape de transcodage (du binaire vers le réel) [84].

➤ **Le codage de Gray (Codage en base n) :** dans le cas d'un codage binaire on utilise souvent la "distance de Hamming" comme mesure de la dissimilarité entre deux éléments de population, cette mesure compte les différences de bits de même rang de ces deux séquences.

Et c'est là que le codage binaire commence à montrer ses limites. En effet, deux éléments voisins en termes de distance de Hamming ne codent pas nécessairement deux éléments proches dans l'espace de recherche. Cet inconvénient peut être évité en utilisant un "codage de Gray" : le codage de Gray est un codage qui a comme propriété qu'entre un élément n et un élément $n + 1$, donc voisin dans l'espace de recherche, un seul bit diffère [84]. Dans ce type de codage, les gènes constituant un chromosome sont des chiffres exprimés dans une base de numération n , ce qui permet de représenter n valeurs discrètes.

L'AG démarre avec une population composée de N individus dans le codage retenu. Le choix des individus conditionne fortement la rapidité de l'algorithme. Si la position de l'optimum dans l'espace de recherche est totalement inconnue, il est intéressant que la population soit répartie sur tout l'espace de recherche. Si par contre des informations à priori sur le problème sont disponibles, il paraît évident de générer les individus dans un espace particulier afin d'accélérer la convergence. Disposant d'une population initiale souvent non homogène, la diversité de la population doit être entretenue aux cours des générations afin d'explorer le plus largement possible l'espace de recherche. C'est le rôle des opérateurs de croisement et de mutation [83].

II.2.7.2.5.2. La fonction d'évaluation :

L'évaluation des individus s'effectue à l'aide d'une fonction, la fitness ou valeur sélective, qui permet d'associer une valeur à chaque individu. Ces valeurs serviront au processus de sélection des candidats aptes à la reproduction.

II.2.7.2.6. Génération de population :

La création d'une nouvelle génération de population se fait en deux étapes :

– par sélection, ce qui va permettre une meilleure reproduction des bons individus par rapport aux individus moins bien adaptés.

– par reproduction (croisement, mutation et remplacement), ce qui va permettre d'enrichir la population avec de nouveaux individus et de rendre l'algorithme génétique susceptible d'atteindre tous les points de l'espace d'états.

II.2.7.2.6.1. La sélection :

Cet opérateur est peut-être le plus important puisqu'il permet aux individus d'une population de survivre, de se reproduire ou de mourir. Le rôle de la sélection est de choisir parmi tous les individus d'une population les parents qui assureront la reproduction. Ce choix est réalisé par tirage au sort parmi les individus, en tenant compte d'une probabilité de sélection affectée à chacun d'eux. Un individu a d'autant plus de chances d'être sélectionné que sa fonction d'évaluation prend une valeur importante.

Il existe essentiellement quatre méthodes de sélection :

- La méthode de la "loterie biaisée" (roulette wheel) de (GoldBerg) ;
- La méthode "élitiste" ;
- La sélection par tournois ;
- La sélection universelle stochastique [84].

La méthode souvent utilisée pour sélectionner les individus assurant la reproduction est la roue de loterie biaisée (roulette wheel) de Goldberg. Chaque individu occupe un secteur de la roulette dont l'angle est proportionnel à sa probabilité de sélection.

On actionne N fois la roulette, afin de définir les parents qui assureront la reproduction.

On constate aisément que les individus les plus performants ont plus de chances d'être sélectionnés puisqu'ils occupent une surface plus importante de la roulette. Lors du tirage au sort, certains individus peuvent être retenus plusieurs fois, alors que d'autres sont tenus à l'écart. En cela, cette méthode respecte bien les règles de la sélection naturelle [83].

Après la phase de sélection, les opérateurs génétiques sont appliqués.

II.2.7.2.6.2. Croisement (Crossover) :

Le croisement utilisé par les algorithmes génétiques est la transposition informatique du mécanisme qui permet, dans la nature, la production de chromosomes qui héritent partiellement des caractéristiques des parents. Son rôle fondamental est de permettre la recombinaison des informations présentes dans le patrimoine génétique de la population.

Pendant cette opération, deux chromosomes s'échangent des parties de leurs chaînes, pour donner de nouveaux chromosomes. Ces croisements peuvent être simples ou multiples. Pour le premier cas, les deux chromosomes se croisent et s'échangent des portions d'ADN en un seul point. Dans le deuxième, il y a plusieurs points de croisement. Pour les algorithmes génétiques, c'est cette opération qui est prépondérante. Sa probabilité d'apparition lors d'un croisement entre deux chromosomes est un paramètre de l'algorithme génétique. Généralement, on fixe la proportion d'apparition à 0.8.

En effet, plus le nombre de points de croisements sera grand et plus la probabilité de croisement sera élevée plus il y aura d'échange de paramètres, d'information, et plus le nombre, de points de croisements sera petit et plus la probabilité de croisement sera faible, moins le croisement apportera de diversité [85].

II.2.7.2.6.3. Mutation :

D'une manière aléatoire, au sein d'un chromosome un gène peut être substitué à un autre. Comme pour les croisements, on définit ici un taux de mutation lors des changements de populations qui est généralement compris entre 0.001 et 0.01. Il est indispensable de choisir pour ce taux une valeur relativement faible de manière à ne pas tomber dans une recherche aléatoire et conserver le principe de sélection et d'évolution. La mutation sert à éviter une convergence prématurée de l'algorithme vers des extrema locaux de la fonction et de permettre de créer des éléments originaux [85].

Cet opérateur dispose de plusieurs avantages :

- Il garantit la diversité de la population, ce qui est primordial pour les algorithmes génétiques.

- Il permet d'éviter un phénomène connu sous le nom de dérive génétique. On parle de dérive génétique quand certains gènes favorisés par le hasard se répandent au détriment des autres et sont ainsi présents au même endroit sur tous les chromosomes. Le fait que l'opérateur de mutation puisse entraîner de manière aléatoire des changements au niveau de n'importe quel locus permet d'éviter l'installation de cette situation défavorable.

- Il permet de limiter les risques d'une convergence prématurée causée par exemple par une méthode de sélection élitiste imposant à la population une pression sélective trop forte. En effet, dans le cas d'une convergence prématurée on se retrouve avec une population dont tous les individus sont identiques mais ne sont que des optimums locaux. Tous les individus étant identiques, le croisement ne changera rien à la situation.

En effet, l'échange d'informations par crossover entre des individus strictement identiques est bien sûr totalement sans conséquences ; on aura (croisement) beau choisir la méthode de croisement qu'on veut on se retrouvera toujours à échanger des portions de chromosomes identiques et la population n'évoluera pas. L'évolution se retrouvant bloquée on n'attendra jamais l'optimum global.

La mutation entraînant des inversions de bits de manière aléatoire permet de réintroduire des différences entre les individus et donc de nous extirper de cette situation.

Il est quand même utile de garder à l'esprit que ceci n'est pas une solution "miracle" et qu'il est bien entendu plus intelligent de ne pas utiliser de méthodes de sélection connues pour entraîner ce type de problème.

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

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

On notera que la mutation règle donc le problème exposé à la fin du Section sur le croisement [84].

II.2.7.2.6.4. Remplacement :

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

On trouve essentiellement deux méthodes de remplacement différentes :

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

la population précédente. Donc les enfants d'une génération ne remplaceront pas nécessairement leurs parents comme dans le remplacement stationnaire.

Ce type de stratégie améliore les performances des algorithmes évolutionnaire dans certains cas. Mais présente aussi un désavantage en augmentant le taux de convergence prématuré [85].

II.2.7.2.7. Les paramètres d'un Algorithme Génétique :

Les opérations d'un AG sont guidées par un certain nombre de paramètres fixés à l'avance. La valeur de ces paramètres a une grande influence sur la réussite ou non d'un AG. Les principaux sont :

1-La taille de la population :

Si la taille est très levée, le temps de calcul peut s'avèrera très important, par contre s'il est trop petit, l'algorithme peut converger rapidement vers une mauvaise solution.

2-Le nombre de génération :

Le nombre de génération est un paramètre qui permet d'éviter de s'enliser dans une convergence partielle et permet d'arrêter l'AG lorsque le nombre maximal est atteint. Il est préférable qu'il soit assez grand afin de mieux visualiser la convergence de la solution.

3-La probabilité de croisement :

La probabilité dépend généralement de la fonction de performance. Plus elle est élevée, plus la population subira des changements importants. En générale, cette probabilité est comprise entre 0.5 et 0.9.

4-La probabilité de mutation :

Cette probabilité est généralement faible puisqu'un taux élevé risquerait de conduire l'AG vers une solution non optimale.

II.2.7.2.7.1. Les étapes de l'algorithme génétique :

Un algorithme génétique à la forme suivante :

- 1) Initialiser la population initiale P.
- 2) Evaluer P.
- 3) Tant que (Pas Convergence) faire :
 - a) P ' = Sélection des parents dans P
 - b) P ' = Appliquer opérateur de croisement sur P '
 - c) P ' = Appliquer opérateur de mutation sur P '
 - d) P = Remplacer les anciens de P par leurs descendants de P '
 - e) Evaluer P

Fin Tant que

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

- Un taux minimum qu'on désire atteindre d'adaptation de la population au problème,
- Un certain temps de calcul à ne pas dépasser,
- Une combinaison de ces deux points [86].

II.2.7.2.8. Estimation des paramètres d'interactions binaires par les algorithmes génétiques :

La détermination des données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés par le modèle UNIQUAC et NRTL, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction qui doivent être estimés en utilisant des données calculées par les modèles et les données expérimentales et en minimisant la fonction objectif exprimée, sous la forme suivante [87]:

$$\min f = - \sum_{j=1}^{Np} \sum_{k=1}^{Nb} \sum_{i=1}^{Nc} [W_{ijk} (x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp})^2] \quad (II.3)$$

Où :

W_{ijk} : le facteur de poids du composant i de la phase j pour la droite d'équilibre k^{eme}
 x^{cal} et x^{exp} : les compositions calculées et expérimentales, respectivement.

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentales et celles calculées. Sachant que ces paramètres sont liés entre eux par les équations de fermeture. Ce calcul est réalisé par le biais de méthodes d'optimisations sans ou avec contraintes, telles que celles basées sur les algorithmes génétiques, algorithme de pollinisation des fleurs, la méthode de recuit simulé, ...etc.

Une procédure d'estimation des paramètres d'interactions binaires par les algorithmes génétiques est présentée dans l'organigramme ci-dessous [87, 88].

Pour toute AG, une représentation chromosomique est nécessaire pour décrire chaque individu dans la population d'intérêt. Le schéma de représentation détermine comment le problème est structuré dans l'AG et détermine également les opérateurs génétiques qui sont utilisés [89].

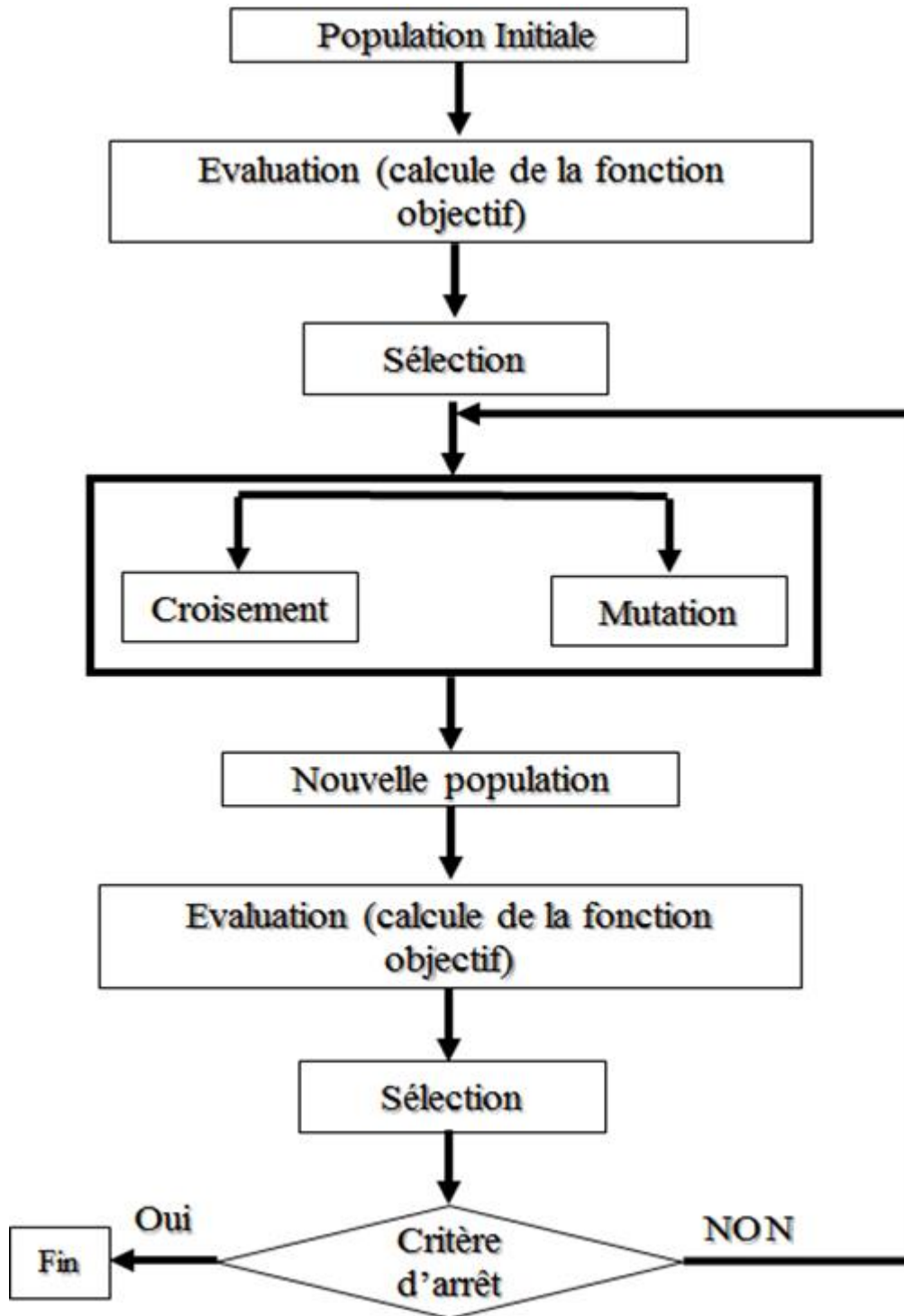


Figure II.6 : Organigramme des algorithmes génétiques

II.3. Références bibliographiques citées dans le chapitre II

- [1] A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi, Liquid-liquid Equilibria of {n-heptane + toluene +Aniline} ternary system : experimental data and correlation, *Fluid Phase Equilibria*, 308 (2011) 142–147.
- [2] Merzougui A., Hasseine A., Kabouche A., Korichi M., LLE for the Extraction of Alcohol from Aqueous Solutions with diethyl ether and Dichloromethane at 293.15 K, Parameter Estimation Using a Hybrid Genetic Based Approach, *Fluid Phase Equilibria*, 309 (2011) 161–167.
- [3] A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi, Application of the Harmony Search Algorithm to Calculate the Interaction Parameters in liquid–liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilibria*, 324 (2012) 94–101.
- [4] D. Laiadi, A. Hasseine, A. Merzougui, Homotopy Method to Predict Liquid-Liquid Equilibria For Ternary Mixtures Of (Water + Carboxylic Acid+ Organic Solvent), *Fluid Phase Equilibria*, 313 (2012) 114–120.
- [5] A. Merzougui, S. Regabe, A. Hasseine, D. Laiadi, Hybridization of Cuckoo Search and Firefly Algorithms to calculate the interaction parameters in phase equilibrium modeling problems, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol 39 (1), 2020.
- [6] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 3410–3421.
- [7] Zhu, Y. and Xu, Z., A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the Simulated Annealing algorithm: Application to NRTL and UNIQUAC equations, *Fluid Phase Equilibria.*, 154 (1999) 55.
- [8] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.*, 30 (2006) 1400–1415.
- [9] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, and A. Khanna, "Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations", *Fluid Phase Equilib.*, 239 (2006) 107-119.
- [10] Ferrari Jarbas C. *et al.* Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilibria.*, 280 (2009) 110-119.
- [11] Nima Saber, John M. Shaw. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization, *Fluid Phase Equilibria* 264 (2007) 137-146.
- [12] A. Bonilla-Petriciolet, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib.*, 289 (2010) 110-121.

- [13] A. Hasseine, A. Kabouche, A.-H. Meniai, M. Korichi., *Desalination and Water Treatment*, 29 (2011) 47–55.
- [14] S. Sandler, *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations*, Dekker, New York, (1995)
- [15] Orye, R. V., and J. M., Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 18
- [16] Scatchard, G., and G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 133.
- [17] Prausnitz J.M.; Eckert C.A.; Orye R.V., O'Connell J.P., *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria*. Prentice-Hall., 1967.
- [18] John M. Prausnitz, Frederico W. Tavares, *AIChE J.*, 50 (2004) 739–761.
- [19] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz. *AIChE Journal*, 21(1), 1975, 116-128.
- [20] A. Fredenslund, L.J. Russeland, J.M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 21 (1975) 1086-1099
- [21] Debye P., Huckel E., *Zur Theory der Electrolyte*. *Phys. Z.*, 1923, 24, 185.
- [22] Robinson, R. A., Stokes, R. H., *Electrolyte solutions*, 2nd ed., Butterworth, London, 1959.
- [23] Pitzer K. S., *Thermodynamics of Electrolytes., I: Theoretical Basis and General Equations*. *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 268.
- [24] Cruz, J. L., Renon, H. A., *New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations*, *AIChE Journal*, 1978, 24, 817.
- [25] Chen C. C., Britt H. I., Boston J. F., Evans L. B., *Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems, Part 1: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems*, *AIChE J.*, 1982, 28, 588.
- [26] Chen C. C., Evans L. B. A., *Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems*. *AIChE J.*, 1986, 32, 444.
- [27] Pitzer, K. S., *Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts*. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980a, 102, 2902.
- [28] H. Renon and J. M. Prausnitz, *Local Comositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*, *AIChE J.*, 1968, 14, 135.

- [29] Yunda Liu., Allan H. Harve and John M. Prausnitz, Chem. Eng. Comm., 1989, 77, 43-46.
- [30] FX. Ball., W. Furst, and H. Renon, AIChE J., 1985, 31, 392.
- [31] Abovsky V., Liu Y., Watanasiri S., Fluid Phase Equilibria., 150(1998) 277.
- [32] A. Haghtalab., J. H. Vera, AIChE J., 1988, 34, 803.
- [33] Haghtalab, A., Vera, J. H., AIChE J., 1989, 35, 1052.
- [34] A. Haghtalab., J. H. Vera, J. H. AIChE J., 1991, 37, 147.
- [35] A. Haghtalab., J. H. Vera., J. Chem. Eng. Data, 1991a. ,36, 332.
- [36] Haghtalab A., Vera H. J., Sol.Chem., 1991b., 20, 479,
- [37] Panayiotou, C., and J., H. Vera, Fluid Phase Equilibria. 1980, 5, 55.
- [38] Meissner H. P., Tester J. W., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1972, 11, 128.
- [39] Meissner H. P., Kusik C. L., AIChE J. 1972, 18, 294.
- [40] Bromley L.A., AIChE J. 1973, 19, 313.
- [41] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi., Fluid Phase Equilibria., 2000, 173, 161.
- [42] Wilson, G. M. Vapor- Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. J. Am. Chem. Soc., 1964, 86, 127
- [43] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi., Fluid Phase Equilibria., 2000, 173, 161-175.
- [44] Xin Xu and Eugenia A. Macedo., Ind. Eng. Chem. Res., 2003, 42, 5702.
- [45] Pitzer, K. S., Electrolytes., J. Am. Chem. Soc., 1980a, 102, 2902.
- [46] Christensen, C., B. Sander, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, Fluid Phase Equilibria, 1983, 13, 297.
- [47] BO. Sander, Aage Fredenslund and Peter Rasmussen., Chem. Eng. Sci., 1986, 41, 5, 1171.

- [48] Cardoso, M. J. E. DeM., O'Connell, J. P. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions, *Fluid Phase Equilibria.*, 1987, 33, 315.
- [49] Macedo, E. A., Skovborg, P., Rasmussen, P., Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent Water Mixtures., *Chem. Eng. Sci.*, 1990, 45, 875.
- [50] Kikic I., Fermeglia M., Rasmussen P., UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems, *Chem. Eng. Sci.*, 1991, 46, 2775.
- [51] Jurgen Gmehling, Peter Rasmussen, Aage Fredenslund., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, 1982, 21, 118.
- [52] Wertheim, M. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *J. Stat. Phys.*, 1984, 35, 35.
- [53] Wertheim, M. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *J. Stat. Phys.* 1986, 42, 459.
- [54] Elliott, J. R.; Vahid, A. Transferable intermolecular potentials for carboxylic acids and their phase behavior., *AIChE J.*, 2010, 56, 485.
- [55] Derawi, S. O., Zeuthen, J., Michelsen, M. L., Stenby, E. H., Kontogeorgis, G. M. Extension of the CPA equation of state to organic acids. *Fluid Phase Equilib.*, 2004, 225, 107.
- [56] Kontogeorgis, G. M., Voutsas, E., Yakoumis, I., Tassios, D. P., An equation of state for associating fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35, 4310.
- [57] Breil, M. P.; Kontogeorgis, G. M.; Behrens, P. K.; Michelsen, M. L. Modeling of the Thermodynamics of the Acetic Acid-Water Mixture Using the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 5795.
- [58] Fu, Y. H.; Sandler, S. I., A simplified SAFT equation of state for associating compounds and mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 1897.
- [59] Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules extension to fluid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 1994.
- [60] Fnaena, K. Mejbri, A. Bellagi, une nouvelle corrélation pour la pression de saturation des substances pures, *Journal de la Société Chimique de Tunisie* 6 (1), 2004, 125-137.
- [61] O. Chouaieb, J. Ghazouani, A. Bellagi, Simple correlations for saturated liquid and vapor densities of pure fluids, *Thermochimica Acta* , 2004 ,424 (1), 43-51.

- [62] J. Ghazouani, O. Chouaieb, A. Bellagi, Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide, *Thermochimica Acta* 432 (1), 2005, 10-19.
- [63] K. Mejbri, A. Bellagi, Corresponding states correlation for the saturated vapor pressure of pure fluids, *Thermochimica Acta*, 436 (1), 2005, 140-149.
- [64] K. Mejbri, A. Bellagi, Modelling of the thermodynamic properties of the water–ammonia mixture by three different approaches, *International Journal of Refrigeration*, 29 (2), 2006, 211-218.
- [65] Gross, J.; Sadowski, G., Application of the perturbed-chain SAFT equation of state to associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 5510, 41.
- [66] Gross, J.; Sadowski, G.; Perturbed-Chain, SAFT An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1244.
- [67] Wolbach, J. P.; Sandler, S. I. Thermodynamics of hydrogen bonding from molecular orbital theory: 1. Water. *AIChE J.* 1997, 43, 1589.
- [68] Hayden; J. G., O'Connell; J. P., Generalized method for predict in second virial coefficients, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1975, 14, 209.
- [69] Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M., Newreference equation of state for associating liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1709.
- [70] L. V. Kantorovich. *Mathematical Methods of Organizing and Planning Production.* Management Science, vol. 6, no. 4, pages 366-422, 1960.
- [71] G. Dantzig. *Linear programming and extensions.* Princeton University Press, 1963.
- [72] J. F. Bonnans, J. Ch. Gilbert, C. Lemaréchal, C. Sagastizábal. *Numerical Optimization-Theoretical and Numerical Aspects*, 2006.
- [73] A. Merzougui, *Experimentation, simulation et optimisation des équilibres de phases*, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, 2013.
- [74] J. Dréo, A. Petrowski, E. Taillard & P Siarry. *Metaheuristics for hard optimization Methods and case studies.* Springer, 2006.
- [75] S. Bouri., *Optimisation de la production et de la structure d'énergie électrique par les colonies de fourmis*, thèse de doctorat, université Jilali Liabès, 2007.
- [76] V. GARDEUX. *Conception d'heuristiques d'optimisation pour les problèmes de grande dimension. Application à l'analyse de données de puces à ADN.* Thèse de doctorat, Université de Paris, 2011.
- [77] Ilhem BOUSSAID., *Perfectionnement de métaheuristiques pour l'optimisation continue.* Thèse de doctorat. Université PARIS-EST CRÉTEIL, 2013.
- [78] *Algorithmes Génétiques et polymorphisme - Manuel Cleber*

- [79] A.E. Eiben and J.E. Smith. Introduction to Evolutionary Computing. Springer Verlag, 2003.
- [80] Th. Back, D.B. Fogel and Z. Michalewicz. "Handbook of Evolutionary Computation", Oxford University Press, 1997.
- [81] É. Goubault., Cours sur les Algorithmes Évolutionnaires et Problèmes Inverses, Ecole Polytechnique, ParisTech.
- [82] Avila, S. L. Optimisation multiobjectif et analyse de sensibilité appliquées à la conception de dispositifs. Thèse Doctorat Ecole Centrale de Lyon, 2006.
- [83] Goldberg, D.E. Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning. Addison-Wesley, 1989.
- [84] Radet Francois-Gérard Souquet Amédée. Algorithmes genetiques. TE de fin d'année
Tutorat de Mr Philippe Audebaud (2004).
- [85] O. Hadji, Contribution en développement de méthodes d'optimisation stochastiques. Application à la conception des dispositifs électrotechniques. Thèse de doctorat, Université de Lille, 2003.
- [86] K. Manish Singh, Tamal Banerjee and A. Khanna, Genetic Algorithm to estimate interaction parameters of multicomponent systems for Liquid –Liquid equilibria, Computers and Chemical Engineering, 39 (2005) 1712-1719.
- [87] A. Merzougui, A. Hasseine, A. Kabouche, M. Korichi, Fluid Phase Equilibria, 309 (2011) 161–167.
- [88] S. Ahmed et al, Interaction parameters using GA for multi component aromatic Extraction with sulfolane, Fluid phase equilibria, 220 (2004) 189-198.
- [89] C.R. Houck, J.A. Joines, M.G. Kay, A genetic algorithm for function optimization : A Matlab implementation, Technical Report NCSU-IE-TR-95-09, North Carolina State University, Raleigh, NC, 1995.

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. INTRODUCTION :

Ce chapitre présente les produits chimiques et les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les systèmes ternaires (Eau/Glycérol/1-Butanol) et (Eau / (Méthanol, Ethanol ou Propanol) / Méthyléthylcétone (MEK)).

III.2. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES :

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la densité, et l'indice de réfraction sont montrés dans les tableaux ci-dessous.

III.2.1. Système (Eau / Glycérol / 1-Butanol) :

Les réactifs organiques glycérol et 1-butanol ont été fournis par Merck. La pureté de ces produits chimiques a été mesurée par le réfractomètre Abbe et s'est avérée aller de 99,2 à 99,8%. Les indices de réfraction mesurés (n_D) des composants purs utilisés, sont donnés dans le tableau (III.1) avec les valeurs rapportées dans la littérature [1,2], qui sont utilisées à des fins de comparaison.

Le glycérol est un composé polyvalent qui a une variété d'applications industrielles en raison de ses propriétés physicochimiques dans l'industrie des aliments et des boissons. Ce produit chimique sert d'humectant et il peut être utilisé comme édulcorant dans les boissons ou solvant pour le colorant alimentaire, est comme un humidifiant important agent pour les produits de boulangerie et peut également être ajouté au glaçage et aux confiseurs pour empêcher la cristallisation du sucre et aux liqueurs comme agent épaississant. Il s'agit d'un additif alimentaire portant le numéro E422 [3,4].

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système
(Eau / Glycérol / 1-Butanol)

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mol)	Densité d ²⁰	Indice de réfraction n _D ^{293,298,303}		
Eau (H ₂ O)	-	18.0153	1.000	1.3333	1.3323	1.3320
Glycérol C ₃ H ₈ O ₃	99.99	92.0938	1.260	1.4732	1.4728	1.4708
1-Butanol C ₄ H ₁₀ O	99.98	74.1200	0.809	1.3994	1.3972	1.3951

III.2.2. Systèmes (Eau / (Méthanol, Ethanol ou Propanol) / Méthyléthylcétone (MEK))

Les réactifs organiques (méthanol, éthanol et 1-propanol) et méthyléthylcétone (MEK) ont été fournis par Merck. La pureté de ces produits chimiques a été mesurée par le réfractomètre Abbe et s'est avérée aller de 99,2 à 99,8%. Les indices de réfraction mesurés (n_D) des composants purs utilisés, sont donnés dans les tableaux (III.2 , III.3 et III.4) avec les valeurs rapportées dans la littérature, qui sont utilisées à des fins de comparaison [5,6].

Les alcools à chaîne courte tels que le méthanol, l'éthanol et le 1-propanol sont appliqués comme solvants, co-solvants ou co-surfactants et, entre autres, ils peuvent modifier les propriétés volumétriques et de surface des surfactants [7,8].

En outre, ces alcools sont des composés polyvalents avec une variété d'applications industrielles en raison de ses propriétés physicochimiques.

Tableau III.2. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système (Eau / Méthanol / Méthyléthylcétone (MEK))

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mol)	Densité d^{20}	Indice de réfraction $n_D^{293,298,303}$
Eau (H ₂ O)	-	18.0153	1.000	1.3333 1.3323 1.3320
Méthanol (CH ₄ O)	99,98	32.0400	0.791	1.3290 1.3265 1.3250
MEK (C ₄ H ₈ O)	99,50	72.1100	0.805	1.3788 1.3769 1.3670

Tableau III.3. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système (Eau / Ethanol / Méthyléthylcétone (MEK))

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mol)	Densité d^{20}	Indice de réfraction $n_D^{293,298,303}$
Eau (H ₂ O)	-	18.0153	1.000	1.3333 1.3323 1.3320
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	99.50	46.0700	0.789	1.3611 1.3594 1.3572
MEK (C ₄ H ₈ O)	99.50	72.1100	0.805	1.3788 1.3769 1.3670

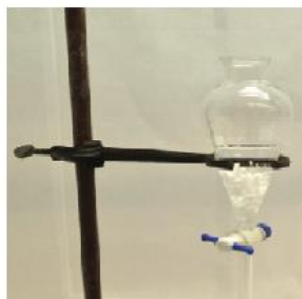
Tableau III.4. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés du système (Eau / Propanol / Méthyléthylcétone (MEK))

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mol)	Densité d^{20}	Indice de réfraction $n_D^{293,298,303}$
Eau (H ₂ O)	-	18.0153	1.000	1.3333 1.3323 1.3320
Propanol (C ₃ H ₈ O)	99.50	60.1000	0.784	1.3850 1.3836 1.3765
MEK (C ₄ H ₈ O)	99.50	72.1100	0.805	1.3788 1.3769 1.3670

III.3. MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

III.3.1. Matériels :

- Balance analytique Sartorius (modèle NahitaYP402N) avec une précision $\pm 0,001$ g
- Agitateur (Nahita Modèle690)
- Burette (Nahita) de 50ml
- Réfractomètre (modèle 2WAJ)
- Ampoule à décanté (Nahita) de 100ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique.



Ampoule à décanté



Réfractomètre



Agitateur magnétique

Figure III.1 : Matériels utilisés

III.3.2. Mode opératoire :

III.3.2.1. Détermination des données d'équilibre :

Les données de la courbe binodale et des lignes de liaison ont été déterminées en utilisant la méthode du point de trouble (cloud point) à $T = (293,15 ; 298,15 \text{ et } 303,15 \text{ K})$ [9,10].

Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et sont utilisées comme courbes d'étalonnage.

Les droites d'équilibre ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite par Briggs et Comings [11].

III.3.2.2. Construction des courbes de solubilité (binodales) :

Les mesures ont été effectuées à l'équilibre dans une cellule de verre thermostatée, équipée d'un agitateur magnétique. La température de la cellule a été mesurée avec un thermomètre à mercure en verre avec une incertitude estimée de $\pm 0,1$ K. Un mélange homogène et transparent de (soluté + eau) de composition connue a été préparé dans une cellule en verre à température constante. Le mélange a été réalisé en masse en utilisant une balance analytique.

Ensuite, le solvant (1-butanol ou MEK) a été progressivement ajouté au mélange à l'aide d'une burette. Le point de trouble a été déterminé en observant la transition d'un mélange homogène à un mélange hétérogène comme indiqué par la turbidité du mélange. Cette approche a été utilisée pour obtenir le côté riche en eau des courbes.

Par contre, les données expérimentales pour le côté riche en solvant des courbes ont été déterminées en titrant le mélange homogène de (soluté + solvant) ou (Alcool + MEK) avec de l'eau, jusqu'à obtention de la turbidité du mélange. Les déterminations de la composition étaient précises à $\pm 0,0015$ fraction massique en utilisant cette procédure.

III.3.2.3. Construction des droites d'équilibre (tie-lines) :

Les droites d'équilibre pour les résultats expérimentaux ont été déterminées en utilisant une cellule en verre thermostatée d'un volume de 200 cm^3 . Une variété de mélanges à l'intérieur de l'écart hétérogène a été préparée pour le mélange ternaire (Soluté + solvant + eau) aux températures testées. La cellule a été remplie de chacun de ces mélanges et agitée vigoureusement pendant 3 h. Après l'arrêt de l'agitation, le contenu a été immédiatement introduit dans une ampoule à décanter (pour réaliser la séparation des phases). Après une séparation complète des phases (extrait *E* et raffinat *R*), une quantité appropriée de chaque phase a été retirée pour l'analyse.

Des échantillons des deux phases ont été collectés et les valeurs des lignes de liaison ont été calculées en mesurant l'indice de réfraction. Des courbes d'étalonnage appropriées ont été utilisées pour ces quantifications.

$$w_i = m_i / \Sigma m_i \quad (\text{III.1})$$

$$x_i = m_i / (M_i \cdot \Sigma n_i) \quad (\text{III.2})$$

w_i : La fraction massique du constituant (i)

m_i : La masse initiale en (g) du constituant (i)

Σm_i : La masse totale en (g) du nouveau mélange (après titrage)

x_i : La fraction molaire du constituant (i)

n_i : nombre de mole du constituant (i)

III.4. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE :

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. Tout d'abord les concentrations du soluté à l'équilibre sont calculées par l'équation bilan :

$$C_{in} V_{in} = C_{aq} V_{aq} + C_{org} V_{org} \quad (\text{III.3})$$

Où :

C_{in} : Concentration initiale en soluté (mol.L^{-1})

V_{in} : Volume de la phase aqueuse initiale (L)

C_{aq} : Concentration en soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre (mol.L^{-1})

V_{aq} : Volume de la phase aqueuse à l'équilibre (L)

C_{org} : Concentration en soluté dans la phase organique à l'équilibre (mol.L^{-1})

V_{org} : Volume de la phase organique à l'équilibre (L)

On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution, la sélectivité, le facteur de séparation et la pureté [12].

III.4.1. Coefficient de distribution :

Le coefficient de distribution (D) se définit comme un paramètre expérimental. Il exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires) d'un soluté entre les deux phases lorsque l'équilibre est réalisé à une température donnée.

Il est donné par la relation :

$$D_i = \frac{C_{i\ org}}{C_{i\ aq}} = \frac{(m_i - m_f).V_{org}}{m_f.V_{aq}} = \frac{x_{i\ org}}{x_{i\ aq}} = \frac{X}{Y} \quad (\text{III.4})$$

Où :

C_i : La concentration de l'espèce (i).

m_i et m_f : masses initiale et finale de l'espèce (i) dans la phase aqueuse.

V_{aq} et V_{org} : volumes de la phase aqueuse et organique respectivement.

x_i^{aq} et x_i^{org} : fractions molaires de l'espèce (i) dans la phase aqueuse et organique respectivement.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, et composition du solvant.

Pour chaque valeur de D_i , on peut calculer Y connaissant X , et réciproquement. La courbe $Y = f(X)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage).

Il est possible également de définir un coefficient de partage du diluant entre les deux phases :

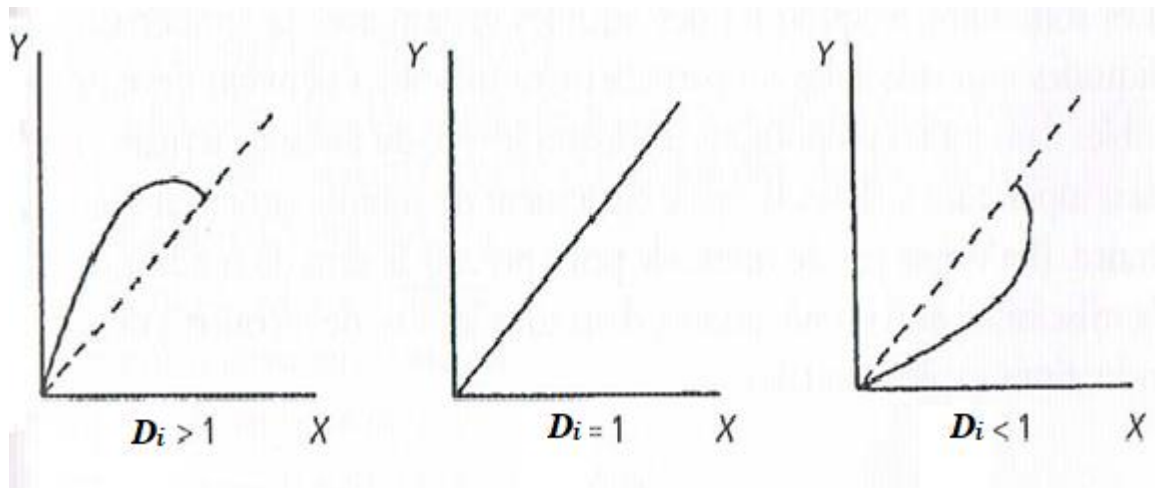


Figure III.2 : Courbes de distribution ou de partage

III.4.2. Facteur de séparation

Le facteur de séparation (α_{ij}) de deux éléments est défini par le rapport des coefficients de distribution établis dans les mêmes conditions [13] :

$$\alpha_{ij} = D_i / D_j \quad (\text{III.5})$$

III.4.3. Sélectivité :

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant. Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_i et x_i par les concentrations des phases sans solvant Y_i et X_i , ces concentrations sont exprimées comme suit:

$$Y_i = (y_i / y_j) + y_i \quad \text{et} \quad X_i = (x_i / x_j) + x_i \quad (\text{III.6})$$

Plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de distribution du soluté et de diluant.

$$S = \frac{D_i}{D_j} = \frac{Y_i / X_i}{Y_j / X_j} \quad (\text{III.7})$$

- Le solvant est sélectif pour le constituant i (l'extrait s'enrichit en soluté) si :
 $Y_i X_i > Y_j X_j$; donc $S > 1$.
- Le solvant est sélectif pour le constituant j (le raffinat s'enrichit en soluté) si :
 $Y_i X_i < Y_j X_j$; donc $S < 1$.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [14].

III.5. Références bibliographiques citées dans le chapitre III

- [1] M. Katz et al, Viscosities, Densities, and Refractive Indices of Binary Liquid Mixtures, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 2606–2609.
- [2] F. Koohyar et al, *Journal of Chemistry*, 2013 (2013) 1–10.
- [3] K.V. Peinemann, S.P.Nunes, L.Giorno, *Membranes for Food Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2010.
- [4] C. Cordella, Le glycérol un alcool pas comme les autres, *Biofutur? N°241* (2004) 15-17
- [5] A. Merzougui, A. Housseine, and D. Laiadi, Application of the harmony search algorithm to calculate the interaction parameters in liquid–liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilibria*, 324 (2012) 94-101.
- [6] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, and K. Bahrpaima, Measurement and prediction of tie-line data for mixtures of (water+1-propanol+diisopropyl ether) : LLE diagrams as a function of temperature, *Fluid Phase Equilibria*, 277 (2009) 126-130.
- [7] A. Chodzińska, A. Zdziennicka, and B. Jańczuk, Volumetric and Surface Properties of Short Chain Alcohols in Aqueous Solution–Air Systems at 293 K, *Journal of Solution Chemistry*, 41 (2012) 2226-2245.
- [8] R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle, and P. Lianos, Effect of alcohol on the properties of micellar systems: I. Critical micellization concentration, micelle molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 80(1981) 208-223.
- [9] J. J.Otero, J. F.Comesaña, J. M.Correa, A.Correa, Liquid–LiquidEquilibria of the System Water + 2-Propanol + 2,2,4-Trimethylpentane at 25°C, *J. Chem. Eng. Data* 45,898-901,2000.
- [10] Letcher T. M., Sizwana P. M., Liquid-liquid Equilibria for mixtures of alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25 °C., *Fluid Phase Equilibria*, 74 (1992) 203-217.
- [11] Briggs, S. W, Comings, E. W. Tie-line correlations and plait point determination. *Ind. Eng. Chem.*, 35 (1943) 411-415.
- [12] Raynie D.E., *Extraction*, *Encyclopedia of separation Science*, Academic Press (A Hartcourt Science and Technology Company)., vol.1 (2000) P 118-128.

- [13] I. Katsutoshi, B. Yashinari, Y. Kazuharu, Solvent extraction equilibrium of zinc with acidic organophosphorus compounds from aqueous solutions, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 6(3), (1988) 381- 392.
- [14] W. J. Lin, J.D. Seader, T.L. Wayburn, *Aiche J.*, 33 (1987) 886–897.

Chapitre IV

ETUDE EXPÉRIMENTALE

DU SYSTÈME

CONTENANT DE

GLYCÉROL

Chapitre IV

ETUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME CONTENANT DE GLYCÉROL

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus (expérimentales et de la simulation). Ce chapitre est subdivisé en deux parties, la première partie est consacré aux résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau+Glycérol+1-Butanol).

La deuxième partie est consacrée à la simulation et l'optimisation de l'équilibre thermodynamique des phases liquides de différents types des mélanges étudié. Afin d'estimer les paramètres d'interaction binaires des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC, un code de calcul a été développé sous MATLAB, permettant la résolution de l'équation Rachford–Rice (Méthode Flash) par la méthode Newton-Raphson, couplée à un solveur d'optimisation.

IV.2. Résultats expérimentaux :

IV.2.1. Étude de l'équilibre liquide-liquide du système binaire Eau(1) +

1-Butanol(2) :

Les résultats expérimentaux de la solubilité entre l'eau et le 1-butanol obtenus, à différentes températures sont montrés dans la Figure (VI.1). Cette Figure représente une comparaison entre les résultats obtenus dans ce travail pour ce système binaire et ceux rapportés dans la littérature [1-2].

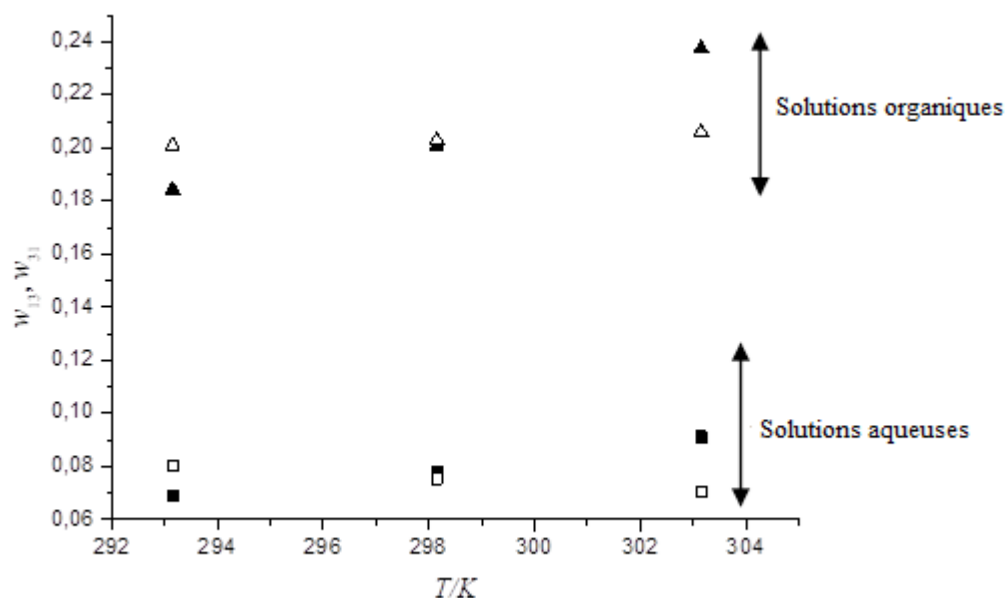


Figure IV.1: Comparaison des fractions massiques du 1-butanol en solution aqueuse (w_{31}) et de l'eau dans une solution de 1-butanol (w_{13}); avec les données de littérature correspondantes ^[1,2].

En générale, une excellente concordance peut être constatée entre les deux ensembles de valeurs, ce qui confirme la fiabilité de la procédure expérimentale utilisée dans ce travail ainsi que la bonne précision des résultats obtenus.

IV.2.2. Étude de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire Eau(1) + Glycérol(2) +1-Butanol(3) :

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (Eau(1) + glycérol(2) + 1-butanol (3)) à 293,15 ; 298.15 et 303.15 K.

IV.2.2.1. Courbe de miscibilité :

Les compositions d'équilibre sur la courbe de saturation du système Eau (1) + Glycérol (2) + 1-Butanol (3) aux températures testées sont reportées dans le Tableau (IV.1) et la Figure (IV.2) où w_i désigne la fraction massique du $i^{\text{ème}}$ composant.

Tableau IV.1. Données expérimentales de la courbe binodale en fraction massique pour le système eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm

T, K	w_1	w_2	w_3	n_D
293.15	0.9111	0.0319	0.0570	1.3350
	0.8569	0.0926	0.0505	1.3396
	0.8033	0.1477	0.0490	1.3427
	0.7369	0.2137	0.0494	1.3472
	0.6634	0.2797	0.0569	1.3490
	0.5954	0.3295	0.0751	1.3544
	0.4813	0.3623	0.1564	1.3550
	0.3491	0.3597	0.2912	1.3615
	0.2756	0.3019	0.4225	1.3649
	0.2469	0.2495	0.5036	1.3680
	0.2421	0.1971	0.5608	1.3690
	0.2215	0.1477	0.6308	1.3732
	0.2039	0.0926	0.7035	1.3780
	0.1904	0.0432	0.7664	1.3871
0.1850	0.0017	0.8133	1.3890	
298.15	0.9220	0.0000	0.0780	1,3350
	0.8338	0.0910	0.0752	1,3430
	0.7445	0.1797	0.0758	1,3470
	0.6587	0.2522	0.0891	1,3580

	0.5269	0.3224	0.1507	1,3670
	0.3970	0.3171	0.2859	1,3830
	0.3120	0.2937	0.3943	1,3420
	0.2820	0.2550	0.4630	1,3523
	0.2402	0.1406	0.6192	1,3640
	0.1993	0.0290	0.7717	1,3730
	0.2010	0.0000	0.7990	1,3760
	0.8846	0.0183	0.0971	1.3315
	0.8423	0.0651	0.0926	1.3350
	0.7960	0.1145	0.0895	1.3412
	0.7424	0.1643	0.0933	1.3516
	0.6756	0.2220	0.1024	1.3633
	0.5934	0.2715	0.1351	1.3683
	0.4590	0.2880	0.2530	1.3693
	0.3215	0.2578	0.4207	1.3696
303.15	0.3000	0.2054	0.4946	1.3712
	0.2777	0.1450	0.5773	1.3762
	0.2620	0.0953	0.6427	1.3815
	0.2528	0.0568	0.6904	1.3908
	0.2398	0.0157	0.7445	1.3315

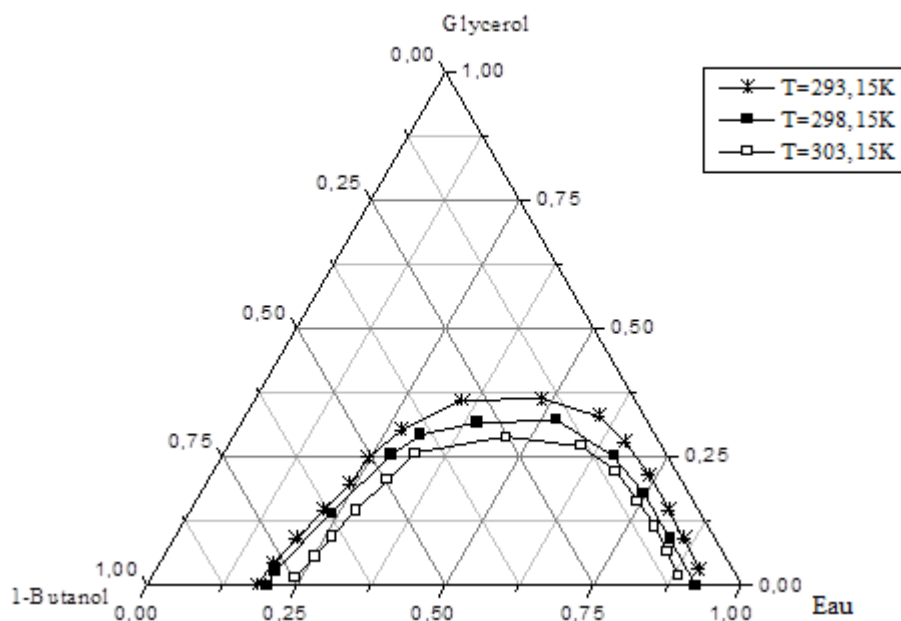


Figure IV.2 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité) du système : eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm

D'après la figure (IV.2), la diminution de la température a engendré l'abaissement des solubilités mutuelles de l'eau et de 1-butanol d'où l'augmentation de zone hétérogène à deux phases. Ceci est devenu encore plus important dans le cas où la température est égale à 293.15K. De plus, les différents diagrammes d'équilibre liquide-liquide étudiés sont de « type I » d'après la classification de Trayble [2], c'est-à-dire qu'ils présentent un système binaire avec une lacune de miscibilité.

IV.2.2.2. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont présentés dans le tableau (IV.2) et illustrent dans la figure (IV.3).

Tableau IV.2. Les droites d'équilibres expérimentales en termes de fraction massique pour l'eau du système (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm.

T, K	Phase riche en eau			phase riche en 1-Butanol		
	w_{11}	w_{21}	n_D	w_{13}	w_{23}	n_D
293.15	0.8792	0.0624	1.3389	0.1911	0.0319	1.3868
	0.8327	0.1175	1.3425	0.1984	0.0651	1.3756
	0.7906	0,1586	1.3498	0.2072	0.0953	1.3705
	0.7328	0.2220	1.3575	0.2151	0.1367	1.3646
	0.6553	0.2907	1.3682	0.2450	0.2247	1.3505
	0.5810	0.3348	1.3852	0.2575	0.2854	1.3458
298.15	0.872	0.044	1.3383	0.207	0.013	1.3742
	0.795	0.122	1.3452	0.226	0.068	1.3700
	0.757	0.158	1.3486	0.223	0.114	1.3678
	0.696	0.213	1.3540	0.253	0.153	1.3627
	0.636	0.257	1.3594	0.280	0.208	1.3556
	0.580	0.288	1.3644	0.279	0.223	1.3540
303.15	0.8497	0.0595	1.3309	0.2475	0.0100	1.3818
	0.7932	0.1202	1.3405	0.2509	0.0319	1.3706
	0.7374	0.1696	1.3418	0.2579	0.0512	1.3685
	0.6702	0.2276	1.3525	0.2545	0.0817	1.3616
	0.6185	0.2552	1.3602	0.2704	0.1119	1.3465
	0.5612	0.2744	1.3802	0.2825	0.1450	1.3418

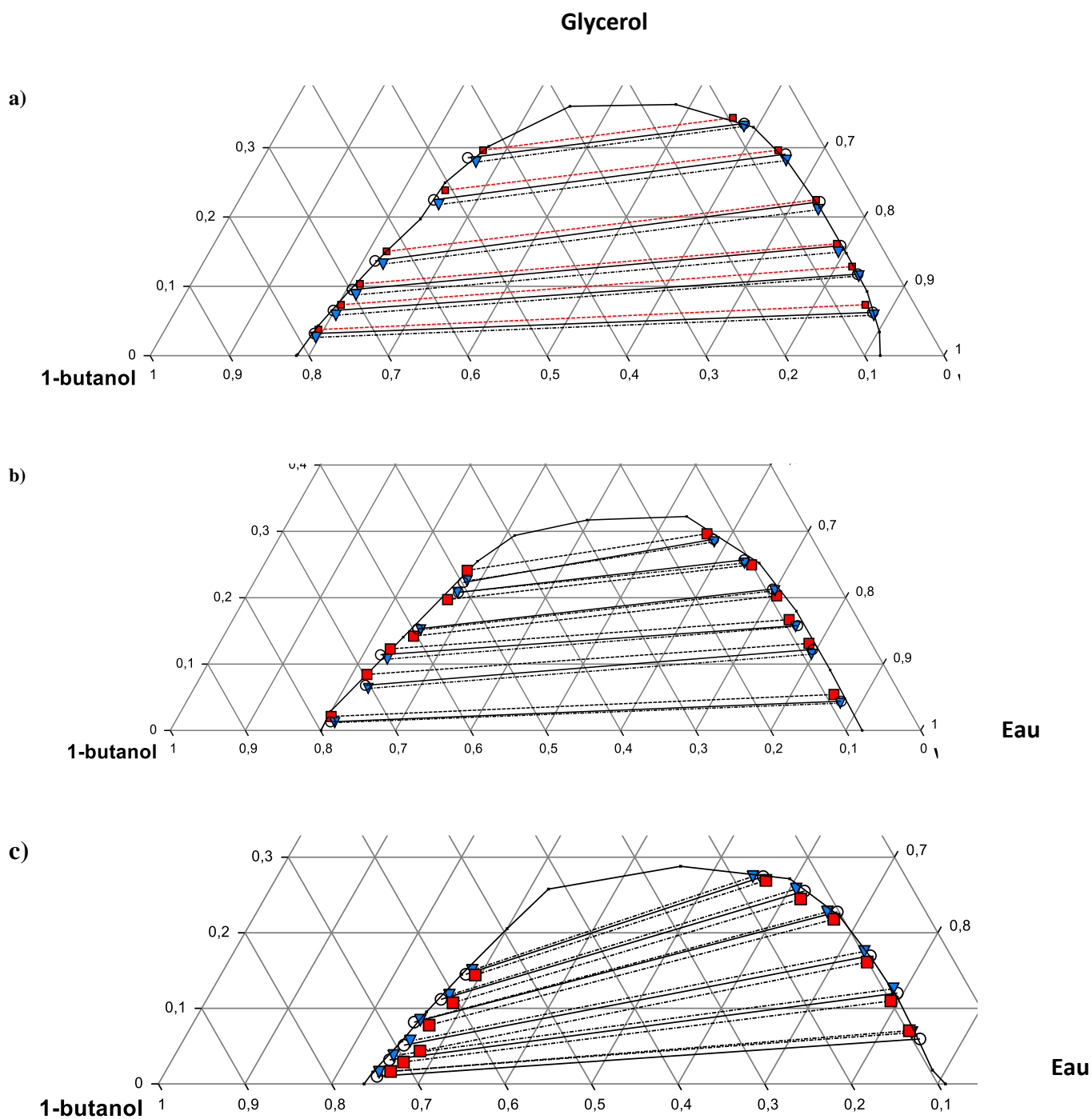


Figure IV.3 : Les droites d'équilibres des systèmes ternaires {Eau + Glycerol + 1-butanol} à $T = 293.15\text{K}$ (a), $T = 298.15\text{K}$ (b) et $T = 303.15\text{K}$ (c), ((\circ —)) valeurs expérimentales, (∇ ---) Modèle NRTL et (\blacksquare ---), modèle UNIQUAC et (—) courbe de saturation.

IV.2.2.3. Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide :

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. On définit alors les différents paramètres : le coefficient de distribution (D) et la sélectivité (S).

IV.2.2.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage :

Le coefficient de distribution ou de partage (D) représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre.

Le coefficient de distribution D_i ($i=1,2$ pour le diluant et le soluté, respectivement) est défini par [2-6]:

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}} \quad (\text{IV.1})$$

Où : w_{13} , w_{23} , w_{11} et w_{21} , sont les fractions molaires des diluants et soluté dans la phase extrait et raffinat respectivement et qui sont déterminées à partir de l'analyse des phases (voir la partie expérimentale).

IV.2.2.3.2. Facteur de Sélectivité(S) :

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant.

Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation S qui est donné par [2-6] :

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(w_{23}/w_{21})}{(w_{13}/w_{11})} \quad (\text{IV.2})$$

Le tableau (IV.3) donne les valeurs expérimentales du coefficient de distribution D_i et la sélectivité S du système :eau(1) + glycérol(2) + 1-butanol(3).

Les coefficients de distribution (D_i) et les facteurs de sélectivité (S) pour le système ternaire sont donnés dans le Tableau (IV.3) et présentés dans les Figures (VI.4 et VI.5). L'efficacité de l'extraction du glycérol par le 1-butanol a été analysée en utilisant son facteur de séparation (S), qui est une indication de la capacité de 1-butanol pour séparer le glycérol de l'eau. Le tableau (IV.3) montre que les facteurs de séparation étaient supérieurs à un ($S > 1$) à 293,15 et 298,15K. Ces résultats ont confirmé que l'extraction du glycérol de l'eau par le 1-butanol est possible dans cette plage de températures.

Comme le montre le tableau (IV.3), un effet de température notable sur le facteur de séparation peut être observé. En conséquence, pour ce système ternaire, le facteur de séparation augmente dans l'ordre de la température diminue. Par conséquent, il est préférable d'effectuer le processus de séparation à une température inférieure.

Tableau IV.3. Coefficients de distribution expérimentaux de l'eau (D_1) et du glycérol (D_2) et le facteur de sélectivité (S) utilisant le 1-butanol comme agent d'extraction dans le système ternaire eau + glycérol + 1-butanol.

<i>Température, K</i>	D_1	D_2	S
293.15	0.2174	0.5112	2.3520
	0.2383	0.5540	2.3254
	0.2621	0.6009	2.2928
	0.2935	0.6158	2.0978
	0.3739	0.7730	2.0674
	0.4432	0.8524	1.9234
298.15	0.2374	0.2955	1.2446
	0.2843	0.5574	1.9607
	0.2946	0.7215	2.4493
	0.3635	0.7183	1.9761
	0.4403	0.8093	1.8384
	0.4810	0.7743	1.6097
303.15	0.2913	0.1681	0.5770
	0.3163	0.2654	0.8390
	0.3497	0.3019	0.8632
	0.3797	0.3590	0.9453
	0.4372	0.4385	1.0030
	0.5034	0.5284	1.0497

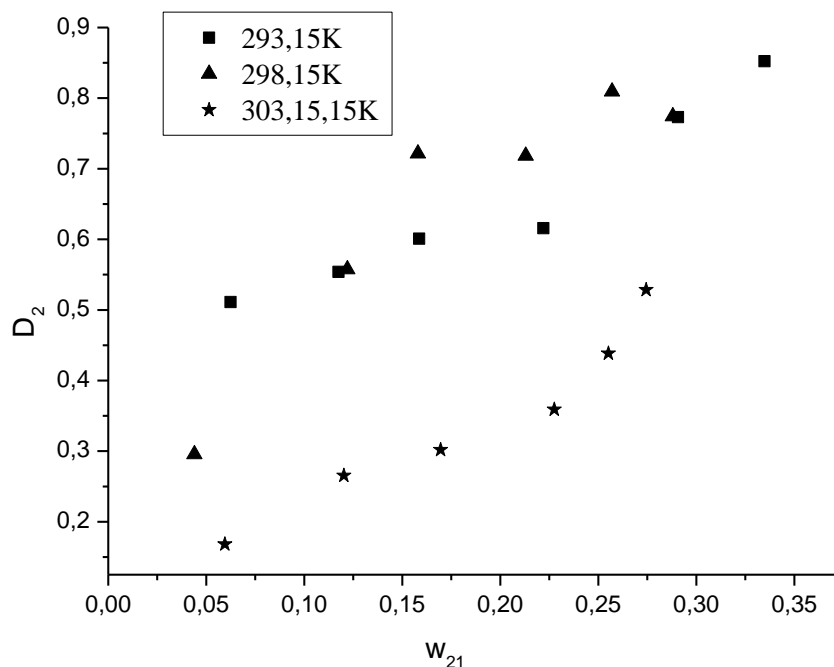


Figure IV.4 : Evolution des coefficients de distribution en fonction de la fraction molaire en glycérol dans la phase aqueuse du système ternaire {eau + glycérol + 1-butanol}, à 293.15, 298.15 et 303.15K.

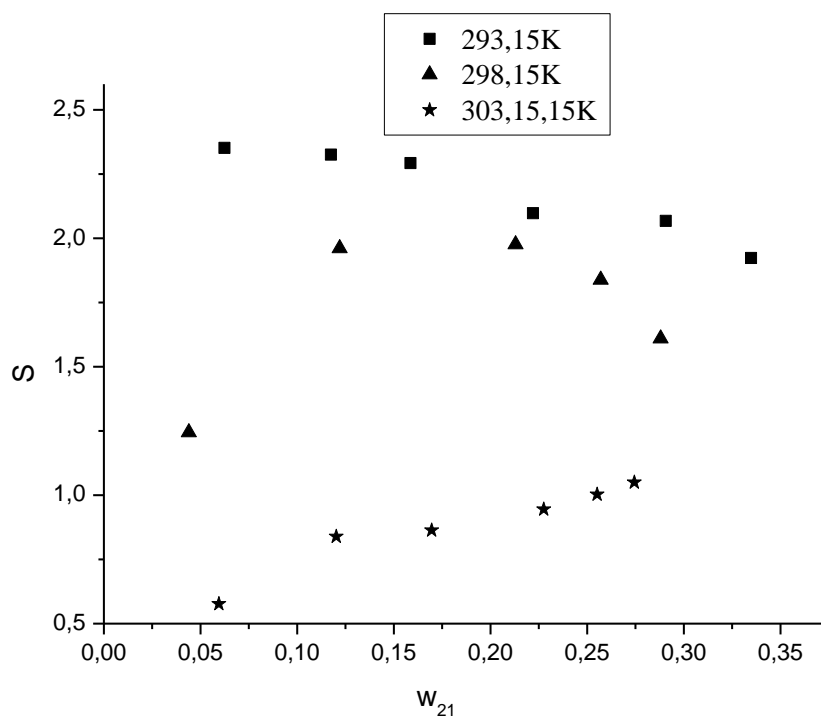


Figure IV.5 : Evolution des sélectivités en fonction de la fraction molaire en glycérol dans la phase aqueuse du système ternaire {eau + glycérol + 1-butanol}, à 293.15, 298.15 et 303,15K.

IV.2.2.3.3. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des nouvelles valeurs expérimentales des équilibres liquide-liquide sont testées en utilisant les corrélations d'Othmer-Tobias [7] et Hand [8] :

$$\ln \left[\frac{1-w_{33}}{w_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[\frac{1-w_{11}}{w_{11}} \right] \quad (\text{IV.3})$$

$$\ln \left[\frac{w_{21}}{w_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[\frac{w_{23}}{w_{33}} \right] \quad (\text{IV.4})$$

Où w_{11} et w_{21} sont les fractions massique de l'eau et de glycerol dans la phase aqueuse respectivement, tandis que w_{23} et w_{33} sont les fractions massiques de glycerol et 1-butanol dans la phase organique, respectivement. a_1, b_1, a_2 et b_2 sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand, respectivement. Les valeurs de ces paramètres de chaque modèle ainsi le facteur de régression (R^2) obtenus par régression linéaire des valeurs expérimentales (voir le Tableau (IV.4)).

Les deux modèles de corrélation sont représentés graphiquement dans les Figures (IV.6 et IV.7) pour le système étudié.

Tableau IV.4. Résultats de la cohérence des données d'équilibre liquide-liquide en utilisant les équations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire eau + glycérol + 1-butanol.

<i>T, K</i>	<i>Corrélation d'Othmer-Tobias</i>			<i>Corrélation de Hand</i>		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R²</i>	<i>a'</i>	<i>b'</i>	<i>R²</i>
293.15	0.393	0.875	0.9705	-0.1236	0.7647	0.9881
298.15	0.327	0.850	0.9823	-0.2720	0.6734	0.9898
303.15	-0.240	0.503	0.9477	0.2728	0.6798	0.9949

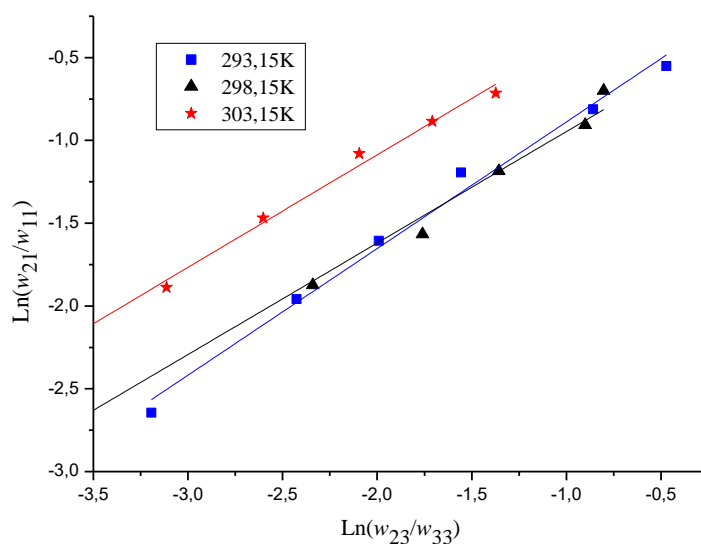


Figure IV.6 : Graphique de Hand pour les données expérimentales d'équilibre de phase de l'eau du système (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm.

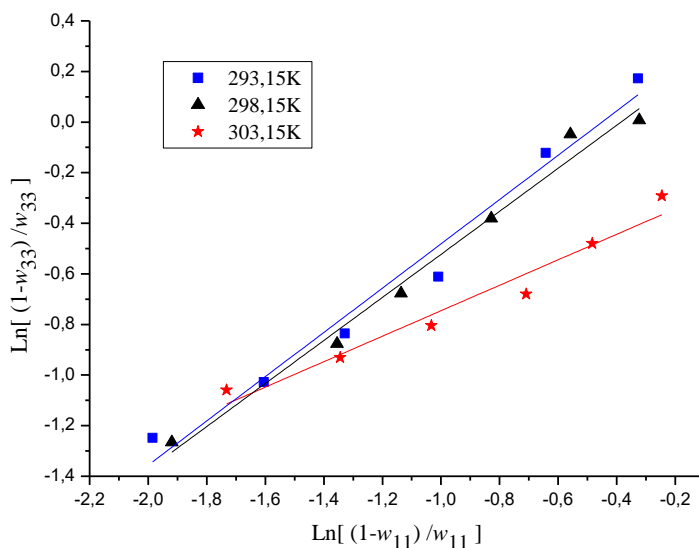


Figure IV.7 : Graphique d'Othmer-Tobias pour les données expérimentales d'équilibre de phase du système eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) à 293,15, 298,15 et 303,15 K et 1 atm.

D'après les valeurs du facteur de régression (R^2) montrés dans le Tableau (IV.4) et les figures (IV.5et IV.6), il peut être conclu que les données d'équilibre liquide-liquide obtenus sont fiable.

IV.3. Régression des données expérimentales des systèmes eau (1) + glycérol (2) + 1-butanol (3) :

IV.3. 1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL et UNIQUAC :

Dans cette partie, nous avons testé et comparé cinq solveurs d'optimisation pour la prédiction des données d'équilibre du système ternaire {eau+glycérol+1-butanol}, ainsi estimer les paramètres d'interaction de modèle thermodynamique NRTL et UNIQUAC. Les critères retenus pour classer les méthodes d'optimisation sont :

- Le nombre maximal d'itération (*Itérations*) pour atteindre l'optimum ;
- La valeur de la fonction objectif ou RMSD à l'optimum ;
- Le temps d'exécution.

Il est nécessaire de procéder à plusieurs exécutions des algorithmes car les résultats ne sont jamais les mêmes de part les procédures aléatoires utilisées. Une analyse statistique est alors faite avec une dizaine de répétitions et les meilleurs résultats sont présentés.

IV.3. 1. 1. le nombre maximal d'itération (*Itérations*)

La variation de la valeur de fonction objectif en fonction du nombre d'itérations est montrée dans la Figures (IV.8). On l'observe que les performances des cinq techniques d'optimisation augmentent avec les incréments d'itération et peuvent atteindre une grande précision dans la solution obtenue. Par exemple, la Figure (IV.8) montre que MAKHA a convergé rapidement vers la solution optimale (la valeur de la fonction objectif est faible) par rapport les autres techniques. Il convient de noter que, l'étape d'intensification pour l'algorithme de recherche d'harmonie (HSA) est nécessaire plus d'itérations pour la convergence et pour améliorer la précision des solutions finales.

D'autre part, le nombre de génération doit être choisi de façon à réaliser un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité du résultat.

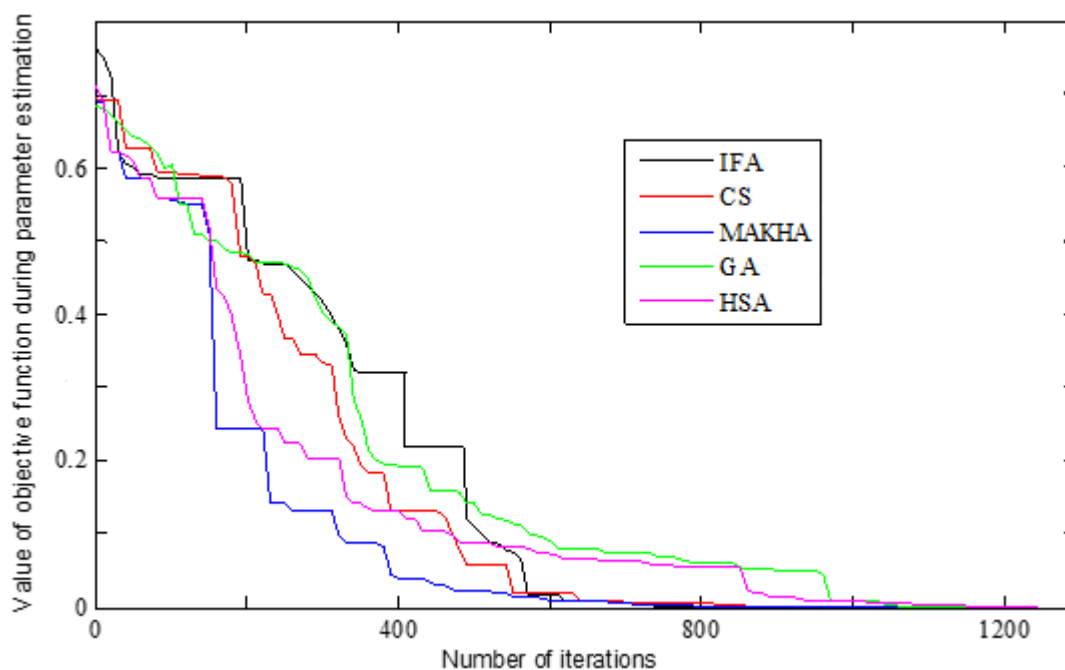


Figure IV.8 : Fonction objectif en fonction de nombre d'itérations, pour le mélange :
eau + glycerol + 1-butanol à 298K pour le modèle NRTL.

IV.3. 1. 2. La valeur de la fonction objectif ou RMSD à l'optimum :

Les valeurs de RMSD en fonction de nombre d'évaluation de la fonction objectif (NFE) pour les différents algorithmes (IFA, CS, MAKHA, GA et HSA) sont présentées dans la figure (IV.9). Ces valeurs présentent la performance de chaque solveur pour la prédiction de l'équilibre entre les phases liquides, ainsi identifier les paramètres d'interaction binaires de modèle NRTL. Il a été également constaté que les valeurs de RMSD obtenues à l'aide MAKHA et CS sont petites par rapport à celles des autres solveurs.

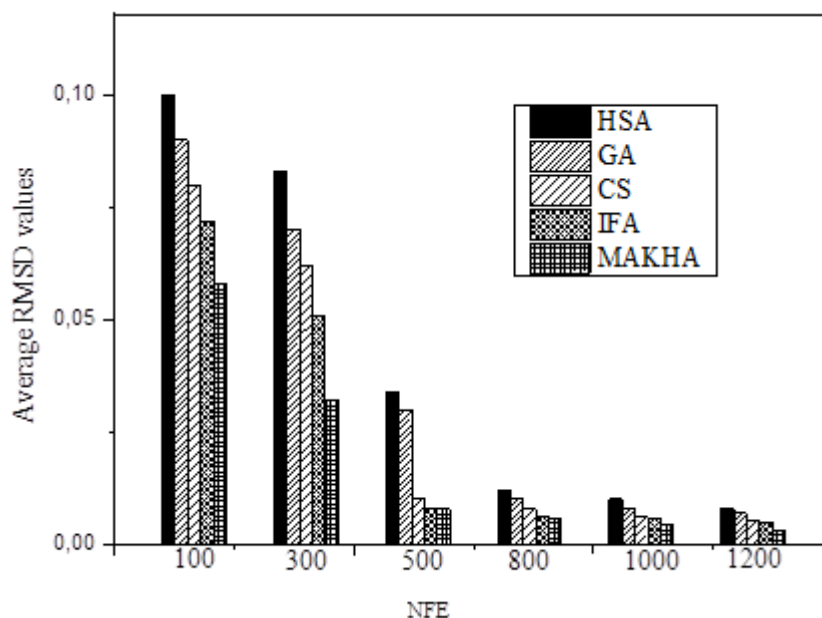


Figure IV.9 : Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (NRTL).

D'autre part, les performances des cinq algorithmes en combinaison avec deux solveurs différents (méthode Quasi-Newton et méthode Nelder–Mead) pour le problème d'identification de paramètre sont présentées dans la figure (IV.10). Cette figure montre que l'application de ces deux solveurs améliore la précision de la solution obtenue pour les algorithmes : GA, CS, HSA.

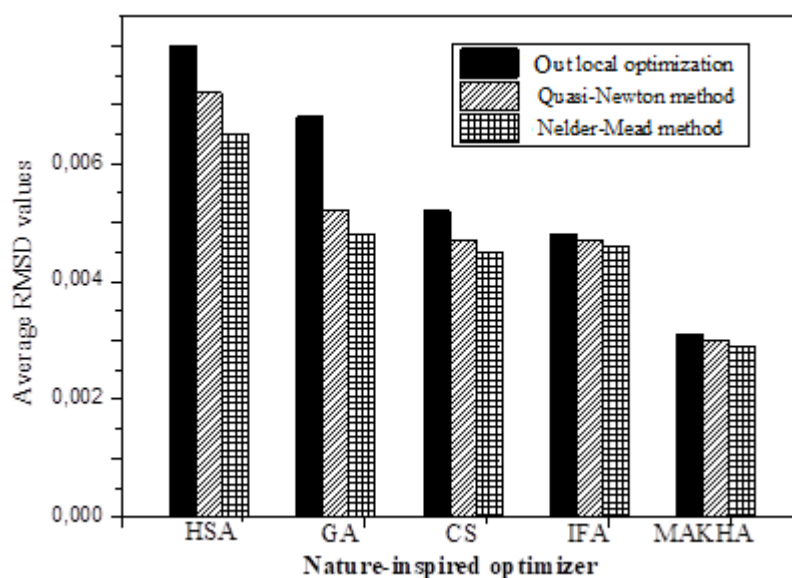


Figure IV.10 : Comparaison des valeurs de l'ARMSD pour les différents algorithmes (NRTL).

IV.3. 1. 3. Le temps d'exécution

La figure ci-dessous, montre la comparaison entre les différents solveurs en terme de temps d'exécution (*Running time*), il est évident de voir que les algorithmes : IFA, GA et MAKHA convergent vers l'optimum pour un temps d'exécution faible par rapport aux autres solveurs. Ces algorithmes (IFA, GA et MAKHA) peuvent être considérés comme des solveurs plus efficaces en termes de temps d'exécution.

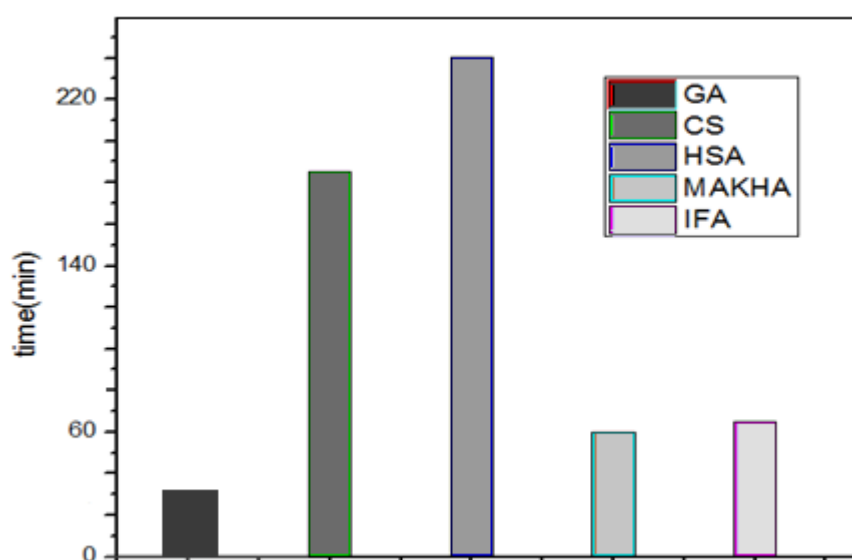


Figure IV.11 : Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (NRTL).

En conclusion on peut dire que la plate-forme de comparaison des performances des différents solveurs confirme bien les résultats détaillés dans la présentation des algorithmes ; et ceci en termes de qualité de prédiction (la valeur de la fonction objectif ou RMSD), la rapidité de convergence (*Running time*) et le nombre d'itération pour atteindre l'optimum global.

D'après cette étude on peut classer les algorithmes de la manière suivante (des plus efficaces aux moins efficaces) : MAKHA, IFA, CS, GA et HSA.

IV.4. Références bibliographiques citées dans le chapitre IV

- [1] S. Richard, S. James, Mutual Binary Solubilities: Water-Alcohols and Water-Esters, *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1986) 56-70.
- [2] R.E. Treybal, *Liquid Extraction*, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [3] Vorobeva A.I.; Karapetyants M. Kh., *Zh. Fiz. Khim*, 41 (1967) 1144.
- [4] T.M. Letcher, G.G. Redhi, S.E. Radloff, U. Domanska, *J. Chem. Eng. Data*, 41 (1996) 634–638.
- [5] M. Mohsen-Nia, B. Jazi, H. Amiri, *J. Chem. Thermodynamics*, 41 (2009) 859-863.
- [6] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, S.S. Ashraf, *Fluid Phase Equilibria*, 310 (2011) 192-197.
- [7] D.F. Othmer, P.E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, 346 (1942) 90-692.
- [8] D.B. Hand, Dimeric distribution, *J. Phys. Chem.*, 34 (1930) 1961-2000.

Chapitre V

ETUDE EXPÉRIMENTALE

DU SYSTÈME

CONTENANT DE

L'ALCOOL

Chapitre V

ETUDE EXPÉRIMENTALE DU SYSTÈME CONTENANT DE L'ALCOOL

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux de l'équilibre entre phases liquides des systèmes ternaires : Eau +Alcool (méthanol, éthanol et propanol) +MEK à 25°C, une corrélation de nos données a été effectuée en faisant appel à différents modèles. On note également que les résultats obtenus sont comparés avec ceux de la littérature en même conditions opératoires.

V.1. Exploitation des résultats :

V.1.1. Courbe de miscibilité :

Les compositions en équilibre critique (courbe de miscibilité) en terme fraction massique de trois mélanges ternaires {Eau + Alcool (méthanol, éthanol et propanol) + MEK}, à 298,15 K, sont indiquées dans le tableau (V.1). Ainsi les figures (V.1-V.3) présentent les diagrammes triangulaires des systèmes étudiés. On note que, les systèmes ternaires étudiés présentent un comportement de type I de l'équilibre liquide-liquide [1], c'est-à-dire qu'ils présentent un système binaire avec une lacune de miscibilité.

Tableau V.1. Données expérimentales de la courbe binodale en fraction massique pour le système {Eau (1) + Alcool(2) + MEK (3)} à 298,15K et 1 atm.

<i>méthanol</i>		<i>éthanol</i>		<i>1-propanol</i>	
<i>w1</i>	<i>w2</i>	<i>w1</i>	<i>w2</i>	<i>w1</i>	<i>w2</i>
0,1034	0	0,1034	0	0,1034	0
0,1548	0,0168	0,1253	0,0399	0,1418	0,0485
0,1897	0,0272	0,1609	0,058	0,2096	0,0657
0,2392	0,0399	0,216	0,0683	0,2901	0,0704
0,294	0,0376	0,2724	0,0761	0,4101	0,0731
0,3404	0,0426	0,3295	0,0737	0,4793	0,0704
0,3953	0,0399	0,4187	0,0734	0,5697	0,0681
0,4692	0,0399	0,4923	0,0731	0,6848	0,0462
0,5417	0,0376	0,5762	0,071	0,7648	0
0,6453	0,0222	0,6506	0,0607	0,1034	0
0,6995	0,0168	0,7284	0,0349		
0,7648	0	0,7648	0		

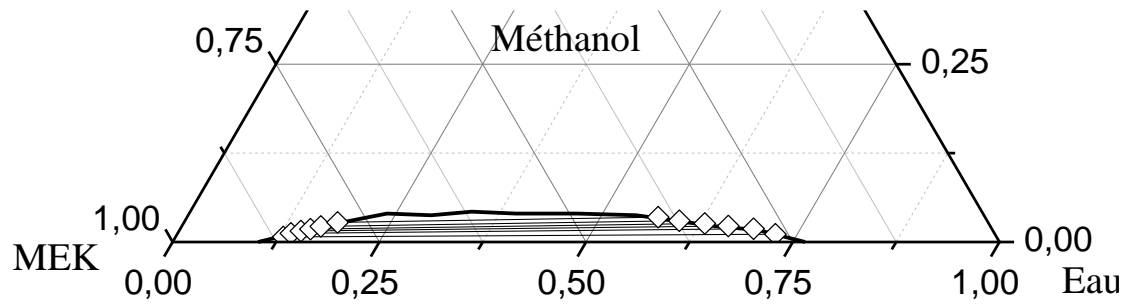


Figure V.1 : Courbe de miscibilité et les droites d'équilibres du système ternaire {Eau + Méthanol + MEK} à 298.15 K

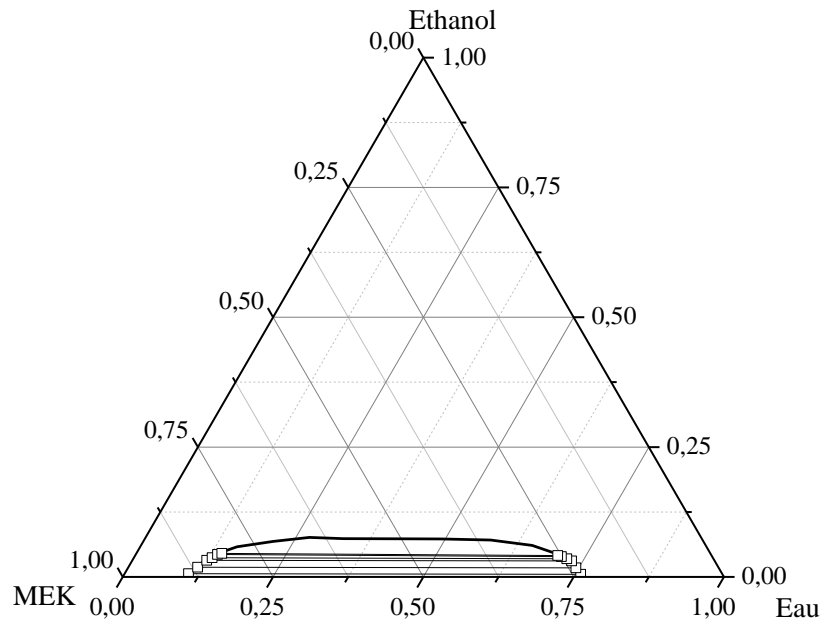


Figure V.2 : Courbe de miscibilité et les droites d'équilibres du système ternaire {Eau + Ethanol + MEK} à 298.15 K

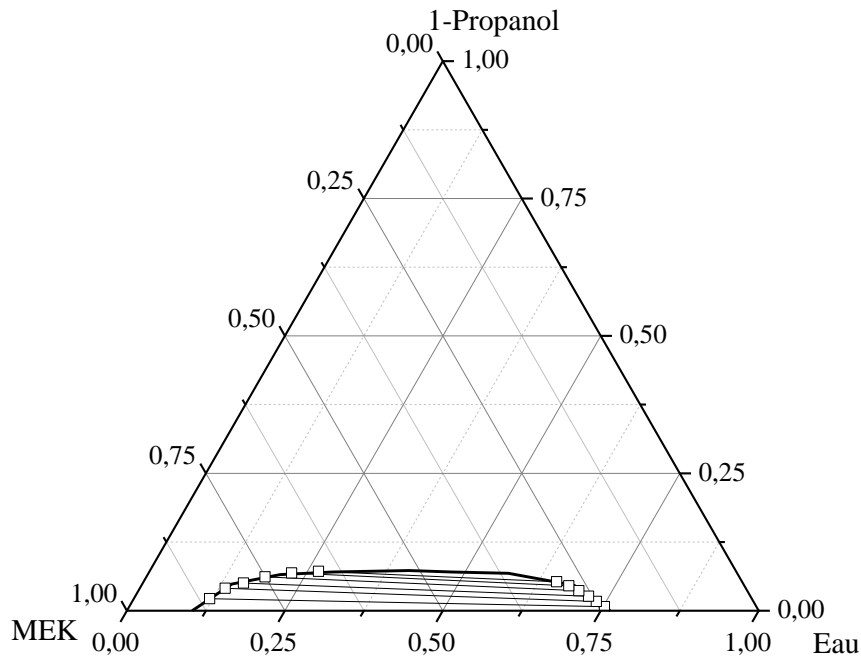


Figure V.3 : Courbe de miscibilité et les droites d'équilibres du système ternaire {Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K

V.1.2. Comparaison des résultats expérimentaux avec les données bibliographiques :

Pour chaque système ternaire, l'écart entre nos données et celles de la littérature est représenté sur les Figures V.4 et V.5.

V.1.2.1. Système ternaire {Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K :

Ce mélange ternaire, a été rapporté par avec deux travaux similaires obtenus par d'autres chercheurs [2,3]. Nous avons comparé nos données expérimentales d'équilibre entre phases liquides à celles de la littérature (Figure V.4). Nos données expérimentales sont en bon accord avec celles de H. N. Solimo et al [2], mais différent avec celles de H. Katayama et al [3].

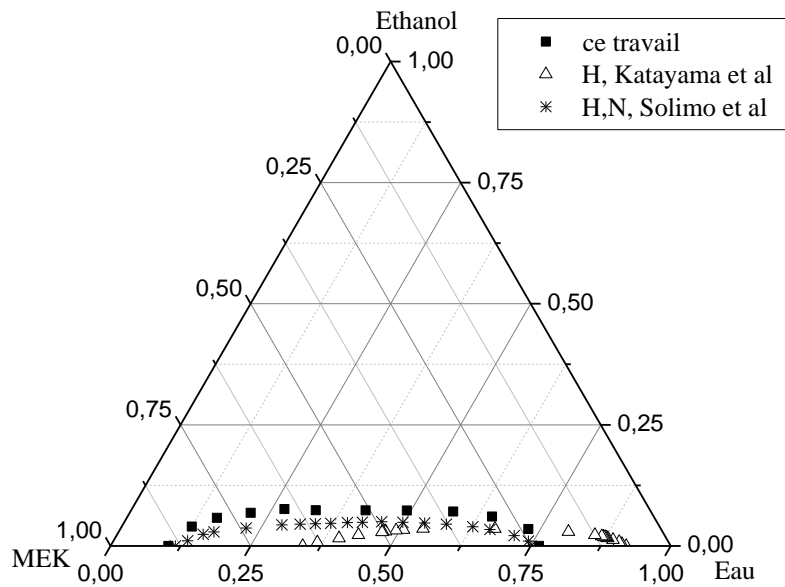


Figure V.4 : Comparaison de la courbe de miscibilité du système ternaire {Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K

V.1.2.2. Système ternaire {Eau + 1-propanol + MEK} à 298.15 K :

Les données d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaire {Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K données par trois travaux similaires obtenus par d'autres chercheurs [3-5] (Figure V.5). La comparaison nos résultats avec la littérature [3-5] montre une bonne cohérence avec celles de F. Ruiz Bevia et al [4].

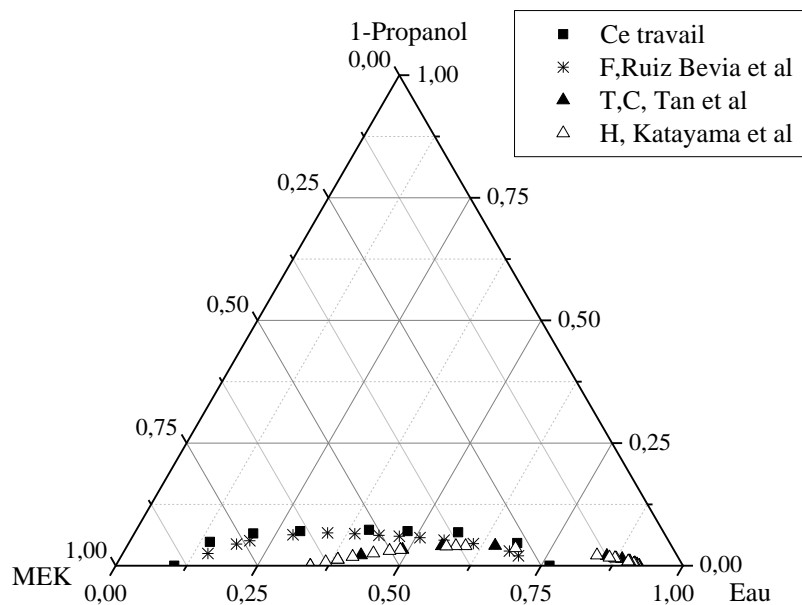


Figure V.5 : Comparaison de la courbe de miscibilité du système ternaire {Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K

V.1.3. Les droites d'équilibres (Tie-Line) :

Les résultats expérimentaux en termes de fractions massiques, sont présentés dans le tableau (V.2) et illustrés dans les figures (V.1-V.3).

Tableau V.2. Les droites d'équilibres du système ternaire {Eau + Alcool + MEK} à 298.15 K en terme de fraction massique.

	phase Aqueuse			phase Organique			D_2	S
	w_1	w_2	w_3	w_1	w_2	w_3		
méthanol	0,7234	0,0109	0,2657	0,1302	0,0071	0,8629	0,6514	0,2763
	0,6932	0,0186	0,2882	0,137	0,0121	0,8509	0,6505	0,3038
	0,6608	0,0225	0,3167	0,1474	0,0153	0,8373	0,6800	0,3280
	0,6305	0,026	0,3435	0,1576	0,018	0,8244	0,6923	0,3611
	0,5978	0,0299	0,3723	0,1682	0,0219	0,8099	0,7324	0,3841
	0,5697	0,0349	0,3954	0,1857	0,0275	0,7868	0,7880	0,4137
éthanol	0,7592	0,005	0,2358	0,1063	0,0062	0,8875	1,2400	0,1129
	0,7451	0,0174	0,2375	0,1153	0,0186	0,8661	1,0690	0,1448
	0,7312	0,0308	0,238	0,1237	0,0319	0,8444	1,0357	0,1633
	0,7212	0,0349	0,2439	0,1302	0,037	0,8328	1,0602	0,1703
	0,7102	0,0391	0,2507	0,136	0,0432	0,8208	1,1049	0,1733
	0,703	0,0411	0,2559	0,1422	0,0452	0,8126	1,0998	0,1839
1-propanol	0,7521	0,0074	0,2405	0,12	0,0219	0,8581	2,9595	0,0539
	0,7348	0,0168	0,2484	0,1352	0,0408	0,824	2,4286	0,0758
	0,7175	0,0263	0,2562	0,1594	0,0503	0,7903	1,9125	0,1162
	0,6971	0,0364	0,2665	0,1879	0,0615	0,7506	1,6896	0,1595
	0,6768	0,0452	0,278	0,2264	0,0686	0,705	1,5177	0,2204
	0,6539	0,0527	0,2934	0,2675	0,0716	0,6609	1,3586	0,3011

Les coefficients de distribution de soluté (D_2) et la sélectivité (S) sont calculés à partir des données d'équilibre expérimentales pour estimer la capacité d'extraction du MEK, selon les deux expressions suivantes :

$$D_i = \frac{w_{i3}}{w_{i1}} \quad (\text{V.1})$$

$$S = \frac{D_1}{D_2} \quad (\text{V.2})$$

Où : w_{13} , w_{23} , w_{11} et w_{21} , sont les fractions massiques des diluants et soluté dans la phase extrait et raffinat respectivement. Pour obtenir une séparation adéquate, les valeurs de coefficients de distribution de soluté (D_2) doivent être supérieures à l'unité.

Pour les trois mélanges étudiés dans ce travail, le solvant (MEK) utilisé est caractérisé par des coefficients de distribution supérieurs à l'unité pour l'éthanol et 1-propanol et par conséquent il n'est pas recommandé pour assurer la séparation de méthanol due à la forte affinité entre l'eau le méthanol par rapport le MEK.

V.1.4. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données d'équilibre (droites d'équilibres) mesurées expérimentalement pour chaque système a été évaluée avec les équations d'Othmer-Tobias [6] et de Hand [7], représentées respectivement par les équations (V.3) et (V.4) :

$$\ln \left[\frac{(1-w_{33})}{w_{33}} \right] = a_1 + b_1 \cdot \ln \left[\frac{(1-w_{21})}{w_{21}} \right] \quad (\text{V.3})$$

$$\ln(w_{13}/w_{33}) = a_2 + b_2 \ln(w_{11}/w_{21}) \quad (\text{V.4})$$

Où : a_1 , b_1 , a_2 et b_2 , sont les paramètres de la corrélation Othmer – Tobias et de la corrélation Hand, respectivement. La linéarité des valeurs expérimentales est illustrée aux figures (V.6 et (V.7), respectivement. Les paramètres d'ajustement pour chaque équation, ainsi que le coefficient de régression linéaire R^2 correspondant, sont présentés dans le tableau V.3.

Comme on peut le voir sur ce tableau, tous les coefficients de corrélation (R^2) étant approximativement l'unité, indiquant une bonne cohérence de nos données LLE.

Tableau V.3. Résultats de la cohérence des données d'équilibre liquide-liquide en utilisant les équations d'Othmer-Tobias et Hand pour le système ternaire {Eau + Alcool +MEK}.

Système	corrélation d'Othmer–Tobias			Corrélation de Hand		
	a_1	b_1	R^2	a_2	b_2	R^2
Eau (1) + methanol (2) + MEK(3)	0.1821	1.7700	0.9707	-0.2731	1.0003	0.9915
Eau (1) + ethanol (2) + MEK(3)	1.0522	2.5840	0.9985	-0.3213	1.2264	0.9820
Eau (1) + 1-propanol (2) + MEK(3)	2.0613	3.2295	0.9600	-0.8394	1.4565	0.9980

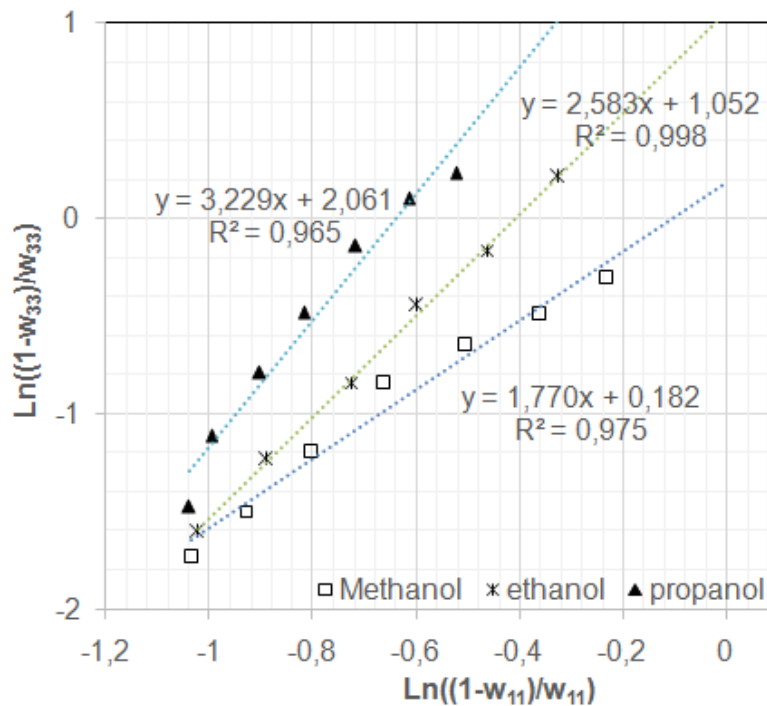


Figure V.6 : Graphique de corrélation de d'Othmer–Tobias

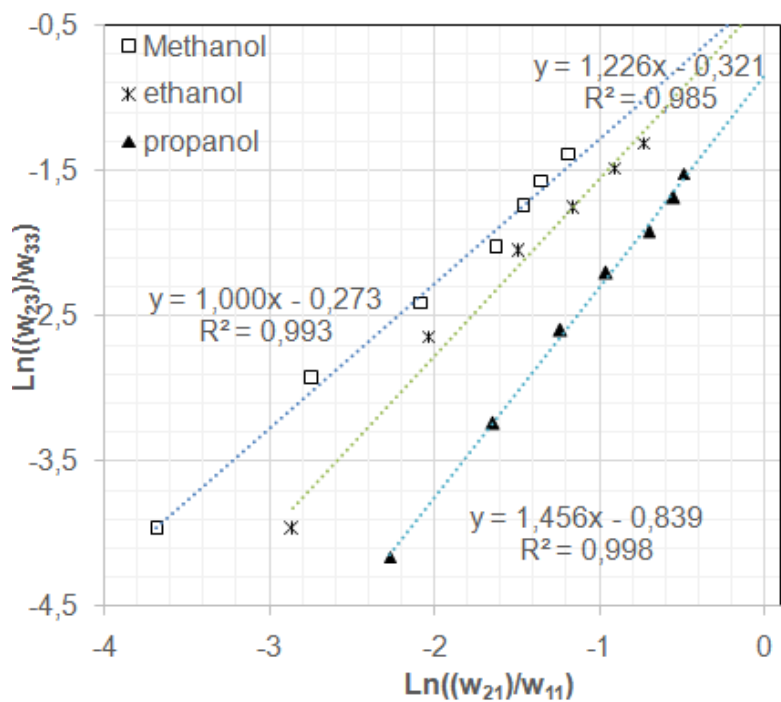


Figure V.7 : Graphique de corrélation de Hand

V.2. Régression des données expérimentales des systèmes {Eau(1) +Alcool(2) +MEK(3)} :

La prédiction de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquides des mélanges ternaires abordés au cours de cette partie, sont fortement liés au choix des modèles thermodynamiques. L'objectif de cette partie, est de tester des modèles thermodynamiques capables de représenter les données expérimentales d'équilibre en phase liquide des mélanges ternaires {Eau – Alcool (méthanol, ethanol et 1-propanol) – MEK}. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux modèles de coefficient d'activité (NRTL et UNIQUAC) pour corrélérer les mélanges ternaires.

V.2.1. Les modèles NRTL et UNIQUAC

Les modèles thermodynamiques de coefficient d'activité sont fondés sur le concept de compositions locales. Ce concept est à l'origine des modèles qui se sont révélés les préférables pour la corrélation des déviations par rapport à l'idéalité de la phase liquide et sont intensivement utilisés dans l'industrie chimique. On retrouve principalement le modèle de Wilson proposé en 1964, le modèle NRTL et le modèle UNIQUAC. Un bref aperçu sur les modèles thermodynamiques est donné dans le chapitre II.

Dans cette partie de notre travail et comme mentionné dans la section précédente, les modèles NRTL et UNIQUAC ont été appliqués pour les mélanges ternaires étudiés. A cet effet, nous avons utilisé le logiciel 'ASPEN PLUS' [8] qui permet le calcul des équilibres entre phases liquides et identifier les paramètres d'interactions binaires par ajustement à l'aide des données expérimentaux des équilibres liquide-liquide. Il est à noter que l'équation de NRTL nécessite la connaissance de trois paramètres pour chaque binaire. Dans ce travail, le paramètre (α) est considéré constant et égal à 0.3. La « Fonction Objectif (OF) » adoptée par 'ASPEN PLUS' est de type « MAXIMUM-LIKELIHOOD » [9].

Les résultats de corrélation obtenus sont présentés sous la forme des écarts relatifs entre valeurs calculées et valeurs expérimentales. Les résultats correspondants aux 3 mélanges ternaires {Eau + méthanol + MEK}, {Eau + éthanol + MEK} et {Eau + 1-propanol + MEK} sont rapportés sur les Figures V.8 à V.10 et les Tableaux V.4 et V.5.

Dans les figures (V. 8. V. 9), nous présentons les résultats obtenus pour les trois mélanges ternaires pour les modèles NRTL et UNIQUAC comparés aux données expérimentales.

Les figures ci-dessous montrent qu'un petit écart apparaît entre les points expérimentaux et les prédictions du NRTL et UNIQUAC dans les trois systèmes ternaires. Du point de vue quantitatif, l'application du modèle UNIQUAC aux systèmes ternaires conduit à un écart relativement plus grand par rapport le modèle NRTL (voir les tableaux V.4 et V.5).

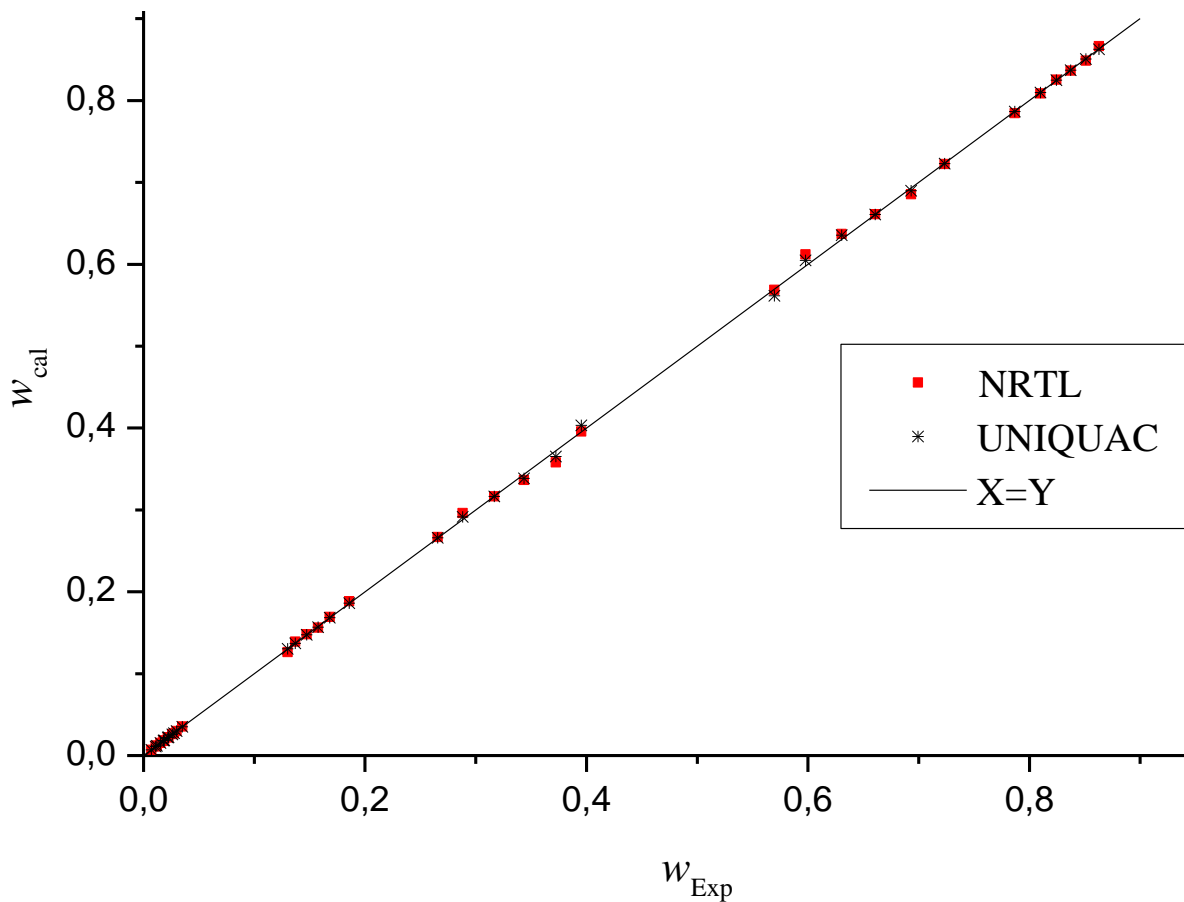


Figure V.8 : Comparaison des données expérimentales et de prédiction du système ternaire {Eau + Méthanol + MEK} à 298.15 K

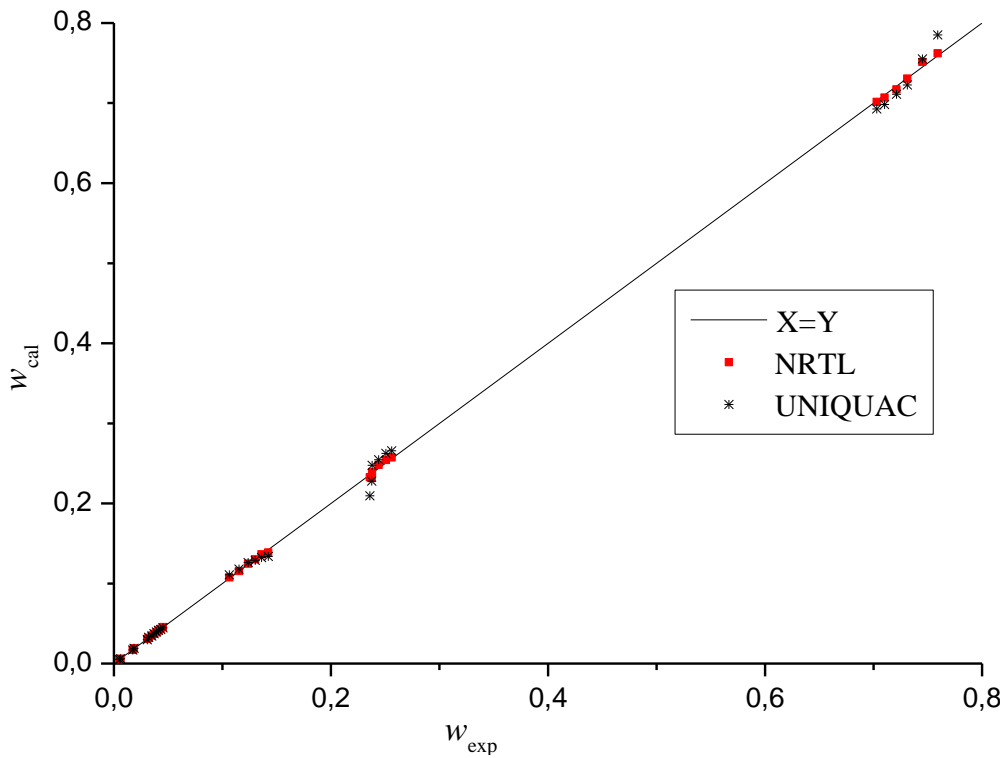


Figure V.9 : Comparaison des données expérimentales et de prédiction du système ternaire {Eau + Ethanol + MEK} à 298.15 K

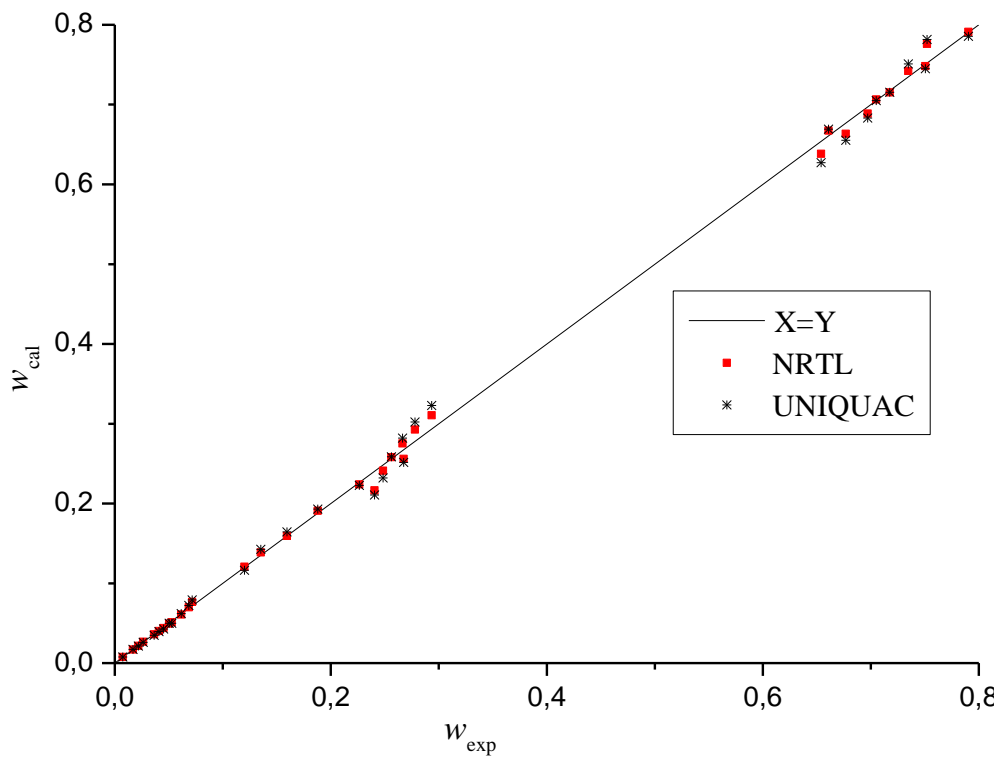


Figure V.10 : Comparaison des données expérimentales et de prédiction du système ternaire {Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K.

L'ensemble des paramètres d'interactions et les valeurs de RMSD obtenus pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC) est listés dans les Tableaux V.4 et V.5.

Tableau V.4. Paramètres d'interactions binaires pour le modèle NRTL

<i>i-j</i>	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	RMSD(%)
<i>{Eau + méthanol + MEK} à 298.15 K</i>					
1-2	3,5615	-1,7100	-399,9973	-124,1935	0.125
1-3	1,3029	0,3622	387,4802	109,5908	
2-3	2,3120	-1,3920	692,4620	-411,4121	
<i>{Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K</i>					
1-2	-12,8719	-8,8099	5274,7281	2624,1904	0.151
1-3	34,7385	-5,7490	-8257.3512	2338,7578	
2-3	14,0481	8,3523	-4178,7820	-1161,0335	
<i>{Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K</i>					
1-2	-18,8808	-13,3960	7750,6128	3817,0585	0.173
1-3	-19,3163	35,6629	6124,5234	-9520	
2-3	23,3724	36,9461	-6906,0235	-9719,7494	

Tableau V.5. Paramètres d'interactions binaires pour le modèle UNIQUAC

<i>i-j</i>	a_{ij}	a_{ji}	b_{ij}	b_{ji}	RMSD(%)
<i>{Eau + méthanol + MEK} à 298.15 K</i>					
1-2	-5,7783	-11,7282	1414,6121	3348,6078	0.128
1-3	3,9574	13,1541	-1077,8877	-4667,5485	
2-3	34,2474	30,0495	-1896,5846	-9294,1209	
<i>{Eau + éthanol + MEK} à 298.15 K</i>					
1-2	0,1625	-0,6641	53,3265	-197,7147	0.162
1-3	0,1678	-1,2513	50,0569	-373,1165	
2-3	-0,4173	0,0085	-133,6678	-2,6362	
<i>{Eau + 1-Propanol + MEK} à 298.15 K</i>					
1-2	-12,4505	-12,1523	3695,8350	3405,0330	0.180
1-3	0,2211	-0,6634	35,8717	-572,4136	
2-3	33,1060	15,0878	-9851,6551	-4612,2172	

V.3. Références bibliographiques citées dans le chapitre V

- [1] R.E. Treybal, Liquid Extraction, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [2] H. N. Solimo and J. L. Zurita, Liquid—Liquid Equilibria for the Water-ethanol- methyl Ethyl Ketone Ternary System at 298.15 and 318.15 K, Phys. Chem. Liq., Vol.22 (1990) 65-74.
- [3] H. Katayama and K. Amano, Liquid–Liquid Equilibria of Three Ternary Systems: Water + 2-Butanone + Aliphatic Alcohols (Ethanol, 2-Propanol and 1-Propanol), Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.38, No.7, (2005) 459-464.
- [4] F. Ruiz Bevia and D. Prats Rico, Quaternary liquid-liquid equilibria : experimental determination and correlation of equilibrium data. Part II. Systems water-acetone-l-propanol-l-butanol and water-acetone-l-propanol-2-butanone, Fluid Phase Equilibria, 10 (1983) 95-114.
- [5] T.C. Tan, K.K.D.D.S. Kannangara, Liquid–liquid equilibria of water/1-propanol/methyl ethyl ketone/potassium chloride, Fluid Phase Equilibria, 190 (2001) 179–189.
- [6] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem., 346 (1942) 90-692.
- [7] D.B. Hand, Dimeric distribution, J. Phys. Chem. 34 (1930) 1961-2000.
- [8] Aspen physical property system, Physical property Methods and Models 11.1, Aspen technology Inc., USA, 2001.
- [9] In Jae Myung, Tutorial on maximum likelihood estimation, Journal of Mathematical Psychology, 47 (2003) 90-100.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le travail rapporté dans cette thèse entre dans le cadre d'un programme de recherche sur les équilibres liquide-liquide relatif aux systèmes ternaires (Eau + Glycérol + 1-Butanol) et (Eau + Alcool + MEK). Pour les réalisations expérimentales, un dispositif expérimental précis basé sur la méthode de point trouble a été utilisé, Il a été construit selon la conception originale de S.W. Briggs et al. Ce montage a permis de déterminer les équilibres liquide-liquide pour les deux mélanges ternaires.

Dans un premier temps, nous avons déterminé expérimentalement à l'aide de la méthode de point trouble les données d'équilibres liquide-liquide du système ternaire (Eau + Glycérol + 1-Butanol) à 293,15 ; 298,15 et 303,15K. Nous avons ainsi obtenu un grand nombre de données expérimentales originales. Les courbes de miscibilités obtenues ont permis de déduire que le type de système ternaire est de type I. Les nouvelles valeurs expérimentales des équilibres entre phases liquides ont été testées en utilisant les corrélations respectives de Hand et d'Othmer-Tobias. Les valeurs de coefficient de corrélation R^2 montrent la fiabilité de ces données d'équilibre. Par ailleurs, les données expérimentales obtenues (Tie-line) ont été utilisées afin d'identifier les paramètres d'interaction binaires des modèles semi-prédictifs UNIQUAC et NRTL. Ces paramètres ont été obtenus en utilisant l'algorithme d'optimisation hybride MAKHA et les compositions calculées ont été comparées à celles expérimentales. L'application de ces modèles thermodynamiques, a permis de représenter correctement les diagrammes de phases pour le système ternaire étudié.

D'autre part, le calcul de rapport de distribution (D_2) du glycerol et la sélectivité (S) est montré que le glycérol peut être séparé de l'eau en utilisant du 1-butanol comme solvant d'extraction. Cependant, la sélectivité de ce processus de séparation diminue à mesure que la température augmente, ce qui indique qu'il est préférable d'effectuer la récupération du glycérol à 293,15 et 298,15 K.

Dans l'ensemble, les données expérimentales rapportées dans cette étude sont pertinentes pour la conception, la simulation et l'optimisation de la récupération du glycérol impliquées dans différentes applications industrielles telles que le processus de purification du biodiesel. Pour les recherches futures, l'effet du sel devrait être testé dans ce système ternaire pour augmenter le transfert de glycérol en phase organique et augmenter également le facteur de séparation.

La deuxième étude nous a permis de déterminer avec succès les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes (Eau + alcool + MEK) à 298,15 K et à la pression atmosphérique. Tous les systèmes présentent des diagrammes de phases de type I. Les données expérimentales des lignes de jonction ont été vérifiées comme étant très fiables par les équations d'Othmer-Tobias et de Hand. Les données LLE mesurées montrent que le MEK est un solvant approprié pour extraire l'alcool d'une solution aqueuse. Les modèles NRTL et UNIQUAC s'est avéré adéquat pour décrire le comportement de phase des systèmes étudiés. Les résultats obtenus sont homogènes et satisfaisants en comparaison avec nos mesures expérimentales et aux données de la littérature.

Finalement, nous pouvons dire que l'utilisation des nouvelles valeurs des paramètres d'interactions obtenues par ajustement permet de décrire convenablement les diagrammes d'équilibre liquide-liquide.

ANNEXE

Tableau A.1: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), Méthanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par ASPEN PLUS en utilisant UNIQUAC.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
X_1^{EXP}	X_1^{CAL}	X_2^{EXP}	X_2^{CAL}	X_3^{EXP}	X_3^{CAL}	Y_1^{EXP}	Y_1^{CAL}	Y_2^{EXP}	Y_2^{CAL}	Y_3^{EXP}	Y_3^{CAL}
0.9941	0.9941	0	0	0.0059	0.0059	0.0008	0.0008	0	0	0.9992	0.9992
0.9599	0.9593	0.0331	0.0332	0.0070	0.0075	0.0034	0.0063	0.0300	0.0400	0.9666	0.9537
0.9371	0.9359	0.0528	0.0556	0.0102	0.0084	0.0034	0.0050	0.0454	0.0459	0.9512	0.9491
0.9085	0.9104	0.0784	0.0803	0.0130	0.0093	0.0045	0.0057	0.0627	0.0566	0.9328	0.9377
0.8758	0.8798	0.1074	0.1098	0.0167	0.0104	0.0052	0.0058	0.0798	0.0628	0.9149	0.9314
0.8495	0.8531	0.1366	0.1356	0.0140	0.0113	0.0069	0.0097	0.0955	0.0981	0.8976	0.8922
0.7858	0.7858	0.1978	0.2007	0.0164	0.0135	0.0092	0.0131	0.1276	0.1299	0.8632	0.8570
0.7525	0.7508	0.2243	0.2346	0.0232	0.0146	0.0098	0.0112	0.1422	0.1119	0.8480	0.8769
0.7216	0.7189	0.2588	0.2651	0.0196	0.0160	0.0133	0.0190	0.1568	0.1578	0.8300	0.8232

Tableau A.2: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), éthanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par ASPEN PLUS en utilisant UNIQUAC.

Phase Raffinat WATER RICH PHASE						Phase Extrait					
X_1^{EXP}	X_1^{CAL}	X_2^{EXP}	X_2^{CAL}	X_3^{EXP}	X_3^{CAL}	Y_1^{EXP}	Y_1^{CAL}	Y_2^{EXP}	Y_2^{CAL}	Y_3^{EXP}	Y_3^{CAL}
0.9941	0.9941	0	0	0.0059	0.0059	0.0008	0.0008	0	0	0.9992	0.9992
0.9599	0.9593	0.0331	0.0332	0.0070	0.0075	0.0034	0.0063	0.0300	0.0400	0.9666	0.9537
0.9371	0.9359	0.0528	0.0556	0.0102	0.0084	0.0034	0.0050	0.0454	0.0459	0.9512	0.9491
0.9085	0.9104	0.0784	0.0803	0.0130	0.0093	0.0045	0.0057	0.0627	0.0566	0.9328	0.9377
0.8758	0.8798	0.1074	0.1098	0.0167	0.0104	0.0052	0.0058	0.0798	0.0628	0.9149	0.9314
0.8495	0.8531	0.1366	0.1356	0.0140	0.0113	0.0069	0.0097	0.0955	0.0981	0.8976	0.8922
0.7858	0.7858	0.1978	0.2007	0.0164	0.0135	0.0092	0.0131	0.1276	0.1299	0.8632	0.8570
0.7525	0.7508	0.2243	0.2346	0.0232	0.0146	0.0098	0.0112	0.1422	0.1119	0.8480	0.8769
0.7216	0.7189	0.2588	0.2651	0.0196	0.0160	0.0133	0.0190	0.1568	0.1578	0.8300	0.8232

Tableau A.3: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), 1-propanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **UNIQUAC**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
X_1^{EXP}	X_1^{CAL}	X_2^{EXP}	X_2^{CAL}	X_3^{EXP}	X_3^{CAL}	Y_1^{EXP}	Y_1^{CAL}	Y_2^{EXP}	Y_2^{CAL}	Y_3^{EXP}	Y_3^{CAL}
0.9941	0.9941	0	0	0.0059	0.0059	0.0008	0.0008	0	0	0.9992	0.9992
0.9599	0.9593	0.0331	0.0332	0.0070	0.0075	0.0034	0.0063	0.0300	0.0400	0.9666	0.9537
0.9371	0.9359	0.0528	0.0556	0.0102	0.0084	0.0034	0.0050	0.0454	0.0459	0.9512	0.9491
0.9085	0.9104	0.0784	0.0803	0.0130	0.0093	0.0045	0.0057	0.0627	0.0566	0.9328	0.9377
0.8758	0.8798	0.1074	0.1098	0.0167	0.0104	0.0052	0.0058	0.0798	0.0628	0.9149	0.9314
0.8495	0.8531	0.1366	0.1356	0.0140	0.0113	0.0069	0.0097	0.0955	0.0981	0.8976	0.8922
0.7858	0.7858	0.1978	0.2007	0.0164	0.0135	0.0092	0.0131	0.1276	0.1299	0.8632	0.8570
0.7525	0.7508	0.2243	0.2346	0.0232	0.0146	0.0098	0.0112	0.1422	0.1119	0.8480	0.8769
0.7216	0.7189	0.2588	0.2651	0.0196	0.0160	0.0133	0.0190	0.1568	0.1578	0.8300	0.8232

Tableau A.4: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), Méthanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **NRTL**.

Phase Raffinat WATER RICH PHASE						Phase Extrait					
X_1^{EXP}	X_1^{CAL}	X_2^{EXP}	X_2^{CAL}	X_3^{EXP}	X_3^{CAL}	Y_1^{EXP}	Y_1^{CAL}	Y_2^{EXP}	Y_2^{CAL}	Y_3^{EXP}	Y_3^{CAL}
0.9941	0.9941	0	0	0.0059	0.0059	0.0008	0.0008	0	0	0.9992	0.9992
0.9599	0.9593	0.0331	0.0332	0.0070	0.0075	0.0034	0.0063	0.0300	0.0400	0.9666	0.9537
0.9371	0.9359	0.0528	0.0556	0.0102	0.0084	0.0034	0.0050	0.0454	0.0459	0.9512	0.9491
0.9085	0.9104	0.0784	0.0803	0.0130	0.0093	0.0045	0.0057	0.0627	0.0566	0.9328	0.9377
0.8758	0.8798	0.1074	0.1098	0.0167	0.0104	0.0052	0.0058	0.0798	0.0628	0.9149	0.9314
0.8495	0.8531	0.1366	0.1356	0.0140	0.0113	0.0069	0.0097	0.0955	0.0981	0.8976	0.8922
0.7858	0.7858	0.1978	0.2007	0.0164	0.0135	0.0092	0.0131	0.1276	0.1299	0.8632	0.8570
0.7525	0.7508	0.2243	0.2346	0.0232	0.0146	0.0098	0.0112	0.1422	0.1119	0.8480	0.8769
0.7216	0.7189	0.2588	0.2651	0.0196	0.0160	0.0133	0.0190	0.1568	0.1578	0.8300	0.8232

Tableau A.5: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), éthanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **NRTL**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
X_1^{EXP}	X_1^{CAL}	X_2^{EXP}	X_2^{CAL}	X_3^{EXP}	X_3^{CAL}	Y_1^{EXP}	Y_1^{CAL}	Y_2^{EXP}	Y_2^{CAL}	Y_3^{EXP}	Y_3^{CAL}
0.9941	0.9941	0	0	0.0059	0.0059	0.0008	0.0008	0	0	0.9992	0.9992
0.9599	0.9593	0.0331	0.0332	0.0070	0.0075	0.0034	0.0063	0.0300	0.0400	0.9666	0.9537
0.9371	0.9359	0.0528	0.0556	0.0102	0.0084	0.0034	0.0050	0.0454	0.0459	0.9512	0.9491
0.9085	0.9104	0.0784	0.0803	0.0130	0.0093	0.0045	0.0057	0.0627	0.0566	0.9328	0.9377
0.8758	0.8798	0.1074	0.1098	0.0167	0.0104	0.0052	0.0058	0.0798	0.0628	0.9149	0.9314
0.8495	0.8531	0.1366	0.1356	0.0140	0.0113	0.0069	0.0097	0.0955	0.0981	0.8976	0.8922
0.7858	0.7858	0.1978	0.2007	0.0164	0.0135	0.0092	0.0131	0.1276	0.1299	0.8632	0.8570
0.7525	0.7508	0.2243	0.2346	0.0232	0.0146	0.0098	0.0112	0.1422	0.1119	0.8480	0.8769
0.7216	0.7189	0.2588	0.2651	0.0196	0.0160	0.0133	0.0190	0.1568	0.1578	0.8300	0.8232

Tableau A.6: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), 1-propanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **NRTL**.

Phase Raffinat (WATER RICH PHASE)						Phase Extrait					
X_1^{EXP}	X_1^{CAL}	X_2^{EXP}	X_2^{CAL}	X_3^{EXP}	X_3^{CAL}	Y_1^{EXP}	Y_1^{CAL}	Y_2^{EXP}	Y_2^{CAL}	Y_3^{EXP}	Y_3^{CAL}
0.9941	0.9941	0	0	0.0059	0.0059	0.0008	0.0008	0	0	0.9992	0.9992
0.9599	0.9593	0.0331	0.0332	0.0070	0.0075	0.0034	0.0063	0.0300	0.0400	0.9666	0.9537
0.9371	0.9359	0.0528	0.0556	0.0102	0.0084	0.0034	0.0050	0.0454	0.0459	0.9512	0.9491
0.9085	0.9104	0.0784	0.0803	0.0130	0.0093	0.0045	0.0057	0.0627	0.0566	0.9328	0.9377
0.8758	0.8798	0.1074	0.1098	0.0167	0.0104	0.0052	0.0058	0.0798	0.0628	0.9149	0.9314
0.8495	0.8531	0.1366	0.1356	0.0140	0.0113	0.0069	0.0097	0.0955	0.0981	0.8976	0.8922
0.7858	0.7858	0.1978	0.2007	0.0164	0.0135	0.0092	0.0131	0.1276	0.1299	0.8632	0.8570
0.7525	0.7508	0.2243	0.2346	0.0232	0.0146	0.0098	0.0112	0.1422	0.1119	0.8480	0.8769
0.7216	0.7189	0.2588	0.2651	0.0196	0.0160	0.0133	0.0190	0.1568	0.1578	0.8300	0.8232

Tableau A.7: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), Méthanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **NRTL**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal	w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal
0,7234	0,7223	0,0109	0,0110	0,2657	0,2667	0,1302	0,1264	0,0071	0,0071	0,8627	0,8665
0,6932	0,6855	0,0186	0,0182	0,2882	0,2962	0,137	0,1391	0,0121	0,0122	0,8509	0,8487
0,6608	0,6611	0,0225	0,0225	0,3167	0,3164	0,1474	0,1480	0,0153	0,0153	0,8373	0,8367
0,6305	0,6372	0,026	0,0263	0,3435	0,3366	0,1576	0,1563	0,018	0,0180	0,8244	0,8256
0,5978	0,6120	0,0299	0,0300	0,3723	0,3580	0,1682	0,1694	0,0219	0,0219	0,8099	0,8087
0,5697	0,5689	0,0349	0,0355	0,3954	0,3956	0,1857	0,1884	0,0275	0,0269	0,7868	0,7846

Tableau A.8: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), Méthanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **UNIQUAC**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal	w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal
0,7234	0,7231	0,0109	0,0109	0,2657	0,2659	0,1302	0,1302	0,0071	0,0071	0,8627	0,8627
0,6932	0,6898	0,0186	0,0187	0,2882	0,2916	0,1370	0,1372	0,0121	0,0120	0,8509	0,8508
0,6608	0,6609	0,0225	0,0225	0,3167	0,3166	0,1474	0,1475	0,0153	0,0153	0,8373	0,8372
0,6305	0,6357	0,0260	0,0258	0,3435	0,3385	0,1576	0,1568	0,0180	0,0183	0,8244	0,8250
0,5978	0,6049	0,0299	0,0299	0,3723	0,3653	0,1682	0,1683	0,0219	0,0220	0,8099	0,8097
0,5697	0,5615	0,0349	0,0351	0,3954	0,4034	0,1857	0,1862	0,0275	0,0272	0,7868	0,7866

Tableau A.9: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), Ethanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **NRTL**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal	w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal
0,7592	0,7622	0,0050	0,0052	0,2358	0,2327	0,1063	0,1076	0,0062	0,0060	0,8875	0,8864
0,7451	0,7515	0,0174	0,0170	0,2375	0,2315	0,1153	0,1154	0,0186	0,0191	0,8661	0,8655
0,7312	0,7305	0,0308	0,0307	0,2380	0,2388	0,1237	0,1247	0,0319	0,0320	0,8444	0,8433
0,7212	0,7170	0,0349	0,0348	0,2439	0,2482	0,1302	0,1301	0,0370	0,0369	0,8328	0,8330
0,7102	0,7069	0,0391	0,0389	0,2507	0,2542	0,1360	0,1364	0,0432	0,0433	0,8208	0,8204
0,7030	0,7015	0,0411	0,0411	0,2559	0,2574	0,1422	0,1387	0,0452	0,0455	0,8126	0,8158

Tableau A.10: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), Ethanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **UNIQUAC**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal	w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal
0,7592	0,7852	0,0050	0,0052	0,2358	0,2096	0,1063	0,1109	0,0062	0,0060	0,8875	0,8831
0,7451	0,7553	0,0174	0,0170	0,2375	0,2278	0,1153	0,1180	0,0186	0,0192	0,8661	0,8628
0,7312	0,7227	0,0308	0,0298	0,2380	0,2475	0,1237	0,1260	0,0319	0,0327	0,8444	0,8413
0,7212	0,7111	0,0349	0,0343	0,2439	0,2545	0,1302	0,1290	0,0370	0,0374	0,8328	0,8337
0,7102	0,6981	0,0391	0,0395	0,2507	0,2624	0,1360	0,1323	0,0432	0,0425	0,8208	0,8252
0,7030	0,6926	0,0411	0,0416	0,2559	0,2657	0,1422	0,1338	0,0452	0,0447	0,8126	0,8215

Tableau A.11: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), 1-Propanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **NRTL**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal	w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal
0,7521	0,7760	0,0074	0,0076	0,2405	0,2164	0,12	0,1207	0,0219	0,0216	0,8581	0,8577
0,7348	0,7421	0,0168	0,0169	0,2484	0,2411	0,1352	0,1386	0,0408	0,0401	0,824	0,8213
0,7175	0,7152	0,0263	0,0266	0,2562	0,2582	0,1594	0,1593	0,0503	0,0496	0,7903	0,7911
0,6971	0,6888	0,0364	0,0360	0,2665	0,2752	0,1879	0,1910	0,0615	0,0608	0,7506	0,7482
0,6768	0,6633	0,0452	0,0440	0,278	0,2927	0,2264	0,2238	0,0686	0,0699	0,705	0,7063
0,6539	0,6384	0,0527	0,0510	0,2934	0,3106	0,2675	0,2559	0,0716	0,0767	0,6609	0,6674

Tableau A.12: Données d'équilibre pour le système: Eau (1), 1-Propanol (2), MEK(3) à 298.15 K obtenues par **ASPEN PLUS** en utilisant **UNIQUAC**.

Phase Raffinat						Phase Extrait					
w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal	w1exp	w1_cal	w2_exp	w2_cal	w3_exp	w3_cal
0,7521	0,7816	0,0074	0,0076	0,2405	0,2107	0,1200	0,1163	0,0219	0,0215	0,8581	0,8623
0,7348	0,7509	0,0168	0,0171	0,2484	0,2320	0,1352	0,1425	0,0408	0,0395	0,8240	0,8180
0,7175	0,7155	0,0263	0,0260	0,2562	0,2585	0,1594	0,1645	0,0503	0,0500	0,7903	0,7856
0,6971	0,6831	0,0364	0,0348	0,2665	0,2821	0,1879	0,1930	0,0615	0,0621	0,7506	0,7449
0,6768	0,6552	0,0452	0,0427	0,2780	0,3021	0,2264	0,2229	0,0686	0,0722	0,7050	0,7049
0,6539	0,6272	0,0527	0,0500	0,2934	0,3229	0,2675	0,2516	0,0716	0,0793	0,6609	0,6692