

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



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

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

## Titre

*Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide  
des systèmes ternaires (Eau + Acide carboxyliques-MIBK)*

Présentée par :

**GOSSA Saida**

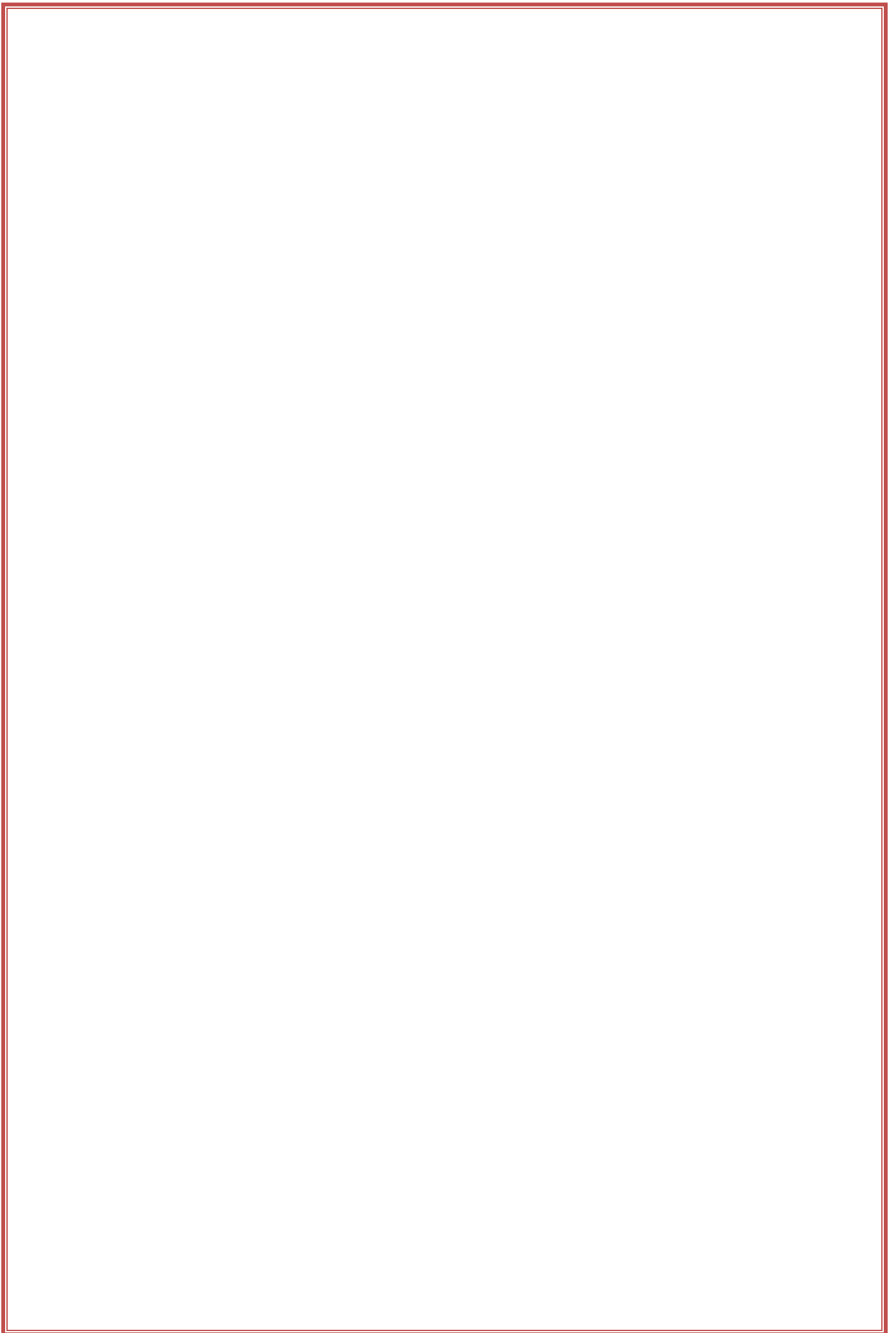
**Devant le jury composé de :**

**Président : Pr. HASSEINE Abdelmalek**

**Examinateur : Dr. MERZOUGUI Abdelkrim**

**Encadreur : Dr. LAIADI Djemoui**

**Promotion Juin 2016**



---

# **INTRODECTION GENERALE**

---

---

## CONCLUSION GENERALE

---

---

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES

---

Chapitre **3**

---

**PARTIE EXPERIMENTALE**

---

Chapitre

**2**

---

**LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE**

---

Chapitre **1**

---

**RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

---



## Introduction

L'extraction liquide-liquide est une partie de l'enseignement de technologie génie chimique qui présente des difficultés particulières pour les étudiants des classes de BTS Chimie.

Ces difficultés liées, entre autres, au fait que trois constituants sont en présence sont semble-t-il imputables à plusieurs causes :

- Les représentations graphiques de la composition des mélanges et de chacune des phases en présence sont inhabituelles et plus difficiles que dans le cas d'un mélange binaire [1].
- La terminologie utilisée est plus complexe ;
- Les méthodes et les appareillages liés à l'extraction sont multiples

### I.1 Définition de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide  $l_0$  vers un autre liquide non miscible  $s_0$  (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (l et s) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté et est alors appelé extrait (e), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (r).

La solution initiale ( $l_0$ ) et le solvant pur ( $s_0$ ) sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. [2]

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique c'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscible. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

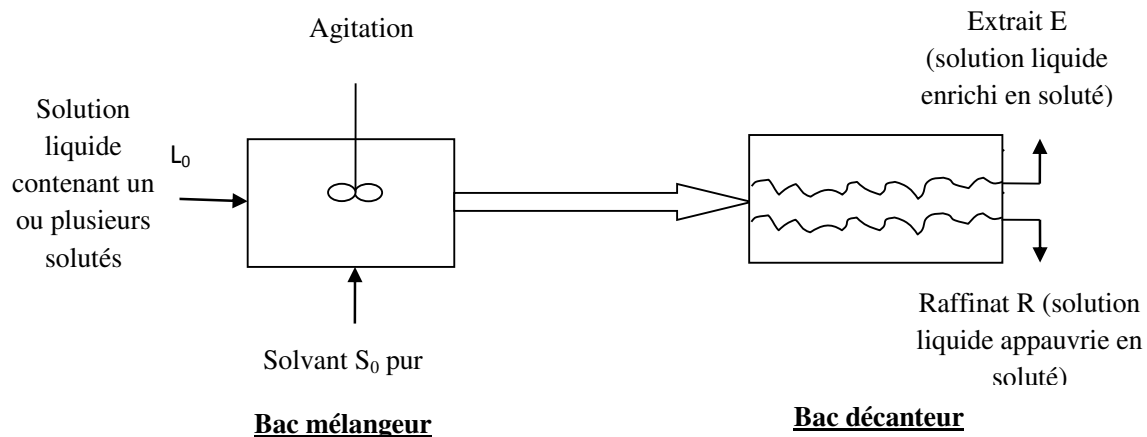
### I-2 Principe de base l'extraction liquide-liquide :

Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre ces deux phases en fonction de son affinité pour chacune d'elles.

Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, l'éluant. Le solvant dissout le soluté mais non l'éluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre des phases, c'est le

phénomène de partage du soluté entre ces deux phases. Après séparation des phases, on peut, par une décantation, séparer les deux phases: l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant).

Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération. [3]



**Figure(I.1)** : schéma d'un bac mélangeur décanteur

### I-3 Mise en œuvre :

On agite l'ampoule doucement de sorte que l'excès de tension de vapeur se développe lentement, renversée et on ouvre le robinet afin de libérer l'excès de pression. Le robinet est de nouveau fermé, l'ampoule à décantation est agitée, et la pression interne libérée [4].

Lorsque l'atmosphère à l'intérieur de l'ampoule à décantation est saturée de vapeur de solvant, c'est-à-dire que l'air n'est plus expulsé, on agite vigoureusement pendant 2 à 3 minutes pour assurer le maximum possible de transfert de la substance à extraire dans la phase organique. On s'assure qu'il n'y a plus de pression additionnelle, on enlève le bouchon et on laisse reposer afin de permettre la séparation du mélange. Quand deux couches nettement définies se sont formées, on laisse s'écouler la couche inférieure en la séparant aussi complètement que possible.

En pratique l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans

le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat)

#### **I-4 Application de l'extraction :**

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide. Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc. [5]

##### **I-4-1 Applications en chimie minérale :**

L'essor industriel des procédés d'extraction par solvant en chimie minérale a pour origine les besoins de l'industrie nucléaire en sels de grande pureté. La première unité américaine de raffinage de l'uranium, en 1942, a utilisé l'éther éthylique, remplacé ensuite par la méthyle isobutyl cétone (MIBC) et enfin par le TBP. D'autres installations ont réalisé la séparation et la purification du plutonium et de l'uranium à partir des combustibles irradiés (procédé Purex) et la préparation de matériaux annexes (séparation zirconium-hafnium et niobium-tantale).

En 1956, la première usine de concentration d'uranium, à partir de liqueurs sulfuriques de lixiviation des minerais, a été mise en service. Une vingtaine d'usines construites entre 1956 et 1960 ont mis en œuvre les nouveaux complexants (alkylphosphates et amines) étudiés pour l'industrie nucléaire : procédés Amex, Dapex, Bufflex et Purlex.

Au cours des années 1960, on a assisté à l'extension de cette technique à l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (Chélate). Plus de 200 unités industrielles hydrométallurgiques fonctionnent actuellement et réalisent la récupération, la séparation ou la purification des éléments suivants : antimoine, béryllium, chrome, cobalt, cuivre, fer, hafnium, gallium, iridium, indium, molybdène, nickel, niobium, platine, palladium, plutonium, uranium, vanadium, zinc et zirconium. En outre, plus d'une quarantaine de complexants sont commercialisés. [6]

##### **I-4-2 Application en chimie organique :**

En chimie organique, l'extraction liquide-liquide a trouvé des applications nombreuses et importantes, tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries agroalimentaires et pharmaceutiques, récupération de polluant dans les effluents) :

- Séparation des hydrocarbures aromatique et aliphatiques (plus de 100unités industrielles)
- Raffinage des huiles de graissage
- Séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolière
- Séparation des isomères du xylène
- Récupération des antibiotiques dans les liqueurs de fermentation
- Production de vitamines ou d'alcaloïdes
- Traitement d'effluent : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple

**I-4-3 Application Pétrochimie :**

- Production d'aromatiques
- Purification du Pétrole
- Alkylation

**I-4-4-Application Chimique :**

- Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides.

**I-4-5-Alimentaire et Pharmaceutique :**

- Récupération des antibiotiques et Vitamines
- Purification des produits génétiques

**I-4-6-Métallurgique :**

- Récupération et purification des métaux

**I -4-7-Nucléaire :**

- Traitement des déchets

**I -4-8-Environnement :**

- Traitement des eaux polluées.
- Récupération et recyclage des sous produit

**I-5 Exemples d'extraction liquide-liquide :**

Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparées des huiles

végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide.

- Le tantale et le niobium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthyl isobutyl cétone (MIBK).
- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter.
- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permettent pas d'envisager leur séparation par distillation. L'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de soufre liquide et le d'éthylène glycol.
- De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la Pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure [2].

### **I-6 Les avantages et les inconvénients :**

#### **I-6-1 Les avantages :**

L'extraction liquide-liquide est utilisée pour séparer des azéotropes et composés à points d'ébullition très proches. Elle peut engendrer des économies d'énergie et est réalisable à des températures basses ou modérés ce qui la rend précieuse pour la récupération de produits thermiquement sensibles, dans les industries alimentaires et pharmaceutique. [7]

- permet de travailler à basse température (séparation de produit thermo-sensible)
- permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères)
- les équipements peuvent être compacts et très performant
- les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).
- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple séparation paraffiniques, aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).

- Cas des produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses. Dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux. [8]

**I-6-2-Les inconvénients: [9]**

Egalement, des problèmes sont provoqués par l'extraction liquide-liquide :

- Comportement non idéal.
- Dissolution d'une phase dans l'autre.
- Saturation d'un soluté dans une phase.
- Modification des conditions physico-chimique

**Conclusion :**

Lors de ce chapitre introductif, nous avons mis l'accent sur l'importance de l'extraction liquide-liquide et nous avons donné la définition, et ses avantages et ses inconvénients de cette opération.

L'extraction par solvant nécessite sur bien choisie le meilleur extracteur pour obtenir une bonne efficacité pour cette opération.

**II-1-Introduction:**

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 taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation).[10]

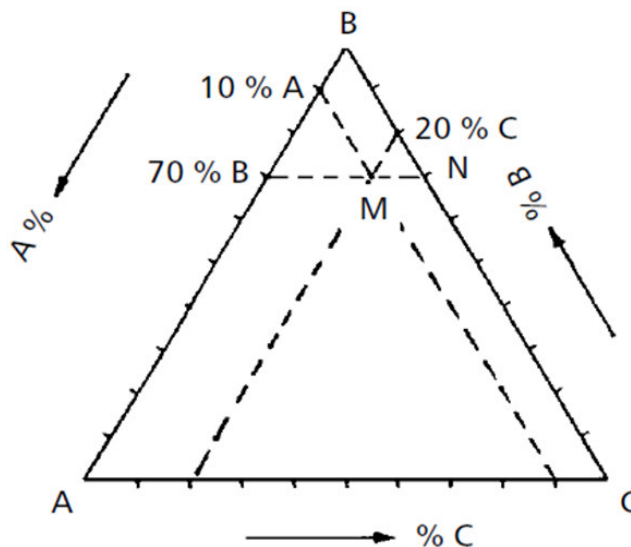
Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeurs des coefficients d'activité à dilution de l'hexane et du benzène dans les solvants polaires.

Bien entendu. Les équilibres liquide-liquide peuvent s'accompagner d'équilibres liquide-vapeur et la mise en œuvre des procédés de distillation azéotropique repose sur ces deux types d'équilibres entre phases.

Une revue relativement récente (Sorensen.1979), a examiné ces équilibres liquide-liquide du point de vue des données bibliographiques et a présenté les principales méthodes de calcul.[11]

**II-2- Diagramme ternaire :**

Le diagramme triangulaire (figure II.1) est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions.



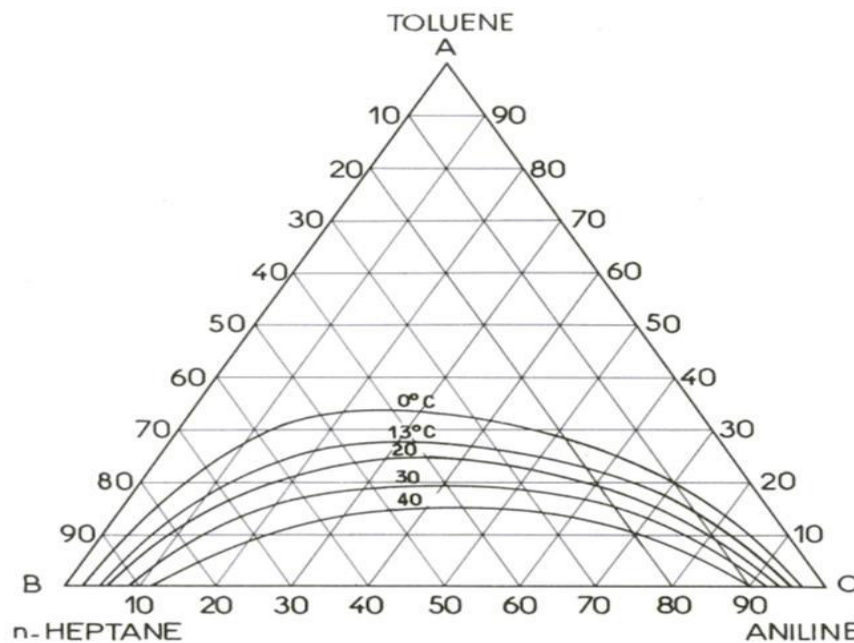
**Figure II.1** – Système ternaire ; diagramme triangulaire.

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est Constant et égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le Point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C.[12]

## II.2 Influence de la température et de la pression sur les diagrammes :

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur. Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme  $v=c+1-\phi$ , c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants. [14]



Figure(II.2) : L'influence de la température sur la zone de miscibilité.



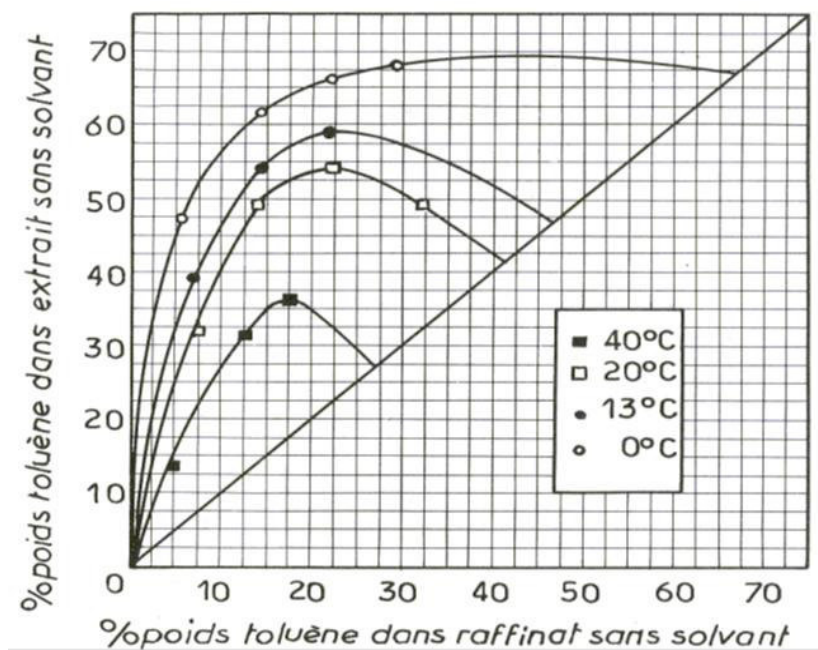


Figure (II.3) : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité

### II-3-Paramètres de suivant :

#### II -3-1 Le coefficient de distribution ou de partage et courbe de distribution :

Le coefficient de distribution ou de partage « m » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$m = \frac{c'}{c} = \frac{c_{in}V_{in}-cV}{cV'} \quad (II.1)$$

Où : C' : la concentration totale de soluté dans l'extrait.

C : la concentration totale de soluté dans le raffinat.

V : volume totale de la phase extrait.

V' : volume totale de la phase raffinat.

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.[13]

**II-3-2 Sélectivité :**

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant

$$\beta = K_B/K_A = Y_B X_A / Y_A X_B \quad (\text{II.2})$$

Le solvant est sélectif pour le constituant A (l'extrait s'enrichit en soluté) si :

$$K_A > K_B, \text{ donc } B > 1$$

Le solvant est sélectif pour le constituant B (le raffinat s'enrichit en soluté) si :

$$K_B > K_A, \text{ donc } B < 1$$

La sélectivité varie avec les facteurs dont dépendent  $K_A$  et  $K_B$ , à savoir la température et les titre en soluté.[12]

**II-4- Calcul des équilibres liquide-liquide :**

Le calcul des fugacités fera généralement appel à une méthode hétérogène, les lois de mélanges appliquées aux équations d'état ne pouvant, sous leur forme classique du moins, s'appliquer aux systèmes impliqués dans les équilibres liquide-liquide du fait de leur flexibilité limitée et de la polarité de certains des constituants. La condition d'équilibre liquide-liquide s'écrit :

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R} \quad (\text{II.4})$$

Est ainsi possible de relier le « pouvoir solvant », le « coefficient de partage » et la « sélectivité » aux coefficients d'activité  $\gamma_i^L$ .

« Pouvoir solvant », on entendra la solubilité d'un composé représentatif d'une famille donnée dans les solvants étudiés, par exemple de l'hexane dans les solvants polaires. La relation suivante qui précède, et désignant par l'indice 1 l'hexane, par l'exposant R la phase riche en hexane, et par l'exposant E celle riche en solvant, on voit que la solubilité de l'hexane s'exprime par la relation :

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad (\text{II.5})$$

Si, en outre, les solubilités réciproques de l'hexane et du solvant sont faibles, alors l'activité de l'hexane (égale au produit  $x_1^R \gamma_1^{L,R}$ ) dans la phase riche en hexane est très voisine de 1, (ainsi que l'activité du solvant dans la phase riche en solvant) et on peut écrire :

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}} \quad (\text{II.6})$$

Il existe dans la littérature de nombreuses données de coefficients d'activité à dilution infinie, qui, lorsqu'ils ont une valeur élevée, correspondent à l'inverse du pouvoir solvant.

Le « coefficient de partage » d'un composé correspond au rapport des compositions dans l'une et l'autre phase ; il est ainsi égal au rapport des coefficients d'activité :

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{\gamma_i^{L,R}}{\gamma_i^{L,E}} \quad (\text{II.7})$$

La « sélectivité », enfin, d'un solvant vis-à-vis de deux solutés, est égale au rapport des coefficients de partage, ou encore, au rapport des concentrations des deux solutés dans la phase extrait et dans la phase raffinat :

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{L,E}/\gamma_i^{L,E}}{\gamma_j^{L,R}/\gamma_i^{L,R}} \quad (\text{II.8})$$

Dans la mesure où cette phase raffinat est composée pour l'essentiel des deux solutés, et que, dans cette phase, leurs coefficients d'activité sont voisins de l'unité, alors on peut écrire :

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^{L,E}}{\gamma_i^{L,E}} \quad (\text{II.9})$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants. [15]

### II-5- La relation de Gibbs-Duhem :

La notion de non idéalité a imposé d'introduire un coefficient d'activité  $\gamma_i$  pour la phase liquide. Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de **Gibbs-Duhem** qui s'écrit pour un mélange de deux constituants :

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (\text{II.10})$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad \text{II. à}$$

m : nombre de constituant dans le mélange.

n : nombre de moles de constituant i.

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à l'équation (II.10), on relie les coefficients d'activité individuels  $\gamma_i$  à l'enthalpie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j, i \neq j} \quad (\text{II.11})$$

Les équations (II.10) et (II.11) sont utiles dans la pratique puisqu'elles permettent d'interpoler ou d'extrapoler des données incomplètes par rapport à la composition, pourvu que l'on connaisse une expression mathématique de  $G^E$  en fonction de la composition, appelé modèle de coefficient d'activité. [16]

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II.12})$$

### II-6 -Les modèles de coefficient d'activité :

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corrélérer ces derniers, on fera appel aux modèles déjà présentés (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...), et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres. [14]

Les modèles de Van Laar et de Margules dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires. [15]

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIQUAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contributions de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC. [12]

#### II.6.1 L'équation de WILSON:

Développée en 1964 par GM.WILSON [16], elle contient uniquement deux paramètres ajustables. Depuis son introduction, sous sa forme binaire elle a suscité une grande attention en raison de sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non idéaux.

Dans l'équation de WILSON, les effets de la différence dans la taille moléculaire et les forces intermoléculaires sont incorporés par extension du modèle de Flory-Huggin. Des fractions globales de volume de solution sont remplacées par la fraction locale de volume, qui est liées aux ségrégations locales des molécules provoquées par des différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. Le concept de composition locales qui diffèrent des compositions globales pour une solution binaire équimolaire globale. L'énergie libre d'excès pour un système binaire est donnée

$$\frac{G_E}{RT} = - \sum_{i=1}^n \ln \left[ \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} \cdot x_j \right] \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \exp \left[ \frac{(\Lambda_{ij} - \lambda_{ij})}{RT} \right] \quad (\text{II. 14})$$

Où :  $i \neq j$

Dans le cas où :  $i=j \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda_{ij} = 1$

- $V_i, V_j$  : sont les volumes molaires à température donnée des constituants  $i$  et  $j$  purs.

- $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  : est l'énergie d'interaction entre une molécule du constituant  $i$  et une autre molécule du constituant  $j$ . Donc la variation du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^N X_j \cdot \Lambda_{ij} \right] - \sum_{K=1}^N \frac{X_K \cdot \Lambda_{Ki}}{\sum_{j=1}^N X_j \cdot \Lambda_{Kj}} \quad (\text{II. 15})$$

$\Lambda_{ij}$  : paramètre d'interaction de WILSON.

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

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \cdot \ln[X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})] - X_2 \ln[X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})] \quad (\text{II. 16})$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$\ln(\gamma_1) = \ln[X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})] + X_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})} \right] \quad (\text{II. 17})$$

Les paramètres de WILSON  $\Lambda_{ij}$  peuvent être calculés à diluant infini et on a :

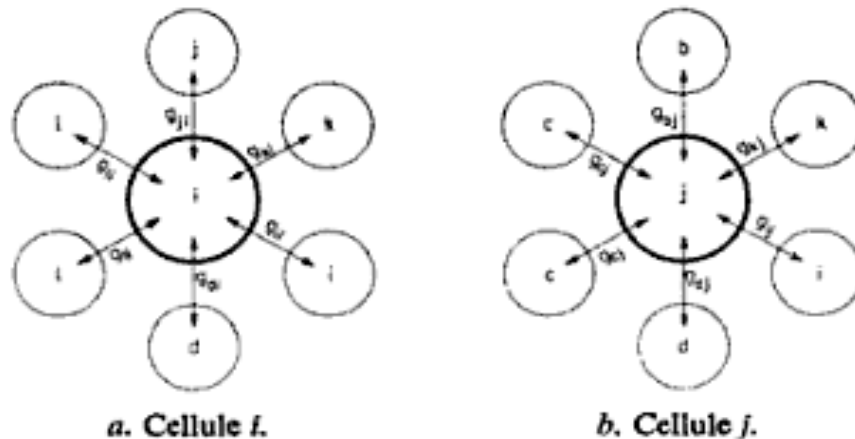
$$\ln(\gamma_1^\infty) = \ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad \text{et} \quad \ln(\gamma_2^\infty) = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \quad (\text{II. 18})$$

Les  $\Lambda_{ij}$  avec  $i \neq j$  doivent être positifs et si  $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$  alors la solution est idéale. Si  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  sont supérieurs à l'unité, on a une déviation positive par rapport à l'idéalité, et dans le cas contraire c'est la déviation négative, et aussi les paramètres  $\Lambda_{ij}$  sont indépendants de la composition et a priori aussi approximativement, indépendants de la température.

L'équation de WILSON est actuellement l'une des plus recommandées parce qu'elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeurs isobares, mais l'adaptation de l'équation de WILSON aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire. [17]

### II.6.2 L'équation NRTL (Non Random Tow Liquids) :

L'équation NRTL, assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants. [18]



Le modèle représentant l'équation NRTL a été retenu en raison des avantages suivants :

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
- Elle permet de représenter les enthalpies de mélange. [19]
- **II.6.3 L'équation UNIQUAC (Universal Quasi chemical Activity coefficient)[13] :**

L'équation UNIQUAC (UNIversal QUasi-chemical Activity Coefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975). L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

Un terme combinatoire qui prend en compte des différences de taille entre molécules. Il fait intervenir deux paramètres de corps purs : le volume et l'aire de Van Der Waals ( $r_i$  et  $q_i$ ).

Un terme résiduel, qui prend en compte les interactions entre molécules, et qui a la forme d'un terme de compositions locales. Il fait intervenir deux paramètres d'interaction par binaire ( $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ ).

Elle s'écrit :

$$\mathbf{g}^E = \mathbf{g}^{E,comb} + \mathbf{g}^{E,res} \quad (\text{II. 19})$$

Avec

$$\mathbf{g}^{E,res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{II. 20})$$

$$\mathbf{g}^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{II. 21})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_j} \quad (\text{II. 22})$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (\text{II. 23})$$

Le nombre de coordination du réseau,  $Z$ , est pris égal à 10. On notera que le terme résiduel, qui représente les interactions énergétiques, fait intervenir les surfaces des molécules (ou leurs fractions surfaciques), ce qui exprime bien que ces interactions ont lieu par contact entre molécules.

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre..

#### II.6.4 Contributions de groupes : équation UNIFAC :

En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules.

La plus utilisée des expressions des coefficients d'activité en contribution de groupes est l'équation UNIFAC (UNIQUAC Fonctional group Activité Coefficient : Fredenslund et Prausnitz, 1975). Cette équation continue d'être régulièrement améliorée, et les paramètres remis à jour depuis cette date par l'équipe de Lyngby (Danemark).

Comme son nom l'indique, l'équation UNIFAC est dérivée d'UNIQUAC (cf plus haut). Chaque molécule dans le mélange est décrite en termes de groupes fonctionnels. Ainsi, la molécule de propanol est-elle constituée d'un groupe  $\text{CH}_3$ , d'un groupe  $\text{CH}_2$  et d'un groupe  $\text{OH}$ .

On considère ainsi quelque 120 groupes fonctionnels différents (appelés aussi « groupes secondaires »).

Parmi ces groupes, on conçoit que CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>, par exemple, ne diffèrent que par leurs tailles, mais que leurs interactions énergétiques avec les autres groupes seront identiques. On réunit ainsi les groupes fonctionnels en 55 groupes principaux : le groupe principal « CH<sub>2</sub> » réunit les groupes secondaires CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH et C (reliés au reste de la molécule par des liaisons simples) ; le groupe principal « ACH » (carbone dans un cycle aromatique), contient les groupes secondaires AC (carbone substitué) et ACH. Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupes fonctionnels principaux à elles seules.

Pour chaque groupe fonctionnel secondaire, on définit deux paramètres,  $R_k$  et  $Q_k$ , qui sont son volume et son aire (2 fois 120 paramètres). On a besoin, en plus, de la matrice des paramètres d'interaction entre groupes principaux (matrice 55 x 55).

Comme UNIQUAC, l'expression des coefficients d'activité par UNIFAC présente deux termes :

Le terme combinatoire a exactement la même forme que dans UNIQUAC. Simplement, les paramètres moléculaires  $r_i$  et  $q_i$  sont calculés par sommation à partir des paramètres des groupes fonctionnels constitutifs  $R_k$  et  $Q_k$

Le terme résiduel est calculé en remplaçant conceptuellement la solution réelle par la « solution de groupes », obtenue en « cassant » chaque molécule en ses groupes fonctionnels, que l'on imagine ainsi se comportant comme des espèces indépendantes en solution. Les paramètres d'interaction entre groupes étant connus, on peut calculer le coefficient d'activité résiduel du groupe de type  $k$  dans la solution de groupes, soit  $\Gamma_k$ , en utilisant l'expression du terme résiduel d'UNIQUAC.

Le coefficient d'activité résiduel de l'espèce moléculaire  $i$  s'en déduit par la formule empirique :

$$\ln \gamma_i^{(res)} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{II. 24})$$

Où  $v_k^{(i)}$  est le nombre d'occurrences du groupe  $k$  dans la molécule  $i$ , et  $\Gamma_k^{(i)}$  le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  dans la solution de groupes obtenue à partir de la molécule  $i$  pure. Ce terme est nécessaire pour assurer que le coefficient d'activité d'une espèce pure est bien égal à 1.

Un gigantesque travail de régression de données d'équilibre liquide-vapeur a été entrepris pour compléter progressivement la matrice des paramètres d'interactions entre groupes principaux. Des mises à jour et des extensions sont publiées périodiquement. Bien que cette matrice ne soit actuellement remplie qu'à moitié à peu près, l'équation UNIFAC est utilisable pour représenter



l'équilibre liquide vapeur de nombreux mélanges. Son avantage principal est de ne pas demander à l'utilisateur final de déterminer des paramètres d'interaction spécifiques à son système ; cela se paye naturellement par une précision moindre, mais souvent acceptable pour un pré-design de procédé de séparation.

L'équation UNIFAC permet effectivement de représenter convenablement un grand nombre de systèmes. Elle autorise même la "prédiction" du comportement de systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales, avec en général un assez bon degré de fiabilité. C'est donc une équation souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement d'un procédé. Mais à partir du moment où on dispose de données expérimentales, il est préférable d'ajuster les paramètres d'un modèle sur ces données, on aura de toute façon une meilleure précision qu'avec UNIFAC. [12]

## Introduction

Dans ce chapitre, on présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données de la courbe de solubilité et les droites d'équilibre pour les différents systèmes ternaires (eau - acide lactique - MIBK, (eau - acide acétique - MIBK) en présence de différents sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à une température ambiante et une pression atmosphérique

### III.1 Produits chimiques utilisés :

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.

**Tableau (III.1):** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Caractéristiques Substance	Pureté (%)	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Densité (d)	Indice de réfraction ( $\eta_D^{20}$ )
Eau $\text{H}_2\text{O}$	–	ENPEC	–	–	1.334
Acide Acétique $\text{CH}_3\text{COOH}$	99.5	EDEN-LABO	–	1.0495	1.3698
MIBK	98	Fluka	114 - 117	0.801	1.341
Acide lactique	85 - 90	BIOCHEM Chemopharma		1,2485	1,4414
Chlorure de sodium $\text{NaCl}$	99.5	BIOCHEM Chemopharma	58.44	–	–
Sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	99.0	BIOCHEM Chemopharma	142.04	–	–

#### a) Acide acétique :

##### *Propriétés :*

L'acide acétique pur, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  connu sous le nom d'acide acétique glacial est un liquide conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût aigre et son odeur piquante. C'est un antiseptique et un désinfectant.

##### *Utilisation :*

L'acide acétique est le plus utilisé des acides carboxyliques. C'est un réactif utilisé pour la production de beaucoup de produit chimique. L'utilisation la plus fréquente la fabrication du monomère d'acétate de vinyle, suivi par l'anhydride acétique et la production d'aster. L'utilisation majeure de l'acide acétique se rencontre dans la production du monomère d'acétate

de vinyle (AVM) 40%, anhydride acétique 25%, ester 15%, pour la production du vinaigre et comparativement faible 15% et 15% pour les autres produits.

**b) Acide lactique :**

**Propriété :**

Connu aussi sous le nom d'acide du lait, est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est  $C_3H_6O_3$  et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxy-propanoïque. Comme il possède un carbone asymétrique, il existe 2 énantiomères de l'acide lactique. Le premier est connu sous le nom L(+) acide lactique ou (S) acide lactique, son image dans le miroir, est la forme D(-) acide lactique ou (R) acide lactique. C'est la forme L(+) qui est la plus importante au niveau biologique.

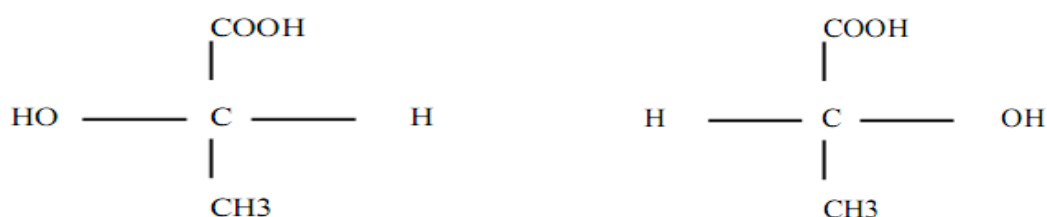
A l'état pur il présente sous la forme de cristaux sirupeux, hygroscopiques, extrêmement soluble dans l'eau à température ambiante, il est aussi soluble dans certains solvants organiques.

**Utilisation :**

En 1982, la production mondiale en acide lactique atteignait 24 à 28 Kt. Plus de la moitié de cette production était utilisée dans l'industrie agroalimentaire (comme acidifiant et conservateur). Presque un cinquième était utilisé pour produire le stéaroyl-2-lactylate de calcium ou de sodium (levures), le reste était utilisé dans l'industrie pharmaceutique (coagulant de sang...) ou bien dans des applications techniques (plastiques biodégradables).

Son utilisation dans le domaine de l'agroalimentaire couvre essentiellement la régulation de l'acidité de certains produits alimentaires et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère par rapport aux autres composés organiques.

Il possède aussi des applications non alimentaires particulièrement pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles ainsi que la synthèse d'insecticides. Il est largement utilisé aussi dans la production de produits cosmétiques comme une alternative à l'acide glycolique. [2]



Acide Lactique L(+)

Acide Lactique D(-)

### III.2 Matériels :

- Balance électrique (YP402N) avec une précision 0.01 g
- Agitateur (Nahita Modèle 690)
- Burette (Nahita) de 50 ml
- Réfractomètre (modèle 2WAJ)
- Ampoule à décanté (Nahita) de 100 ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique, Acétone,

### III.3 Techniques expérimentales:

La mesure expérimentale de l'équilibre liquide-liquide doit réaliser deux choses:

- Il faut localiser la position de la courbe de solubilité;
- Il faut déterminer la composition des phases coexistantes, qui situent les extrémités des droites d'équilibre.

Pour construire les courbes binodales ou les isothermes de la solubilité en utilisant la méthode du « Cloud Point » (point trouble) décrite par Letcher et Siswana. Les droites d'équilibres ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite par Briggs et Comings.

#### III.3.1 Construction de la courbe binodale:

D'une manière générale, on détermine les points de la courbe binodale en rajoutant à un binaire hétérogène le troisième produit jusqu'à atteindre l'homogénéité. On repère le volume versé, et on calcule la composition du mélange. La construction de la courbe de solubilité se fait en deux parties. Dans la première partie, on doit préparer une série des mélanges binaires hétérogènes (solvant+eau) de volumes connus. L'eau utilisée est mélangée avec des quantités bien déterminées du sel (5%, 10% et 15% en masse). Ensuite, les mélanges préparés ont été titré par du soluté à l'aide d'une burette. Les mélanges ont été maintenu dans un état d'agitation constante par un agitateur de type (Nahita Modèle 690) jusqu'à la disparition de la turbidité au point trouble. On note le volume du soluté versé, et à l'aide d'une micropipette, une petite quantité de la solution est prise afin de mesurer l'indice de réfraction de chaque échantillon préparée en utilisant un réfractomètre du type (WYA Abbe Réfractomètre (2WA-J)).

La deuxième partie s'agit de suivre les mêmes étapes précédentes, mais cette fois les mélanges binaires initiaux sont (soluté + diluant), on ajoute le troisième élément (solvant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

La conversion des compositions obtenue en poids (masses) à des fractions massique est déterminée par la relation suivante :

$$W_i = \frac{m_i}{m_T}$$

Avec :

$W_i$ : la fraction massique du constituant (**i**) (Acide, Solvant, Eau).

$m_i$ : la masse initiale en (g) du constituant (**i**).

$m_T$ : la masse totale en (g) du nouveau mélange. (Après titrage)

### III.3.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line)

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 20g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 3 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 ml pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

Les compositions de chaque constituant ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes d'étalonnage.

### III.4 Résultats et Discussion

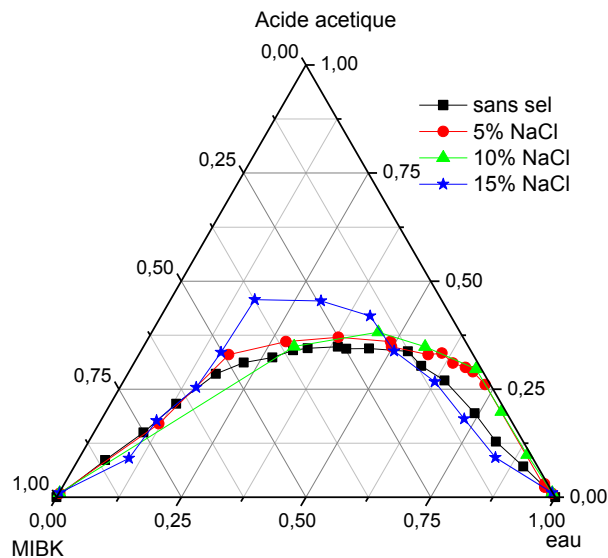
Les résultats expérimentaux obtenus à une température ambiante pour les deux systèmes (Eau+Acide Acétique+MIBK) et (Eau-Acide Lactique + MIBK) en présence des sels (NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différents pourcentages massiques du sel, selon la procédure expérimentale décrite précédemment, sont présentés dans les figures ci-dessous.

#### III.4-1 Système (Eau-Acide Acétique-MIBK) :

Les courbes de solubilité et les droites d'équilibres du système eau –acide acétique –MIBK sans et avec sels (NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont montrées dans le tableau et les figures suivants :

**a- Système (eau-acide acétiques-MIBK) avec NaCl**

Les résultats expérimentaux des courbes binodals du système (eau-acide lactique-MIBK) en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium (NaCl) pour différents pourcentages massiques de 0%, 5%, 10% et 20% sont montrés dans la figure suivante :



**Figure (III.1):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%

Les données expérimentales d'équilibre (tie-Line) pour le système (Eau (A) + Acide Acétique(B)-MIBK(C)) avec différentes pourcentage du sel NaCl sont résumés dans le tableau suivant :

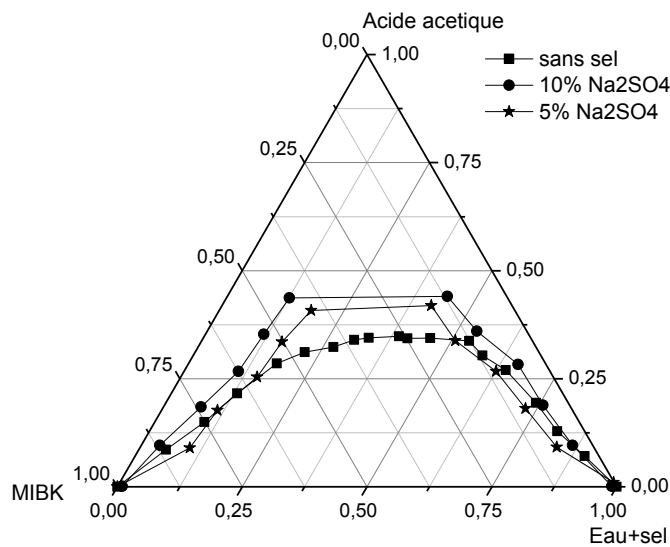
**Tableau (III.2) :** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel NaCl

Phase raffinat			Phase extrait		
<b>5% NaCl</b>					
<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>	<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>
0.971	0.027	0.0015	0.004	0.008	0.987
0.732	0.261	0.006	0.125	0.261	0.711
0.648	0.307	0.043	0.187	0.322	0.006
<b>10% NaCl</b>					
<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>	<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>
0.997	0.003	0.001	0.001	0.01	0.989

0.898	0.099	0.002	0.153	0.084	0.763
0.789	0.202	0.008	0.194	0.161	0.645
15% NaCl					
<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>	<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>
0.987	0.008	0.003	0.005	0.008	0.986
0.845	0.083	0.070	0.103	0.0926	0.803
0.513	0.336	0.150	0.172	0.338	0.488
0.732	0.172	0.095	0.114	0.177	0.706
0.626	0.270	0.102	0.155	0.256	0.587

**b- Système (eau-acide acétique-MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

La courbe binodale de ce système (eau-acide acétiques-MIBK) en présence d'un sel bivalent Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes pourcentage 0%, 5% et 10% est représentée par la figure suivante :



**Figure (III.2):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0%,5%, 10%

Les données d'équilibre de ce système sont regroupées dans le tableau suivant avec différentes pourcentage du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

**Tableau (III. 3) :** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Phase raffinat			Phase extrait		
5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.865	0.092	0.041	0.016	0.004	0.980
0.759	0.190	0.049	0.039	0.092	0.868
0.539	0.364	0.096	0.112	0.26	0.626
0.451	0.434	0.114	0.118	0.354	0.526
10% $\text{Na}_2\text{SO}_4$					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.982	0.013	0.004	0.082	0.01	0.903
0.923	0.04	0.03	0.087	0.027	0.884
0.837	0.092	0.070	0.110	0.078	0.810
0.626	0.270	0.102	0.157	0.251	0.590
0.508	0.336	0.155	0.169	0.326	0.504
0.411	0.420	0.163	0.187	0.410	0.401

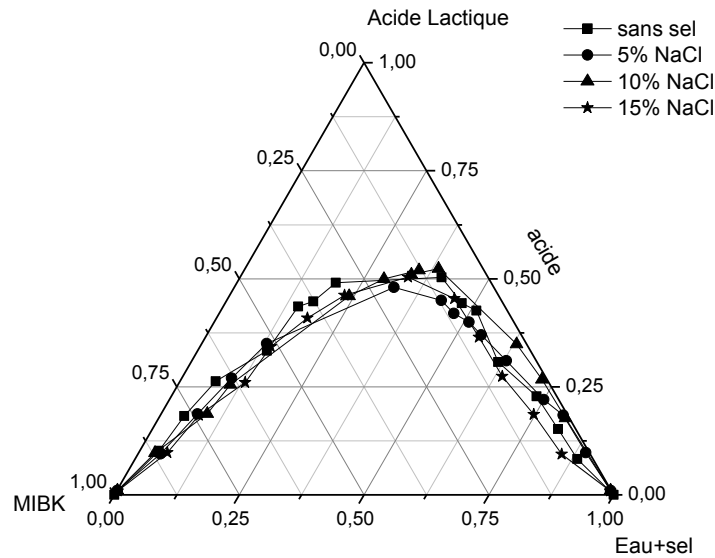
#### III.4-1 Système (Eau-Acide Lactique-MIBK) :

Les courbes de solubilité et les droites d'équilibres du système eau –acide Lactique –MIBK sans et avec sels ( $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sont montrées dans le tableau et les figures suivants :

##### a- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec $\text{NaCl}$

Les résultats des courbes binodals du système (eau-acide lactique-MIBK) en présence d'un sel chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) pour différents pourcentages massiques de 0%, 5%, 10% et 15% sont montrés dans la figure suivante :





**Figure (III.3):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Lactique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%

Les données d'équilibre expérimentales pour le système (Eau (A) + Lactique(B)-MIBK(C)) avec différentes pourcentage du sel NaCl sont résumés dans le tableau suivant :

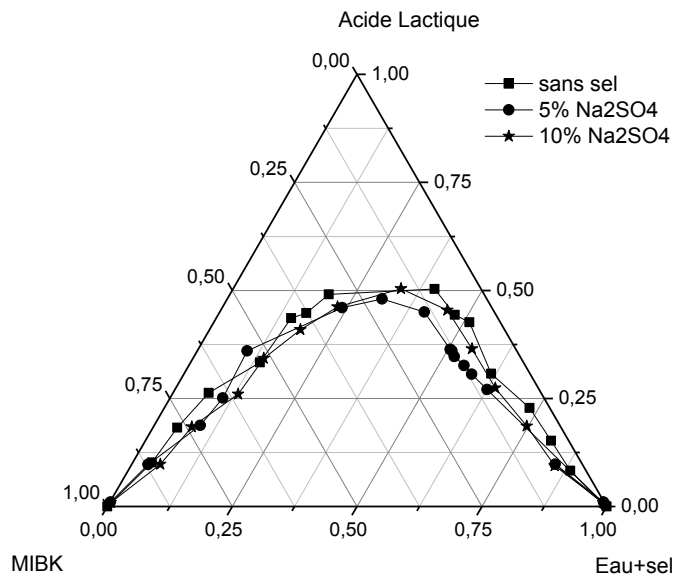
**Tableau (III.4) :** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + MIBK) avec sel NaCl

Phase raffinat			Phase extrait		
<b>5% NaCl</b>					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.988	0.014	0.003	0.005	0.007	0.987
0.898	0.092	0.009	0.047	0.088	0.860
0.750	0.220	0.03	0.093	0.164	0.740
0.652	0.286	0.06	0.134	0.234	0.631
0.461	0.425	0.112	0.133	0.356	0.509
<b>10% NaCl</b>					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.846	0.097	0.055	0.063	0.092	0.843
0.752	0.181	0.066	0.083	0.181	0.734
0.647	0.270	0.082	0.133	0.261	0.600
0.550	0.364	0.080	0.143	0.345	0.510

0.449	0.462	0.087	0.190	0.406	0.403
-------	-------	-------	-------	-------	-------

**b- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

La courbe binodale de ce système (eau-acide acétiques-MIBK) en présence d'un sel bivalent Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes pourcentage 0%, 5% et 10% est représentée par la figure suivante :



**Figure (III.4):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système

**Tableau (III.5) :**(Eau+A.Lactique+MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0%,5%, 10% Les données d'équilibre de ce système sont resumés dans le tableau suivant avec différentes pourcentage du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

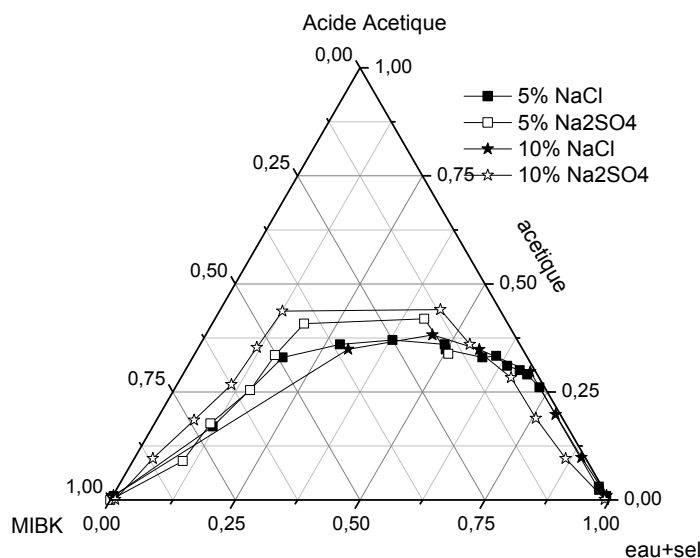
Phase raffinat			Phase extrait		
<b>5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>Lactique</sub>	W <sub>MIBK</sub>	W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>Lactique</sub>	W <sub>MIBK</sub>
0.857	0.092	0.049	0.030	0.102	0.867
0.624	0.275	0.100	0.097	0.186	0.716
0.558	0.326	0.115	0.113	0.242	0.643
0.414	0.443	0.141	0.100	0.359	0.540
<b>10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>acétique</sub>	W <sub>MIBK</sub>	W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>acétique</sub>	W <sub>MIBK</sub>
0.990	0.0133	0.0035	0.058	0.013	0.928
0.923	0.056	0.026	0.067	0.036	0.896
0.783	0.167	0.048	0.081	0.130	0.788
0.688	0.251	0.059	0.130	0.265	0.663

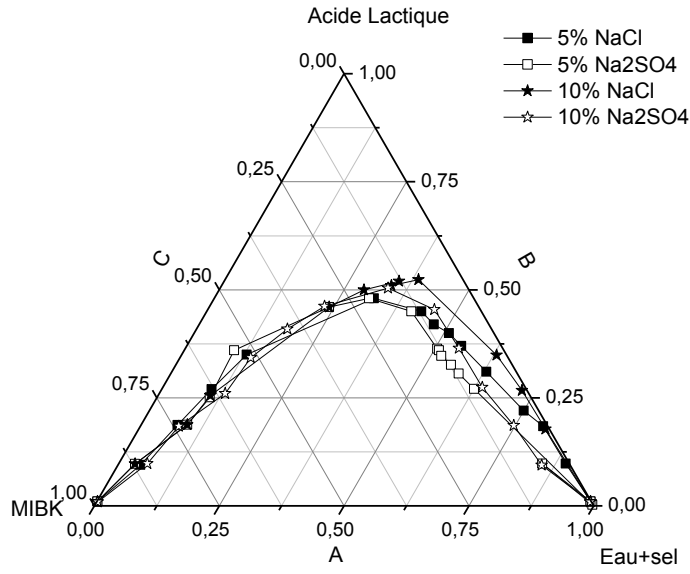
### Interprétation

On peut constater que l'addition des sels a provoqué l'effet «*salting-out*» de l'acide acétique de la phase aqueuse vers la phase organique. Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécules d'eau autour des molécules organiques (soluté) causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel (solvation) encourageant ainsi la migration des molécules du soluté vers la phase organique.

La figure (III.5) montre que l'effet de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est plus important que celui de  $\text{NaCl}$  pour le système (eau-acide acétiques-MIBK) à différents pourcentage 5% et 10%. Par conséquent, le «*salting-out*» de l'acide acétique par le sulfate de sodium est plus prononcé que par le chlorure de sodium. L'augmentation de la concentration du sel dans la phase aqueuse augmente la dispersion du soluté vers la phase organique.

Figure (III.6) montre que l'influence du sel  $\text{NaCl}$  est plus important que le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour le système (eau-acide lactique-MIBK)





**Figure (III.5):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+ A. Lactique +MIBK) avec NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5%, 10%



## *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés et basés sur l'effet de sel à l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par le solvant organiques méthyl isobuthyl cétone (MIBK) à partir de la phase aqueuse.

L'objectif de notre travail a pour but d'avoir le meilleur sel qui a une bonne efficacité sur l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques (acides acétique et lactique)

Nous avons étudié deux systèmes (Eau+ Acide Acétique+ MIBK) et (Eau+ Acide Lactique+ MIBK) en présence des sels tels que le chlorure et le sulfate de sodium. Ces derniers ont affecté l'équilibre où le système est séparé en deux phases différentes. L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (Acide Acétique ou acide lactique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique.

Il est remarqué que l'effet « *Salting-out* » dans le cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est le plus important que celui du  $\text{NaCl}$ . pour le système (Eau+ Acide Acétique+ MIBK) , par contre les sel  $\text{NaCl}$  présente une plus efficacité que le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



# DEDICACE

*À mes chers parents,*

*À mes frères et sœurs,*

*À toute ma famille,*

*Et à mes amis*

SAIDA GOSSA



## *Introduction générale*

Le besoin de séparer des mélanges est de plus en plus important dans les industries des procédés. Avec l'intérêt croissant porté aux matières et aux carburants de la substitution, couplée à la nécessité de lutter contre la pollution de l'environnement et de recycler les produits, la diversité des types de séparation qui doivent être réalisés s'est considérablement élargie. Parmi les plus utilisés c'est l'extraction. [1]

Extraction liquide-liquide est **une technique de séparation** largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les séparations qu'elle permet de réaliser sont en réalité le résultat de la conjonction d'un grand nombre de phénomènes physico-chimiques.

Les applications majeures de l'effet du sel sont dans les processus de la séparation différents par exemple, dans la rectification, changer azéotropique s'ils peuvent se produire, dans extraction changer des intervalles de la miscibilité, dans absorption et cristallisation, changer les coefficients de la distribution [2].

En effet l'addition d'un sel à une solution aqueuse a une grande influence sur la solubilité d'un composé organique. Si la solubilité augmente on a l'effet de «**Salting-In**» dans le cas contraire où il y'a une diminution de solubilité, c'est le «**Salting-Out**» [3].

Ce travail porte sur l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau-acides carboxyliques- méthyle isobutyl cétone MIBK) en présence de deux sels chlorure et sulfate de sodium ( $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à différentes pourcentages (5%, 10% et 20%).

Le présent manuscrit présentant ce travail est entamé par une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.

- Le chapitre I, sera consacré à une présentation de l'extraction liquide-liquide et les mécanismes d'extraction liquide-liquide.
- Le deuxième chapitre concerné sur l'étude de l'équilibre liquide-liquide et aussi les modèles thermodynamique NRTL, UNIQUAC, UNIFAC et WILSON.
- Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour l'étude l'effet de sels sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires et les résultats obtenus et leurs discussions

[2] Jose M.Marco, Maria I.Galan, and Jose Costa .J.Chem .Eng . Data 1988,33,524-527.

[3] **M.B.** King, phase equilibrium in mixture .

**LISTE DES FIGURES**

<b>Figure I.1</b> schéma d'un bac mélangeur décanteur.	2
<b>Figure II.1</b> Système ternaire ; diagramme triangulaire.	8
<b>Figure II.2</b> L'influence de la température sur la zone de miscibilité.	9
<b>Figure II.3</b> L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité.	10
<b>Figure (III.1):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%.	26
<b>Figure (III.2):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0%,5%, 10% .	27
<b>Figure (III.3):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Lactique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%.	29
<b>Figure (III.4):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système.	30
<b>Figure (III.5):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+ A. Lactique +MIBK) avec NaCl et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 5%, 10% .	32





**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau (III.1):</b> Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	22
<b>Tableau (III.2) :</b> Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel Na Cl.	26
<b>Tableau (III. 3) :</b> Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	28
<b>Tableau (III.4) :</b> Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + MIBK) avec sel Na Cl.	29
<b>Tableau (III.5) :</b> (Eau+ A .Lactique+ MIBK) avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0%,5%, 10% Les données d'équilibre de ce système sont résumés dans le tableau suivant avec différentes pourcentage du sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30

# DEDICACE

*À mes chers parents,*

*À mes frères et sœurs,*

*À toute ma famille,*

*Et à mes amis*

**SAIDA GOSSA**





Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



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

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du diplôme de Master en : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

## Titre

*Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide  
des systèmes ternaires (Eau + Acide carboxyliques-MIBK)*

Présentée par :

**GOSSA Saida**

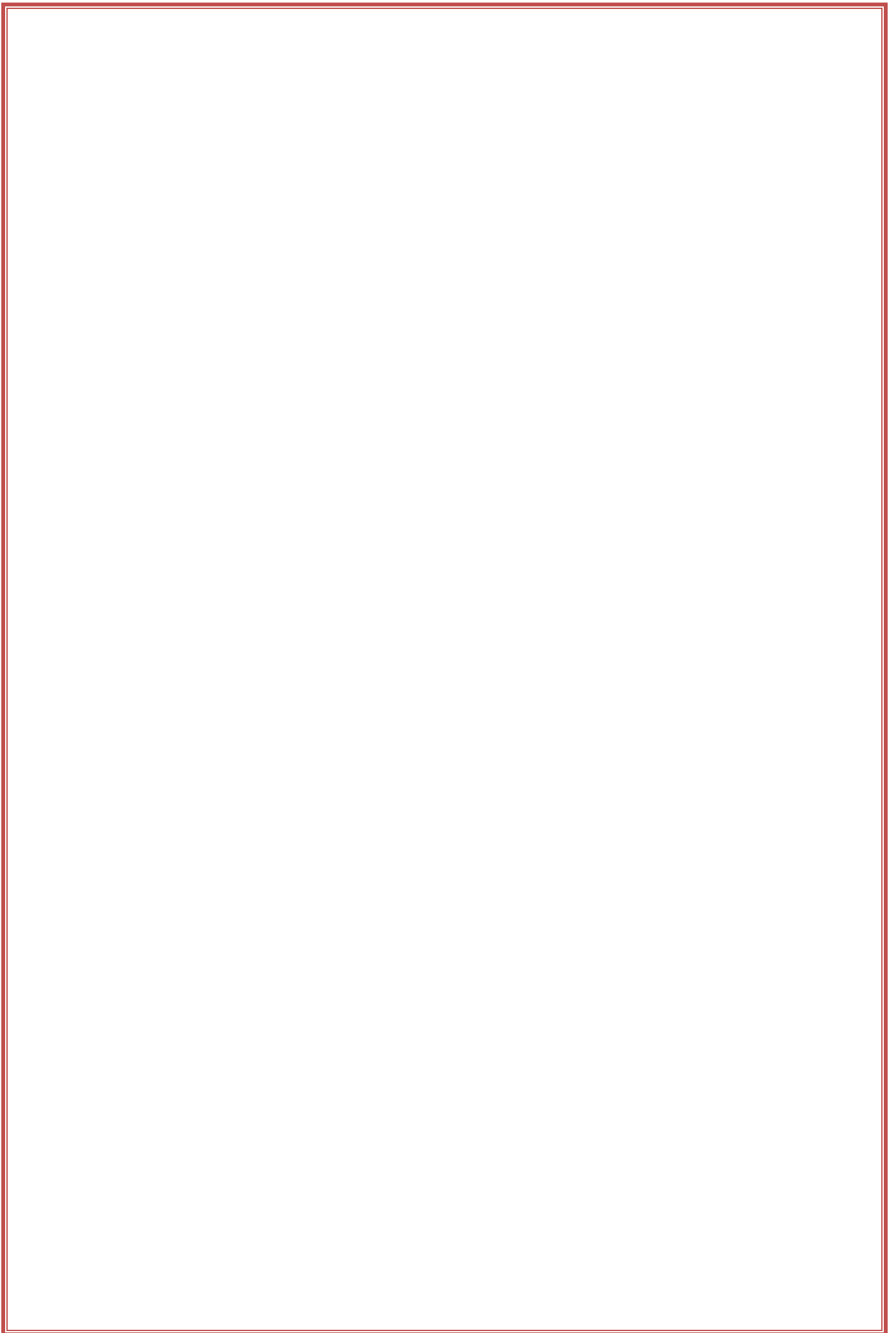
**Devant le jury composé de :**

**Président : Pr. HASSEINE Abdelmalek**

**Examineur : MC.MERZOUGUI Abdelkrim**

**Encadreur : MC.LAIADI Djemoui**

**Promotion Juin 2016**



# DEDICACE

*À mes chers parents,*

*À mes frères et sœurs,*

*À toute ma famille,*

*Et à mes amis*

SAIDA GOSSA

## Remerciements

*Avant tout, nous doit remercier dieu de tout la puissant qui nous donnons la force pour achever cette travail.*

*La grande merci à notre encadreur Monsieur. **Laiadi Djemoui** enseignant à l'université de Biskra département de chimie industrielle, pour son suivi sérieux, ses encouragements et ces conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé son estimé et sa confiance.*

*Nous tenons exprimer mes profondes gratitudees à Monsieur **Pr.Hasseine Abd Elmalek** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi que Monsieur **Merzougui Abdelkrim** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

*Mercie à tous les enseignants du département de chimie industrielle.*

*Enfin, nous espérons que ce travail soit la bonne expression de nous gratitude.*

***Mercie à tous.***

**Titre : Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau-acides carboxyliques - MIBK).**

**Résumé :**

En effet, la présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre, en l'augmentant ou en la diminuant donnant lieu au « Salting-out » et « Salting-in » respectivement. L'addition d'un sel dans une solution aqueuse introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre et qui influent directement sur le coefficient de distribution du soluté.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (eau+ acide acétique +MIBK), (eau + acide lactique + MIBK); en présence des sels minéraux tel que le chlorure et le sulfate de sodium à différentes pourcentage 5%, 10% et 15% sont étudiés à température ambiante.

L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (acide acétique ou acide lactique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique.

Il est remarqué que l'effet « Salting-out » dans le cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est le plus important que celui du  $\text{NaCl}$ . pour le système (Eau+ Acide Acétique+ MIBK) , par contre les sel  $\text{NaCl}$  présente une plus efficacité que le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Mots-clés :** Équilibre liquide-liquide, acide carboxylique, MIBK,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**العنوان:** الدراسة التطبيقية لتأثير الملح على توازن سائل سائل على الانظمة (ماء+حمض الخل+ مثيل ايزوبوتيل سيتون) و(ماء+ حمض اللبن+ مثيل ايزوبوتيل سيتون)  
**ملخص:**

يدير هذا العمل في اطار البحث عن املاح قادرة على تحسين استخراج حمض الخل وحمض اللبن من وسط مائي باستخدام مثيل ايزوبوتيل سيتون .  
ان وجود الملح يؤثر على ذوبانية العناصر الموجودة في محلول مائي وخاصة المذاب .ان مفهوم "Salting-out" تتمثل في زيادة المذاب و مفهوم " Salting-in " يمثل النقصان.  
والنتائج توضح وجود ملح نترات الصوديوم احسن منه في حالة كلور الصوديوم. كما وجد انه الزيادة في التملح تخفض تركيز المذاب في المحلول المائي , وتؤدي الى زيادة المحلول العضوي  
والملاحظ ان التملح التدريجي في حالة نترات الصوديوم احسن من كلور الصوديوم .

**كلمات مفتاحية:** توازن سائل - سائل، حمض الخل ، حمض اللبن، تأثير الملح.



**Titre : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaires (eau + acide acétique + acide lactique + sel+ MIBK).**

**Résumé :**

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (eau+ acide acétique +MIBK), (eau + acide lactique + MIBK); et les systèmes quaternaires (eau + acide acétique + acide lactique + Na CL+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MIBK), sont étudiés à température constante 21°C et pression ambiante. Coefficient de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité des Sel Na CL ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les diagrammes de solubilité pour les systèmes ternaires et quaternaires, dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

La sélectivité est calculée pour évaluée l'efficacité de solvant. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. En addition, les paramètres d'interaction pour les systèmes ternaire sont déterminés par les modèles UNIQUAC et NRTL.

**Mots-clés :** Équilibre liquide-liquide, système quaternaire, acide carboxylique, MIBK, UNIQUAC, NRTL.

**Title: Experimental study of equilibrium liquid-liquid to the quaternary systems (water + acid acetic + acid lactic + Na CL or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MIBK).**

**Abstract:**

Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of (water+ MIBK+ acetic acid), (water + lactic acid +MIBK),; and quaternary systems (water + acetic acid + lactic acid + Na CL or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MIBK) are studied at constant temperature 22°C and ambient pressure. Distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of Na CL ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The diagrams for ternary and quaternary systems in this work including the experimental are presented.

The selectivity was calculated to evaluate the efficacy of solvent. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations. In addition, these experimental tie-line data were also correlated with NRTL and UNIQUAC models.

**Key words:** Liquid-liquid Equilibrium, quaternary system, carboxylic acid, MIBK, UNIQUAC, NRTL.

**العنوان:** الدراسة التطبيقية لتوازن محلول-محلول للأنظمة الرباعية (ماء + حمض الخل + حمض اللبن + ملح كلور الصوديوم او ملح كبريتات البوتاسيوم+مثيل ايزوبوتيل سيتونون).

**ملخص:**

معطيات توازن محلول-محلول لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + حمض الخل + مثيل ايزوبوتيل سيتونون)، (ماء + حمض اللبن + مثيل ايزوبوتيل سيتونون)، والأنظمة الرباعية (ماء + حمض الخل + حمض اللبن + مثيل ايزوبوتيل سيتونون ملح كلور الصوديوم او ملح كبريتات البوتاسيوم) درست عند درجة حرارة ثابتة 22 د م و تحت ضغط محلي . حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية كل من ملح كلور الصوديوم او ملح كبريتات البوتاسيوم. الرسومات البيانية للأنظمة الثلاثية و الرباعية في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي. من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب الاختيارية. و لدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طرق مثل طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند. بالإضافة إلى استعمال بعض النماذج الترموديناميكية لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة الثلاثية كنموذج UNIQUAC و NRTL .

**الكلمات الدالة:** توازن محلول-محلول، النظام الرباعي، الأحماض العضوية، مثيل ايزوبوتيل سيتونون ، UNIQUAC ، NRTL .





## *Sommaire*

Remerciements	<b>I</b>
Résumé	<b>II</b>
Sommaire	<b>III</b>
Liste des tableaux	<b>IV</b>
Liste des figures	<b>VII</b>
Introduction générale	<b>1</b>

### *Chapitre I: Recherche bibliographique*

<b>I.1</b> Définition de l'extraction liquide-liquide	<b>3</b>
<b>I.2</b> Principe de base de l'extraction liquide-liquide	<b>3</b>
<b>I.3</b> Mise en œuvre	<b>4</b>
<b>I.4</b> Les application	<b>5</b>
<b>I.5</b> Exemples d'extraction liquide-liquide	<b>6</b>
<b>I.6</b> Les avantages et les inconvénients	<b>7</b>
<b>I.6.1</b> Les avantage	<b>7</b>
<b>I.6.2</b> Les inconvénients	<b>8</b>

### *Chapitre II : L'équilibre liquide-liquide*

<b>II.1</b> Diagramme ternaire.....	10
<b>II.2</b> Influence de la température et de la pression sur les diagrammes.....	11
<b>II.3</b> Paramètres de suivi.....	12
<b>II.3.1</b> Le coefficient de distribution ou de partage.....	12
<b>II.3.2</b> Sélectivité.....	13
<b>II.3.3</b> Facteur de séparation.....	13
<b>II.4</b> Calcul des équilibres liquide-liquide.	13
<b>II.5</b> La relation de Gibbs-Duhem	14

<b>II.6</b> Les modèles de coefficients d'activité	15
<b>II.6.1</b> L'équation de Wilson	15
<b>II.6.2</b> L'équation NRTL (Non Random Tow Liquids)	17
<b>II.6.3</b> L'équation UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity Coefficient)	17
<b>II.6.4</b> Constructions de groupes : équation UNIFAC	18

### *Chapitre III : Procédure Expérimentale*

<b>III.1</b> Produits chimiques utilisés.....	22
<b>III.2</b> Matérielles.....	24
<b>III.3</b> Technique expérimentale.....	24
<b>III.3.1</b> Construction de la courbe de solubilité (binodal) pour les systèmes	24
<b>III.3.2</b> Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	25
<b>III.4</b> <i>Résultats et Discussion</i>	25
<b>III.4-1</b> Système (Eau-Acide Acétique-MIBK)	28
<b>a- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec NaCl</b>	28
<b>b- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	30
<b>Conclusion générale</b>	33
<b>Références bibliographiques</b>	34



**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau (III.1):</b> Caractéristiques des produits chimiques utilisés.	22
<b>Tableau (III.2) :</b> Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel Na Cl.	26
<b>Tableau (III.3) :</b> Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	28
<b>Tableau (III.4) :</b> Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + MIBK) avec sel Na Cl.	29
<b>Tableau (III.5) :</b> (Eau+ A .Lactique+ MIBK) avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0%,5%, 10% Les données d'équilibre de ce système sont résumés dans le tableau suivant avec différentes pourcentage du sel Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30

# DEDICACE

*À mes chers parents,*

*À mes frères et sœurs,*

*À toute ma famille,*

*Et à mes amis*

**SAIDA GOSSA**



**LISTE DES FIGURES**

<b>Figure I.1</b> schéma d'un bac mélangeur décanteur.	2
<b>Figure II.1</b> Système ternaire ; diagramme triangulaire.	8
<b>Figure II.2</b> L'influence de la température sur la zone de miscibilité.	9
<b>Figure II.3</b> L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité.	10
<b>Figure (III.1):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%.	26
<b>Figure (III.2):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0%,5%, 10% .	27
<b>Figure (III.3):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Lactique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%.	29
<b>Figure (III.4):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système.	30
<b>Figure (III.5):</b> Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+ A. Lactique +MIBK) avec NaCl et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 5%, 10% .	32







## *Introduction générale*

Le besoin de séparer des mélanges est de plus en plus important dans les industries des procédés. Avec l'intérêt croissant porté aux matières et aux carburants de la substitution, couplée à la nécessité de lutter contre la pollution de l'environnement et de recycler les produits, la diversité des types de séparation qui doivent être réalisés s'est considérablement élargie. Parmi les plus utilisés c'est l'extraction. [1]

Extraction liquide-liquide est **une technique de séparation** largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique ou encore l'industrie agroalimentaire. Bien que le principe de cette technique soit relativement simple, les séparations qu'elle permet de réaliser sont en réalité le résultat de la conjonction d'un grand nombre de phénomènes physico-chimiques.

Les applications majeures de l'effet du sel sont dans les processus de la séparation différents par exemple, dans la rectification, changer azéotropique s'ils peuvent se produire, dans extraction changer des intervalles de la miscibilité, dans absorption et cristallisation, changer les coefficients de la distribution [2].

En effet l'addition d'un sel à une solution aqueuse a une grande influence sur la solubilité d'un composé organique. Si la solubilité augmente on a l'effet de «**Salting-In**» dans le cas contraire où il y'a une diminution de solubilité, c'est le «**Salting-Out**» [3].

Ce travail porte sur l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau-acides carboxyliques- méthyle isobutyl cétone MIBK) en présence de deux sels chlorure et sulfate de sodium ( $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à différentes pourcentages (5%, 10% et 20%).

Le présent manuscrit présentant ce travail est entamé par une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du thème, trois chapitres et une conclusion générale.

- Le chapitre I, sera consacré à une présentation de l'extraction liquide-liquide et les mécanismes d'extraction liquide-liquide.
- Le deuxième chapitre concerné sur l'étude de l'équilibre liquide-liquide et aussi les modèles thermodynamique NRTL, UNIQUAC, UNIFAC et WILSON.
- Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour l'étude l'effet de sels sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires et les résultats obtenus et leurs discussions

[2] Jose M.Marco, Maria I.Galan, and Jose Costa .J.Chem .Eng . Data 1988,33,524-527.

[3] **M.B.** King, phase equilibrium in mixture .

Chapitre **1**

---

**RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## Introduction

L'extraction liquide-liquide est une partie de l'enseignement de technologie génie chimique qui présente des difficultés particulières pour les étudiants des classes de BTS Chimie.

Ces difficultés liées, entre autres, au fait que trois constituants sont en présence sont semble-t-il imputables à plusieurs causes :

- Les représentations graphiques de la composition des mélanges et de chacune des phases en présence sont inhabituelles et plus difficiles que dans le cas d'un mélange binaire [1].
- La terminologie utilisée est plus complexe ;
- Les méthodes et les appareillages liés à l'extraction sont multiples

### I.1 Définition de l'extraction liquide-liquide :

L'extraction liquide-liquide parfois appelée extraction par solvant consiste à transférer un ou plusieurs solutés contenus dans une solution liquide  $l_0$  vers un autre liquide non miscible  $s_0$  (le solvant). La concentration finale du soluté dans chaque phase (l et s) dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu. Le solvant s'enrichi en soluté et est alors appelé extrait (e), la solution de départ s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (r).

La solution initiale ( $l_0$ ) et le solvant pur ( $s_0$ ) sont mis en contact pour favoriser le transfert du soluté. Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes et peuvent donc être séparées par décantation. [2]

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique c'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscible. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

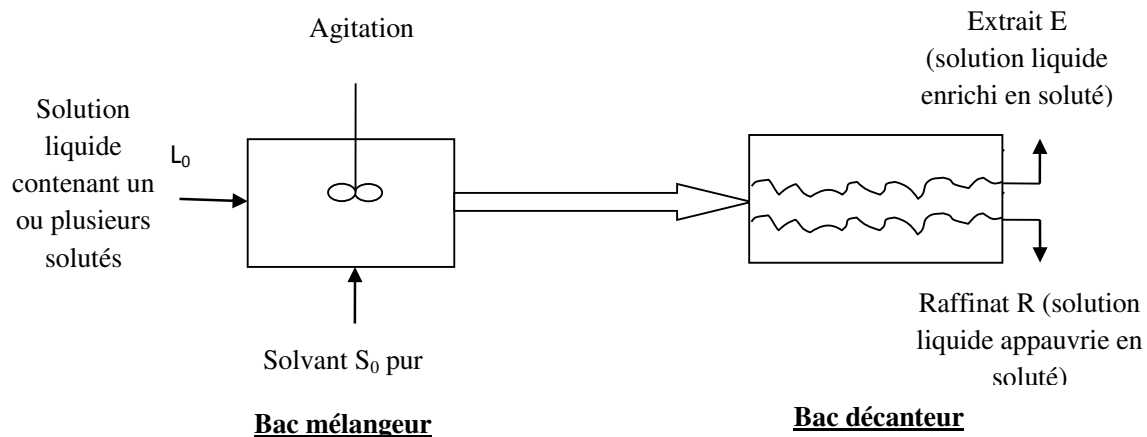
### I-2 Principe de base l'extraction liquide-liquide :

Le principe est fondé sur la distribution du soluté entre ces deux phases en fonction de son affinité pour chacune d'elles.

Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, l'éluant. Le solvant dissout le soluté mais non l'éluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre des phases, c'est le

phénomène de partage du soluté entre ces deux phases. Après séparation des phases, on peut, par une décantation, séparer les deux phases: l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant).

Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération. [3]



**Figure(I.1)** : schéma d'un bac mélangeur décanteur

### I-3 Mise en œuvre :

On agite l'ampoule doucement de sorte que l'excès de tension de vapeur se développe lentement, renversée et on ouvre le robinet afin de libérer l'excès de pression. Le robinet est de nouveau fermé, l'ampoule à décantation est agitée, et la pression interne libérée [4].

Lorsque l'atmosphère à l'intérieur de l'ampoule à décantation est saturée de vapeur de solvant, c'est-à-dire que l'air n'est plus expulsé, on agite vigoureusement pendant 2 à 3 minutes pour assurer le maximum possible de transfert de la substance à extraire dans la phase organique. On s'assure qu'il n'y a plus de pression additionnelle, on enlève le bouchon et on laisse reposer afin de permettre la séparation du mélange. Quand deux couches nettement définies se sont formées, on laisse s'écouler la couche inférieure en la séparant aussi complètement que possible.

En pratique l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide-liquide requiert deux opérations successives :

- une mise en contact intime des deux liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation dans

le solvant ; à l'équilibre, le rapport des concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases.

- après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat)

#### **I-4 Application de l'extraction :**

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide. Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc. [5]

##### **I-4-1 Applications en chimie minérale :**

L'essor industriel des procédés d'extraction par solvant en chimie minérale a pour origine les besoins de l'industrie nucléaire en sels de grande pureté. La première unité américaine de raffinage de l'uranium, en 1942, a utilisé l'éther éthylique, remplacé ensuite par la méthyle isobutyl cétone (MIBC) et enfin par le TBP. D'autres installations ont réalisé la séparation et la purification du plutonium et de l'uranium à partir des combustibles irradiés (procédé Purex) et la préparation de matériaux annexes (séparation zirconium-hafnium et niobium-tantale).

En 1956, la première usine de concentration d'uranium, à partir de liqueurs sulfuriques de lixiviation des minerais, a été mise en service. Une vingtaine d'usines construites entre 1956 et 1960 ont mis en œuvre les nouveaux complexants (alkylphosphates et amines) étudiés pour l'industrie nucléaire : procédés Amex, Dapex, Bufflex et Purlex.

Au cours des années 1960, on a assisté à l'extension de cette technique à l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (Chélate). Plus de 200 unités industrielles hydrométallurgiques fonctionnent actuellement et réalisent la récupération, la séparation ou la purification des éléments suivants : antimoine, béryllium, chrome, cobalt, cuivre, fer, hafnium, gallium, iridium, indium, molybdène, nickel, niobium, platine, palladium, plutonium, uranium, vanadium, zinc et zirconium. En outre, plus d'une quarantaine de complexants sont commercialisés. [6]

##### **I-4-2 Application en chimie organique :**

En chimie organique, l'extraction liquide-liquide a trouvé des applications nombreuses et importantes, tant du point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries agroalimentaires et pharmaceutiques, récupération de polluant dans les effluents) :

- Séparation des hydrocarbures aromatique et aliphatiques (plus de 100unités industrielles)
- Raffinage des huiles de graissage
- Séparation de l'acide acétique des acides obtenus par oxydation catalytique de coupes pétrolière
- Séparation des isomères du xylène
- Récupération des antibiotiques dans les liqueurs de fermentation
- Production de vitamines ou d'alcaloïdes
- Traitement d'effluent : récupération de phénol ou de colorants azoïques par exemple

**I-4-3 Application Pétrochimie :**

- Production d'aromatiques
- Purification du Pétrole
- Alkylation

**I-4-4-Application Chimique :**

- Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides.

**I-4-5-Alimentaire et Pharmaceutique :**

- Récupération des antibiotiques et Vitamines
- Purification des produits génétiques

**I-4-6-Métallurgique :**

- Récupération et purification des métaux

**I -4-7-Nucléaire :**

- Traitement des déchets

**I -4-8-Environnement :**

- Traitement des eaux polluées.
- Récupération et recyclage des sous produit

**I-5 Exemples d'extraction liquide-liquide :**

Si l'on souhaite éviter le choc thermique conduisant à la destruction des molécules, l'extraction est une opération séduisante que l'on préfère même à la distillation à basse température. Par exemple les longues chaînes d'acides gras peuvent être séparées des huiles



végétales par distillation sous vide mais de façon plus économique par extraction liquide avec le propane liquide.

- Le tantale et le niobium peuvent être séparés par une cristallisation fractionnée longue et délicate mais de façon plus aisée par extraction liquide d'une solution d'acide fluorhydrique par le méthyl isobutyl cétone (MIBK).
- L'extraction liquide-liquide est largement développée dans le secteur de l'hydrométallurgie en séparant les métaux en solution et le traitement des combustibles nucléaires irradiés de manière plus économique que par des méthodes mettant en jeu des réactions chimiques qui conduisent notamment à la formation de sous-produits à stocker ou à traiter.
- Les aromatiques et hydrocarbures paraffiniques qui ont des poids moléculaires voisins et des pressions de vapeurs saturantes voisines ne permettent pas d'envisager leur séparation par distillation. L'extraction liquide-liquide est en revanche tout à fait possible par de nombreux solvants comme le dioxyde de soufre liquide et le d'éthylène glycol.
- De nombreux produits pharmaceutiques instables ou thermosensibles comme la Pénicilline sont obtenus dans des mélanges si complexes que seule l'extraction par solvant répond aux exigences de la procédure [2].

### **I-6 Les avantages et les inconvénients :**

#### **I-6-1 Les avantages :**

L'extraction liquide-liquide est utilisée pour séparer des azéotropes et composés à points d'ébullition très proches. Elle peut engendrer des économies d'énergie et est réalisable à des températures basses ou modérés ce qui la rend précieuse pour la récupération de produits thermiquement sensibles, dans les industries alimentaires et pharmaceutique. [7]

- permet de travailler à basse température (séparation de produit thermo-sensible)
- permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères)
- les équipements peuvent être compacts et très performant
- les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé).
- Grande capacité de production pour une consommation d'énergie réduite; exemple séparation paraffiniques, aromatiques dans l'industrie pétrolière.
- Sélectivité, en particulier quand d'autres procédés (rectification) ne conviennent pas ou sont plus chers (investissement ou consommation d'énergie).

- Cas des produits lourds et très dilués, et en particulier pour des solutions aqueuses. Dans le procédé de séparation classique par distillation, l'eau à évaporer représente beaucoup d'énergie, comme par exemple l'élimination du phénol dans des effluents aqueux. [8]

**I-6-2-Les inconvénients: [9]**

Egalement, des problèmes sont provoqués par l'extraction liquide-liquide :

- Comportement non idéal.
- Dissolution d'une phase dans l'autre.
- Saturation d'un soluté dans une phase.
- Modification des conditions physico-chimique

**Conclusion :**

Lors de ce chapitre introductif, nous avons mis l'accent sur l'importance de l'extraction liquide-liquide et nous avons donné la définition, et ses avantages et ses inconvénients de cette opération.

L'extraction par solvant nécessite sur bien choisie le meilleur extracteur pour obtenir une bonne efficacité pour cette opération.

Chapitre **2**

---

**LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE**

---

**II-1-Introduction:**

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 taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation).[10]

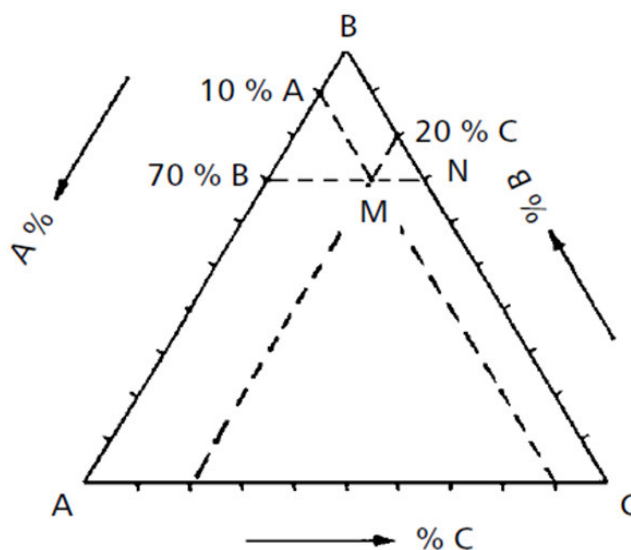
Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité, qu'illustrent déjà les valeurs des coefficients d'activité à dilution de l'hexane et du benzène dans les solvants polaires.

Bien entendu. Les équilibres liquide-liquide peuvent s'accompagner d'équilibres liquide-vapeur et la mise en œuvre des procédés de distillation azéotropique repose sur ces deux types d'équilibres entre phases.

Une revue relativement récente (Sorensen.1979), a examiné ces équilibres liquide-liquide du point de vue des données bibliographiques et a présenté les principales méthodes de calcul.[11]

**II-2- Diagramme ternaire :**

Le diagramme triangulaire (figure II.1) est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions.



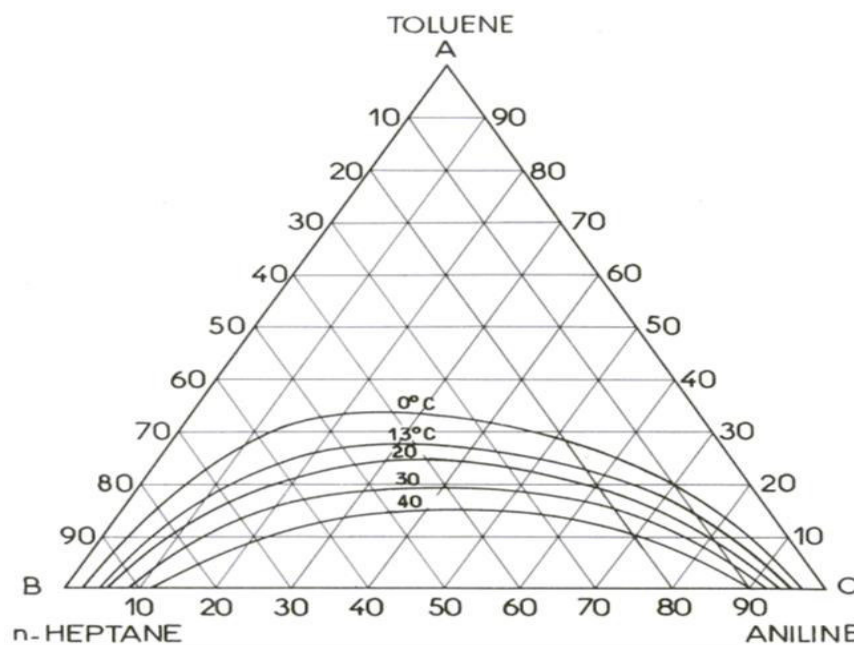
**Figure II.1** – Système ternaire ; diagramme triangulaire.

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C. Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est Constant et égal à 70 % en tout point de MN. On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le Point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est : 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C.[12]

## II.2 Influence de la température et de la pression sur les diagrammes :

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur). La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur. Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme  $v=c+1-\phi$ , c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants. [14]



Figure(II.2) : L'influence de la température sur la zone de miscibilité.

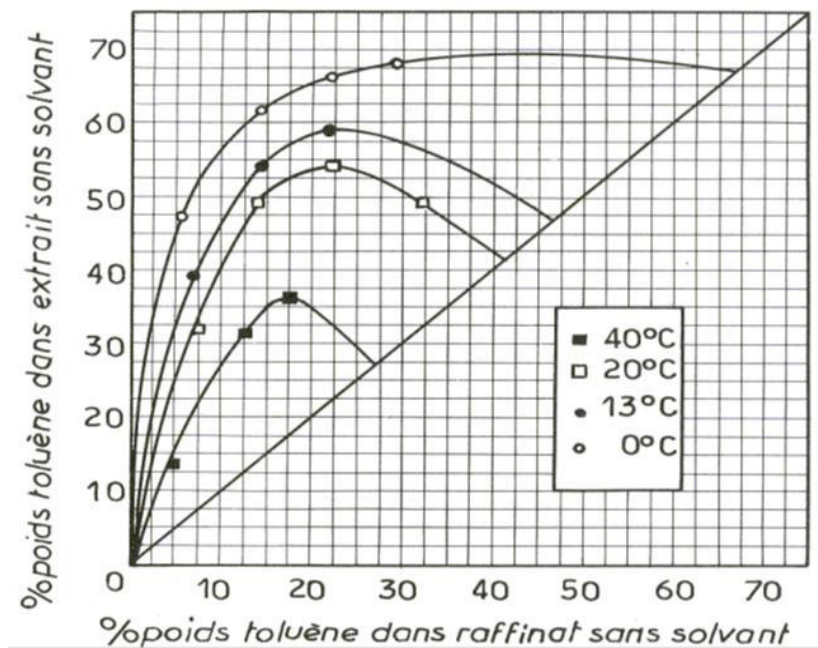


Figure (II.3) : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité

### II-3-Paramètres de suivant :

#### II -3-1 Le coefficient de distribution ou de partage et courbe de distribution :

Le coefficient de distribution ou de partage « m » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat. Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$m = \frac{c'}{c} = \frac{c_{in}V_{in}-cV}{cV'} \quad (II.1)$$

Où : C' : la concentration totale de soluté dans l'extrait.

C : la concentration totale de soluté dans le raffinat.

V : volume totale de la phase extrait.

V' : volume totale de la phase raffinat.

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant. C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.[13]

**II-3-2 Sélectivité :**

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant

$$\beta = K_B/K_A = Y_B X_A / Y_A X_B \quad (\text{II.2})$$

Le solvant est sélectif pour le constituant A (l'extrait s'enrichit en soluté) si :

$$K_A > K_B, \text{ donc } B > 1$$

Le solvant est sélectif pour le constituant B (le raffinat s'enrichit en soluté) si :

$$K_B > K_A, \text{ donc } B < 1$$

La sélectivité varie avec les facteurs dont dépendent  $K_A$  et  $K_B$ , à savoir la température et les titre en soluté.[12]

**II-4- Calcul des équilibres liquide-liquide :**

Le calcul des fugacités fera généralement appel à une méthode hétérogène, les lois de mélanges appliquées aux équations d'état ne pouvant, sous leur forme classique du moins, s'appliquer aux systèmes impliqués dans les équilibres liquide-liquide du fait de leur flexibilité limitée et de la polarité de certains des constituants. La condition d'équilibre liquide-liquide s'écrit :

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R} \quad (\text{II.4})$$

Est ainsi possible de relier le « pouvoir solvant », le « coefficient de partage » et la « sélectivité » aux coefficients d'activité  $\gamma_i^L$ .

« Pouvoir solvant », on entendra la solubilité d'un composé représentatif d'une famille donnée dans les solvants étudiés, par exemple de l'hexane dans les solvants polaires. La relation suivante qui précède, et désignant par l'indice 1 l'hexane, par l'exposant R la phase riche en hexane, et par l'exposant E celle riche en solvant, on voit que la solubilité de l'hexane s'exprime par la relation :

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad (\text{II.5})$$

Si, en outre, les solubilités réciproques de l'hexane et du solvant sont faibles, alors l'activité de l'hexane (égale au produit  $x_1^R \gamma_1^{L,R}$ ) dans la phase riche en hexane est très voisine de 1, (ainsi que l'activité du solvant dans la phase riche en solvant) et on peut écrire :

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}} \quad (\text{II.6})$$

Il existe dans la littérature de nombreuses données de coefficients d'activité à dilution infinie, qui, lorsqu'ils ont une valeur élevée, correspondent à l'inverse du pouvoir solvant.

Le « coefficient de partage » d'un composé correspond au rapport des compositions dans l'une et l'autre phase ; il est ainsi égal au rapport des coefficients d'activité :

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{\gamma_i^{L,R}}{\gamma_i^{L,E}} \quad (\text{II.7})$$

La « sélectivité », enfin, d'un solvant vis-à-vis de deux solutés, est égale au rapport des coefficients de partage, ou encore, au rapport des concentrations des deux solutés dans la phase extrait et dans la phase raffinat :

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{L,E}/\gamma_i^{L,E}}{\gamma_j^{L,R}/\gamma_i^{L,R}} \quad (\text{II.8})$$

Dans la mesure où cette phase raffinat est composée pour l'essentiel des deux solutés, et que, dans cette phase, leurs coefficients d'activité sont voisins de l'unité, alors on peut écrire :

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^{L,E}}{\gamma_i^{L,E}} \quad (\text{II.9})$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants. [15]

### II-5- La relation de Gibbs-Duhem :

La notion de non idéalité a imposé d'introduire un coefficient d'activité  $\gamma_i$  pour la phase liquide. Ce coefficient apparaît aussi dans la relation thermodynamique de **Gibbs-Duhem** qui s'écrit pour un mélange de deux constituants :

$$x_1 \left( \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left( \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (\text{II.10})$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad \text{II. à}$$

m : nombre de constituant dans le mélange.

n : nombre de moles de constituant i.

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à l'équation (II.10), on relie les coefficients d'activité individuels  $\gamma_i$  à l'enthalpie libre d'excès par différentiation :



$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j, i \neq j} \quad (\text{II.11})$$

Les équations (II.10) et (II.11) sont utiles dans la pratique puisqu'elles permettent d'interpoler ou d'extrapoler des données incomplètes par rapport à la composition, pourvu que l'on connaisse une expression mathématique de  $G^E$  en fonction de la composition, appelé modèle de coefficient d'activité. [16]

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II.12})$$

### II-6 -Les modèles de coefficient d'activité :

Le calcul des équilibres liquide-liquide repose sur l'estimation des coefficients d'activité. Pour prédire ou corrélérer ces derniers, on fera appel aux modèles déjà présentés (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC...), et, en principe, ces modèles devraient permettre le calcul des équilibres bi ou triphasiques avec les mêmes jeux de paramètres. [14]

Les modèles de Van Laar et de Margules dont l'équation de l'enthalpie libre d'excès est exprimée à l'aide de deux paramètres qui sont fonction de la température et qui peuvent être obtenus à partir des données expérimentales (plus précisément à dilution infinie). Ces modèles sont limités en général aux systèmes binaires. [15]

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIQUAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contributions de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC. [12]

#### II.6.1 L'équation de WILSON:

Développée en 1964 par GM.WILSON [16], elle contient uniquement deux paramètres ajustables. Depuis son introduction, sous sa forme binaire elle a suscité une grande attention en raison de sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non idéaux.

Dans l'équation de WILSON, les effets de la différence dans la taille moléculaire et les forces intermoléculaires sont incorporés par extension du modèle de Flory-Huggin. Des fractions globales de volume de solution sont remplacées par la fraction locale de volume, qui est liées aux ségrégations locales des molécules provoquées par des différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. Le concept de composition locales qui diffèrent des compositions globales pour une solution binaire équimolaire globale. L'énergie libre d'excès pour un système binaire est donnée

$$\frac{G_E}{RT} = - \sum_{i=1}^n \ln \left[ \sum_{j=1}^n \Lambda_{ij} \cdot x_j \right] \quad (\text{II. 13})$$

Avec :

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \exp \left[ \frac{(\Lambda_{ij} - \lambda_{ij})}{RT} \right] \quad (\text{II. 14})$$

Où :  $i \neq j$

Dans le cas où :  $i=j \quad \Longleftrightarrow \quad \lambda_{ij} = 1$

- $V_i, V_j$  : sont les volumes molaires à température donnée des constituants  $i$  et  $j$  purs.

- $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  : est l'énergie d'interaction entre une molécule du constituant  $i$  et une autre molécule du constituant  $j$ . Donc la variation du coefficient d'activité est donnée par :

$$\ln \gamma = 1 - \ln \left[ \sum_{j=1}^N X_j \cdot \Lambda_{ij} \right] - \sum_{K=1}^N \frac{X_K \cdot \Lambda_{Ki}}{\sum_{j=1}^N X_j \cdot \Lambda_{Kj}} \quad (\text{II. 15})$$

$\Lambda_{ij}$  : paramètre d'interaction de WILSON.

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

$$\frac{G^E}{RT} = -X_1 \cdot \ln[X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})] - X_2 \ln[X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})] \quad (\text{II. 16})$$

Les coefficients d'activité seront dans ce cas :

$$\ln(\gamma_1) = \ln[X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})] + X_2 \left[ \frac{\Lambda_{12}}{X_1 + (X_2 \cdot \Lambda_{12})} - \frac{\Lambda_{21}}{X_2 + (X_1 \cdot \Lambda_{21})} \right] \quad (\text{II. 17})$$

Les paramètres de WILSON  $\Lambda_{ij}$  peuvent être calculés à diluant infini et on a :

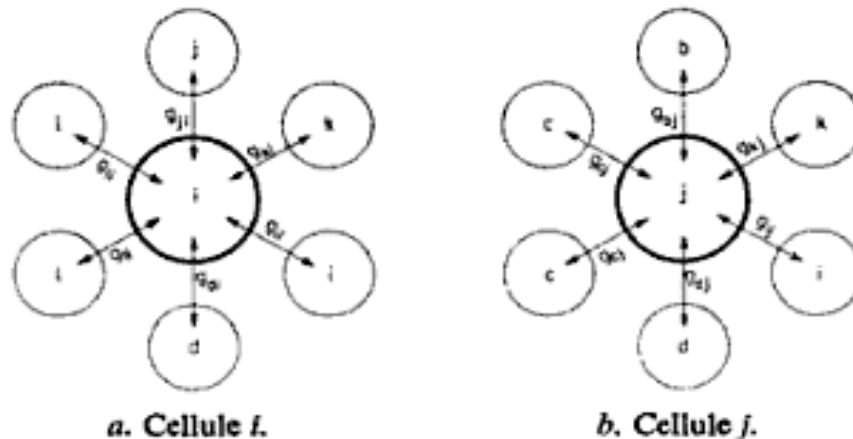
$$\ln(\gamma_1^\infty) = \ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21} \quad \text{et} \quad \ln(\gamma_2^\infty) = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{12} \quad (\text{II. 18})$$

Les  $\Lambda_{ij}$  avec  $i \neq j$  doivent être positifs et si  $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$  alors la solution est idéale. Si  $\Lambda_{12}$  et  $\Lambda_{21}$  sont supérieurs à l'unité, on a une déviation positive par rapport à l'idéalité, et dans le cas contraire c'est la déviation négative, et aussi les paramètres  $\Lambda_{ij}$  sont indépendants de la composition et a priori aussi approximativement, indépendants de la température.

L'équation de WILSON est actuellement l'une des plus recommandées parce qu'elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeurs isobares, mais l'adaptation de l'équation de WILSON aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire. [17]

### II.6.2 L'équation NRTL (Non Random Tow Liquids) :

L'équation NRTL, assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Elle tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent de manière non aléatoire, en fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Ce modèle peut être généralisé à un mélange d'ordre supérieur à deux constituants. [18]



Le modèle représentant l'équation NRTL a été retenu en raison des avantages suivants :

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.
- Elle permet de représenter les enthalpies de mélange. [19]
- **II.6.3 L'équation UNIQUAC (Universal Quasi chemical Activity coefficient)[13] :**

L'équation UNIQUAC (UNIversal QUasi-chemical Activity Coefficient) a été proposée par Abrams et Prausnitz (1975). L'expression de l'enthalpie libre d'excès fait intervenir deux termes :

Un terme combinatoire qui prend en compte des différences de taille entre molécules. Il fait intervenir deux paramètres de corps purs : le volume et l'aire de Van Der Waals ( $r_i$  et  $q_i$ ).

Un terme résiduel, qui prend en compte les interactions entre molécules, et qui a la forme d'un terme de compositions locales. Il fait intervenir deux paramètres d'interaction par binaire ( $\tau_{ij}$  et  $\tau_{ji}$ ).

Elle s'écrit :

$$\mathbf{g}^E = \mathbf{g}^{E,comb} + \mathbf{g}^{E,res} \quad (\text{II. 19})$$

Avec

$$\mathbf{g}^{E,res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{II. 20})$$

$$\mathbf{g}^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{II. 21})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_j} \quad (\text{II. 22})$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (\text{II. 23})$$

Le nombre de coordination du réseau,  $Z$ , est pris égal à 10. On notera que le terme résiduel, qui représente les interactions énergétiques, fait intervenir les surfaces des molécules (ou leurs fractions surfaciques), ce qui exprime bien que ces interactions ont lieu par contact entre molécules.

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre..

#### II.6.4 Contributions de groupes : équation UNIFAC :

En particulier, on suppose que les interactions entre deux molécules proviennent des interactions deux à deux des groupes qui les composent. L'avantage de ce concept est évident, puisqu'il suffit en principe de connaître les interactions entre groupes fonctionnels (relativement peu nombreux) pour être capable de prédire les interactions entre n'importe quelles molécules.

La plus utilisée des expressions des coefficients d'activité en contribution de groupes est l'équation UNIFAC (UNIQUAC Fonctional group Activité Coefficient : Fredenslund et Prausnitz, 1975). Cette équation continue d'être régulièrement améliorée, et les paramètres remis à jour depuis cette date par l'équipe de Lyngby (Danemark).

Comme son nom l'indique, l'équation UNIFAC est dérivée d'UNIQUAC (cf plus haut). Chaque molécule dans le mélange est décrite en termes de groupes fonctionnels. Ainsi, la molécule de propanol est-elle constituée d'un groupe  $\text{CH}_3$ , d'un groupe  $\text{CH}_2$  et d'un groupe  $\text{OH}$ .

On considère ainsi quelque 120 groupes fonctionnels différents (appelés aussi « groupes secondaires »).

Parmi ces groupes, on conçoit que CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>, par exemple, ne diffèrent que par leurs tailles, mais que leurs interactions énergétiques avec les autres groupes seront identiques. On réunit ainsi les groupes fonctionnels en 55 groupes principaux : le groupe principal « CH<sub>2</sub> » réunit les groupes secondaires CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH et C (reliés au reste de la molécule par des liaisons simples) ; le groupe principal « ACH » (carbone dans un cycle aromatique), contient les groupes secondaires AC (carbone substitué) et ACH. Les petites molécules, comme l'eau et le méthanol, sont considérées comme des groupes fonctionnels principaux à elles seules.

Pour chaque groupe fonctionnel secondaire, on définit deux paramètres,  $R_k$  et  $Q_k$ , qui sont son volume et son aire (2 fois 120 paramètres). On a besoin, en plus, de la matrice des paramètres d'interaction entre groupes principaux (matrice 55 x 55).

Comme UNIQUAC, l'expression des coefficients d'activité par UNIFAC présente deux termes :

Le terme combinatoire a exactement la même forme que dans UNIQUAC. Simplement, les paramètres moléculaires  $r_i$  et  $q_i$  sont calculés par sommation à partir des paramètres des groupes fonctionnels constitutifs  $R_k$  et  $Q_k$

Le terme résiduel est calculé en remplaçant conceptuellement la solution réelle par la « solution de groupes », obtenue en « cassant » chaque molécule en ses groupes fonctionnels, que l'on imagine ainsi se comportant comme des espèces indépendantes en solution. Les paramètres d'interaction entre groupes étant connus, on peut calculer le coefficient d'activité résiduel du groupe de type  $k$  dans la solution de groupes, soit  $\Gamma_k$ , en utilisant l'expression du terme résiduel d'UNIQUAC.

Le coefficient d'activité résiduel de l'espèce moléculaire  $i$  s'en déduit par la formule empirique :

$$\ln \gamma_i^{(res)} = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (\text{II. 24})$$

Où  $v_k^{(i)}$  est le nombre d'occurrences du groupe  $k$  dans la molécule  $i$ , et  $\Gamma_k^{(i)}$  le coefficient d'activité résiduel du groupe  $k$  dans la solution de groupes obtenue à partir de la molécule  $i$  pure. Ce terme est nécessaire pour assurer que le coefficient d'activité d'une espèce pure est bien égal à 1.

Un gigantesque travail de régression de données d'équilibre liquide-vapeur a été entrepris pour compléter progressivement la matrice des paramètres d'interactions entre groupes principaux. Des mises à jour et des extensions sont publiées périodiquement. Bien que cette matrice ne soit actuellement remplie qu'à moitié à peu près, l'équation UNIFAC est utilisable pour représenter

l'équilibre liquide vapeur de nombreux mélanges. Son avantage principal est de ne pas demander à l'utilisateur final de déterminer des paramètres d'interaction spécifiques à son système ; cela se paye naturellement par une précision moindre, mais souvent acceptable pour un pré-design de procédé de séparation.

L'équation UNIFAC permet effectivement de représenter convenablement un grand nombre de systèmes. Elle autorise même la "prédiction" du comportement de systèmes pour lesquels il n'existe pas de données expérimentales, avec en général un assez bon degré de fiabilité. C'est donc une équation souvent utilisée pour modéliser les mélanges lors des étapes initiales de développement d'un procédé. Mais à partir du moment où on dispose de données expérimentales, il est préférable d'ajuster les paramètres d'un modèle sur ces données, on aura de toute façon une meilleure précision qu'avec UNIFAC. [12]

Chapitre **3**

---

**PARTIE EXPERIMENTALE**

---

## Introduction

Dans ce chapitre, on présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données de la courbe de solubilité et les droites d'équilibre pour les différents systèmes ternaires (eau - acide lactique - MIBK, (eau - acide acétique - MIBK) en présence de différents sels ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) à une température ambiante et une pression atmosphérique

### III.1 Produits chimiques utilisés :

Le tableau ci-dessous rassemble certaines caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés.

**Tableau (III.1):** Caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Caractéristiques Substance	Pureté (%)	Provenance	Masse molaire (g/mol)	Densité (d)	Indice de réfraction ( $\eta_D^{20}$ )
Eau $\text{H}_2\text{O}$	–	ENPEC	–	–	1.334
Acide Acétique $\text{CH}_3\text{COOH}$	99.5	EDEN-LABO	–	1.0495	1.3698
MIBK	98	Fluka	114 - 117	0.801	1.341
Acide lactique	85 - 90	BIOCHEM Chemopharma		1,2485	1,4414
Chlorure de sodium $\text{NaCl}$	99.5	BIOCHEM Chemopharma	58.44	–	–
Sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_4$	99.0	BIOCHEM Chemopharma	142.04	–	–

#### a) Acide acétique :

##### *Propriétés :*

L'acide acétique pur, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  connu sous le nom d'acide acétique glacial est un liquide conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût aigre et son odeur piquante. C'est un antiseptique et un désinfectant.

##### *Utilisation :*

L'acide acétique est le plus utilisé des acides carboxyliques. C'est un réactif utilisé pour la production de beaucoup de produit chimique. L'utilisation la plus fréquente la fabrication du monomère d'acétate de vinyle, suivi par l'anhydride acétique et la production d'aster. L'utilisation majeure de l'acide acétique se rencontre dans la production du monomère d'acétate



de vinyle (AVM) 40%, anhydride acétique 25%, ester 15%, pour la production du vinaigre et comparativement faible 15% et 15% pour les autres produits.

**b) Acide lactique :**

**Propriété :**

Connu aussi sous le nom d'acide du lait, est un acide organique qui joue un rôle important dans divers processus biochimiques. Sa formule chimique est  $C_3H_6O_3$  et sa structure se reflète dans son nom systématique, l'acide 2-hydroxy-propanoïque. Comme il possède un carbone asymétrique, il existe 2 énantiomères de l'acide lactique. Le premier est connu sous le nom L(+) acide lactique ou (S) acide lactique, son image dans le miroir, est la forme D(-) acide lactique ou (R) acide lactique. C'est la forme L(+) qui est la plus importante au niveau biologique.

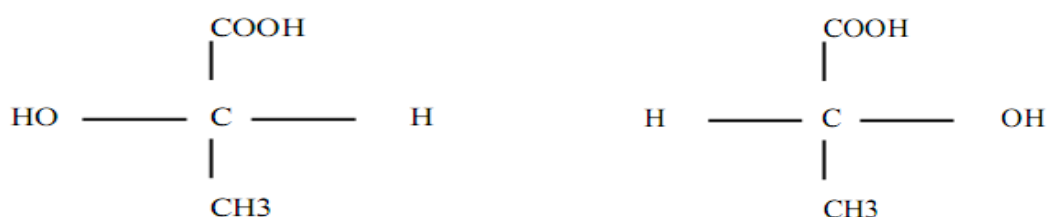
A l'état pur il présente sous la forme de cristaux sirupeux, hygroscopiques, extrêmement soluble dans l'eau à température ambiante, il est aussi soluble dans certains solvants organiques.

**Utilisation :**

En 1982, la production mondiale en acide lactique atteignait 24 à 28 Kt. Plus de la moitié de cette production était utilisée dans l'industrie agroalimentaire (comme acidifiant et conservateur). Presque un cinquième était utilisé pour produire le stéaroyl-2-lactylate de calcium ou de sodium (levures), le reste était utilisé dans l'industrie pharmaceutique (coagulant de sang...) ou bien dans des applications techniques (plastiques biodégradables).

Son utilisation dans le domaine de l'agroalimentaire couvre essentiellement la régulation de l'acidité de certains produits alimentaires et comme acidulant à cause de sa saveur acide très légère par rapport aux autres composés organiques.

Il possède aussi des applications non alimentaires particulièrement pour la fabrication de colorants, l'amélioration de la qualité des textiles ainsi que la synthèse d'insecticides. Il est largement utilisé aussi dans la production de produits cosmétiques comme une alternative à l'acide glycolique. [2]



Acide Lactique L(+)

Acide Lactique D(-)

### III.2 Matériels :

- Balance électrique (YP402N) avec une précision 0.01 g
- Agitateur (Nahita Modèle 690)
- Burette (Nahita) de 50 ml
- Réfractomètre (modèle 2WAJ)
- Ampoule à décanté (Nahita) de 100 ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique, Acétone,

### III.3 Techniques expérimentales:

La mesure expérimentale de l'équilibre liquide-liquide doit réaliser deux choses:

- Il faut localiser la position de la courbe de solubilité;
- Il faut déterminer la composition des phases coexistantes, qui situent les extrémités des droites d'équilibre.

Pour construire les courbes binodales ou les isothermes de la solubilité en utilisant la méthode du « Cloud Point » (point trouble) décrite par Letcher et Siswana. Les droites d'équilibres ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite par Briggs et Comings.

#### III.3.1 Construction de la courbe binodale:

D'une manière générale, on détermine les points de la courbe binodale en rajoutant à un binaire hétérogène le troisième produit jusqu'à atteindre l'homogénéité. On repère le volume versé, et on calcule la composition du mélange. La construction de la courbe de solubilité se fait en deux parties. Dans la première partie, on doit préparer une série des mélanges binaires hétérogènes (solvant+eau) de volumes connus. L'eau utilisée est mélangée avec des quantités bien déterminées du sel (5%, 10% et 15% en masse). Ensuite, les mélanges préparés ont été titré par du soluté à l'aide d'une burette. Les mélanges ont été maintenu dans un état d'agitation constante par un agitateur de type (Nahita Modèle 690) jusqu'à la disparition de la turbidité au point trouble. On note le volume du soluté versé, et à l'aide d'une micropipette, une petite quantité de la solution est prise afin de mesurer l'indice de réfraction de chaque échantillon préparée en utilisant un réfractomètre du type (WYA Abbe Réfractomètre (2WA-J)).

La deuxième partie s'agit de suivre les mêmes étapes précédentes, mais cette fois les mélanges binaires initiaux sont (soluté + diluant), on ajoute le troisième élément (solvant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

La conversion des compositions obtenue en poids (masses) à des fractions massique est déterminée par la relation suivante :

$$W_i = \frac{m_i}{m_T}$$

Avec :

$W_i$ : la fraction massique du constituant (i) (Acide, Solvant, Eau).

$m_i$ : la masse initiale en (g) du constituant (i).

$m_T$ : la masse totale en (g) du nouveau mélange. (Après titrage)

### III.3.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line)

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 20g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 3 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 ml pour une durée de 24 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. Des échantillons des deux phases sont pris pour la mesure des indices de réfraction en utilisant un réfractomètre.

Les compositions de chaque constituant ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes d'étalonnage.

### III.4 Résultats et Discussion

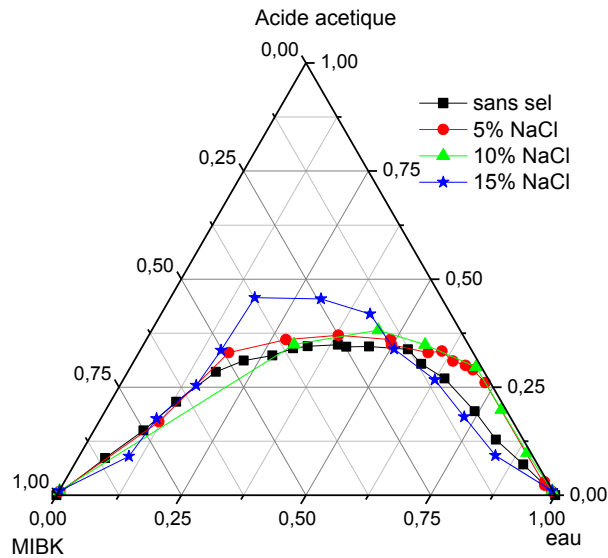
Les résultats expérimentaux obtenus à une température ambiante pour les deux systèmes (Eau+Acide Acétique+MIBK) et (Eau-Acide Lactique + MIBK) en présence des sels (NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différents pourcentages massiques du sel, selon la procédure expérimentale décrite précédemment, sont présentés dans les figures ci-dessous.

#### III.4-1 Système (Eau-Acide Acétique-MIBK) :

Les courbes de solubilité et les droites d'équilibres du système eau –acide acétique –MIBK sans et avec sels (NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont montrées dans le tableau et les figures suivants :

**a- Système (eau-acide acétiques-MIBK) avec NaCl**

Les résultats expérimentaux des courbes binodals du système (eau-acide lactique-MIBK) en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium (NaCl) pour différents pourcentages massiques de 0%, 5%, 10% et 20% sont montrés dans la figure suivante :



**Figure (III.1):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%

Les données expérimentales d'équilibre (tie-Line) pour le système (Eau (A) + Acide Acétique(B)-MIBK(C)) avec différentes pourcentage du sel NaCl sont résumés dans le tableau suivant :

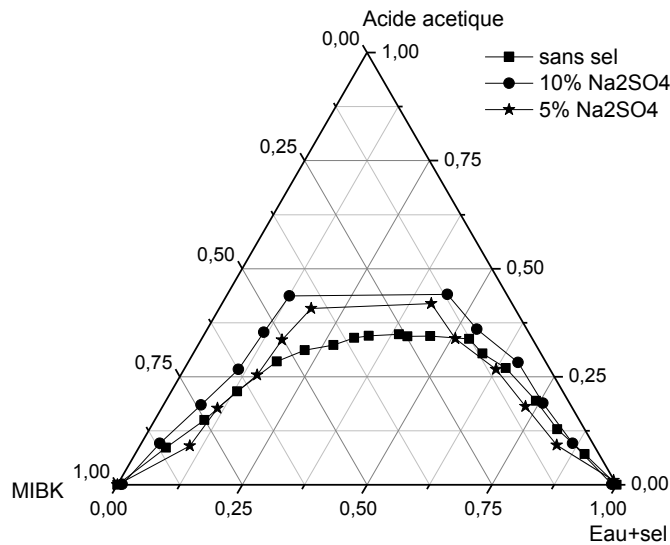
**Tableau (III.2) :** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel NaCl

Phase raffinat			Phase extrait		
<b>5% NaCl</b>					
<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>	<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>
0.971	0.027	0.0015	0.004	0.008	0.987
0.732	0.261	0.006	0.125	0.261	0.711
0.648	0.307	0.043	0.187	0.322	0.006
<b>10% NaCl</b>					
<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>	<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>
0.997	0.003	0.001	0.001	0.01	0.989

0.898	0.099	0.002	0.153	0.084	0.763
0.789	0.202	0.008	0.194	0.161	0.645
15% NaCl					
<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>	<b>W<sub>eau+Sel</sub></b>	<b>W<sub>acétique</sub></b>	<b>W<sub>MIBK</sub></b>
0.987	0.008	0.003	0.005	0.008	0.986
0.845	0.083	0.070	0.103	0.0926	0.803
0.513	0.336	0.150	0.172	0.338	0.488
0.732	0.172	0.095	0.114	0.177	0.706
0.626	0.270	0.102	0.155	0.256	0.587

**b- Système (eau-acide acétique-MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

La courbe binodale de ce système (eau-acide acétiques-MIBK) en présence d'un sel bivalent Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes pourcentage 0%, 5% et 10% est représentée par la figure suivante :



**Figure (III.2):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Acétique+MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0%,5%, 10%

Les données d'équilibre de ce système sont regroupées dans le tableau suivant avec différentes pourcentage du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

**Tableau (III. 3) :** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide acétique + MIBK) avec sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

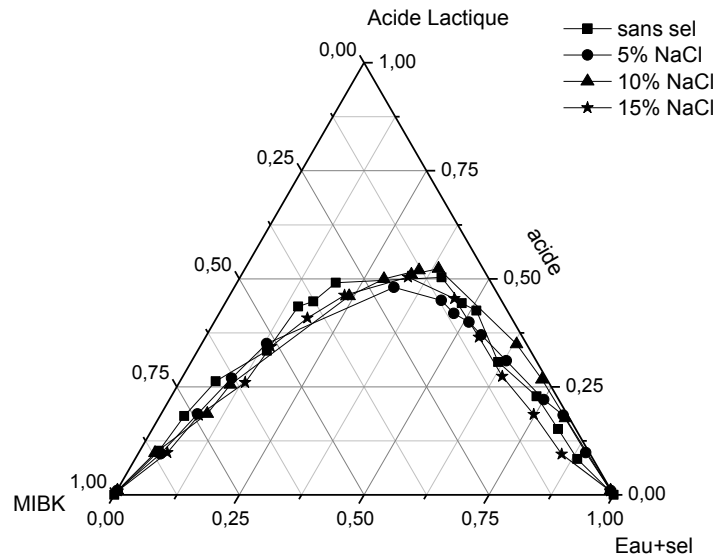
Phase raffinat			Phase extrait		
5% $\text{Na}_2\text{SO}_4$					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.865	0.092	0.041	0.016	0.004	0.980
0.759	0.190	0.049	0.039	0.092	0.868
0.539	0.364	0.096	0.112	0.26	0.626
0.451	0.434	0.114	0.118	0.354	0.526
10% $\text{Na}_2\text{SO}_4$					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{acétique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.982	0.013	0.004	0.082	0.01	0.903
0.923	0.04	0.03	0.087	0.027	0.884
0.837	0.092	0.070	0.110	0.078	0.810
0.626	0.270	0.102	0.157	0.251	0.590
0.508	0.336	0.155	0.169	0.326	0.504
0.411	0.420	0.163	0.187	0.410	0.401

#### III.4-1 Système (Eau-Acide Lactique-MIBK) :

Les courbes de solubilité et les droites d'équilibres du système eau –acide Lactique –MIBK sans et avec sels ( $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) sont montrées dans le tableau et les figures suivants :

##### a- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec $\text{NaCl}$

Les résultats des courbes binodals du système (eau-acide lactique-MIBK) en présence d'un sel chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) pour différents pourcentages massiques de 0%, 5%, 10% et 15% sont montrés dans la figure suivante :



**Figure (III.3):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+A.Lactique+MIBK) avec NaCl 0%,5%, 10% et 15%

Les données d'équilibre expérimentales pour le système (Eau (A) + Lactique(B)-MIBK(C)) avec différentes pourcentage du sel NaCl sont résumés dans le tableau suivant :

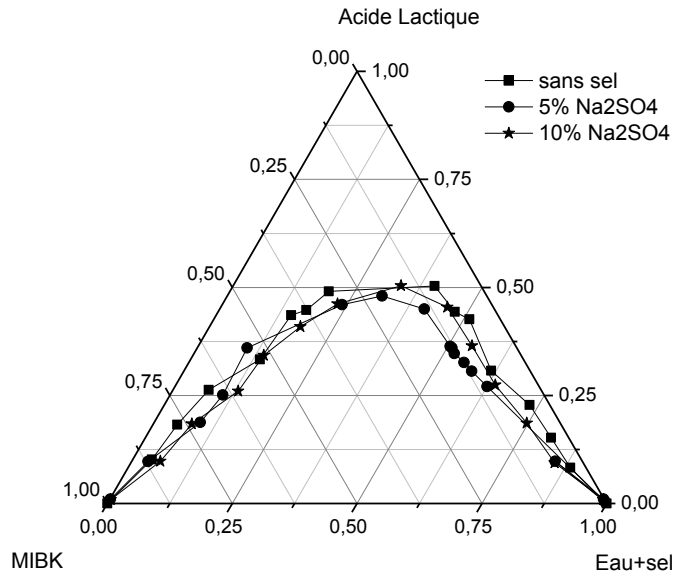
**Tableau (III.4) :** Données d'équilibres expérimentaux (tie-line) du système (eau + acide lactique + MIBK) avec sel NaCl

Phase raffinat			Phase extrait		
<b>5% NaCl</b>					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.988	0.014	0.003	0.005	0.007	0.987
0.898	0.092	0.009	0.047	0.088	0.860
0.750	0.220	0.03	0.093	0.164	0.740
0.652	0.286	0.06	0.134	0.234	0.631
0.461	0.425	0.112	0.133	0.356	0.509
<b>10% NaCl</b>					
$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$	$W_{\text{eau+Sel}}$	$W_{\text{Lactique}}$	$W_{\text{MIBK}}$
0.846	0.097	0.055	0.063	0.092	0.843
0.752	0.181	0.066	0.083	0.181	0.734
0.647	0.270	0.082	0.133	0.261	0.600
0.550	0.364	0.080	0.143	0.345	0.510

0.449	0.462	0.087	0.190	0.406	0.403
-------	-------	-------	-------	-------	-------

**b- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

La courbe binodale de ce système (eau-acide acétiques-MIBK) en présence d'un sel bivalent Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à différentes pourcentage 0%, 5% et 10% est représentée par la figure suivante :



**Figure (III.4):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système

**Tableau (III.5) :**(Eau+A.Lactique+MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0%,5%, 10% Les données d'équilibre de ce système sont resumés dans le tableau suivant avec différentes pourcentage du sel Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> :

Phase raffinat			Phase extrait		
<b>5% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>Lactique</sub>	W <sub>MIBK</sub>	W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>Lactique</sub>	W <sub>MIBK</sub>
0.857	0.092	0.049	0.030	0.102	0.867
0.624	0.275	0.100	0.097	0.186	0.716
0.558	0.326	0.115	0.113	0.242	0.643
0.414	0.443	0.141	0.100	0.359	0.540
<b>10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>					
W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>acétique</sub>	W <sub>MIBK</sub>	W <sub>eau+Sel</sub>	W <sub>acétique</sub>	W <sub>MIBK</sub>
0.990	0.0133	0.0035	0.058	0.013	0.928
0.923	0.056	0.026	0.067	0.036	0.896
0.783	0.167	0.048	0.081	0.130	0.788
0.688	0.251	0.059	0.130	0.265	0.663

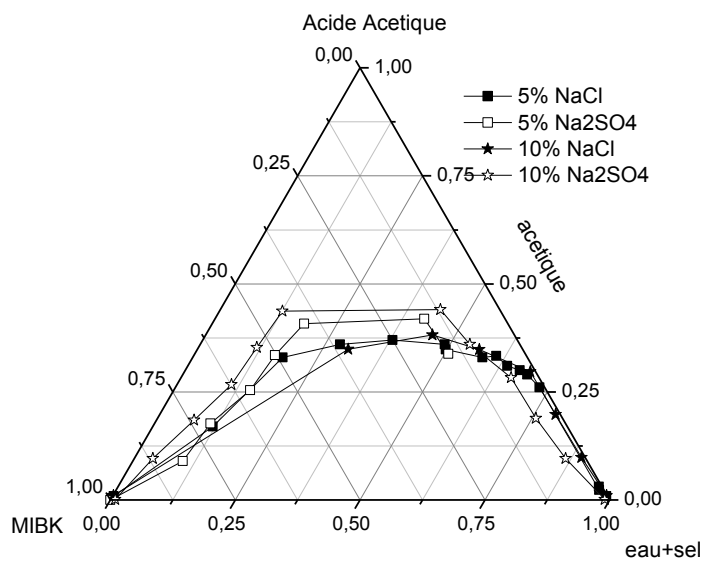


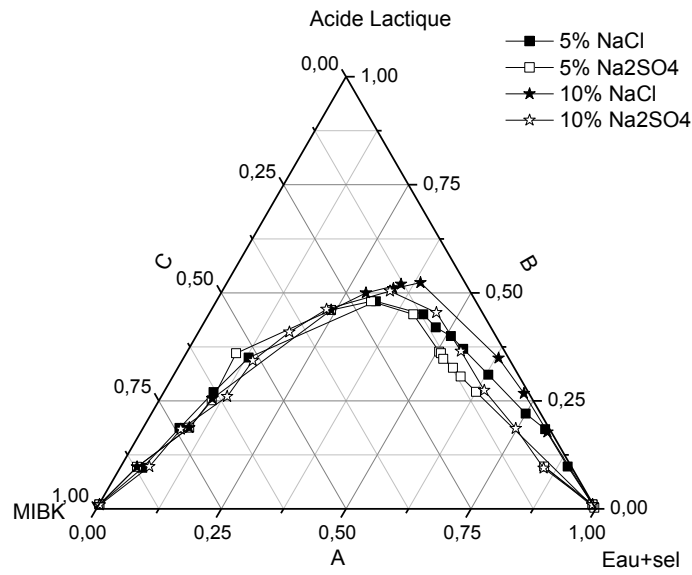
### Interprétation

On peut constater que l'addition des sels a provoqué l'effet «*salting-out*» de l'acide acétique de la phase aqueuse vers la phase organique. Ceci peut être expliqué par une insuffisance de molécules d'eau autour des molécules organiques (soluté) causée par les espèces ioniques du sel. Les molécules d'eau se rassemblent autour des ions du sel (solvation) encourageant ainsi la migration des molécules du soluté vers la phase organique.

La figure (III.5) montre que l'effet de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est plus important que celui de  $\text{NaCl}$  pour le système (eau-acide acétiques-MIBK) à différents pourcentage 5% et 10%. Par conséquent, le «*salting-out*» de l'acide acétique par le sulfate de sodium est plus prononcé que par le chlorure de sodium. L'augmentation de la concentration du sel dans la phase aqueuse augmente la dispersion du soluté vers la phase organique.

Figure (III.6) montre que l'influence du sel  $\text{NaCl}$  est plus important que le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pour le système (eau-acide lactique-MIBK)





**Figure (III.5):** Comparaison des isothermes de solubilité pour le système (Eau+ A. Lactique +MIBK) avec NaCl et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 5%, 10%



## *Conclusion générale*

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés et basés sur l'effet de sel à l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques par le solvant organiques méthyl isobuthyl cétone (MIBK) à partir de la phase aqueuse.

L'objectif de notre travail a pour but d'avoir le meilleur sel qui a une bonne efficacité sur l'extraction liquide-liquide des acides carboxyliques (acides acétique et lactique)

Nous avons étudié deux systèmes (Eau+ Acide Acétique+ MIBK) et (Eau+ Acide Lactique+ MIBK) en présence des sels tels que le chlorure et le sulfate de sodium. Ces derniers ont affecté l'équilibre où le système est séparé en deux phases différentes. L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (Acide Acétique ou acide lactique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique.

Il est remarqué que l'effet « *Salting-out* » dans le cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est le plus important que celui du  $\text{NaCl}$ . pour le système (Eau+ Acide Acétique+ MIBK) , par contre les sel  $\text{NaCl}$  présente une plus efficacité que le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] Jimmy. L. Humphrey George E. Keller II. Procédés de séparation technique, sélection dimensionnement, DUNOD, Paris, 2001
[2] Jose M.Marco, Maria I.Galan, and Jose Costa .J.Chem .Eng . Data 1988,33,524-527.
[3] M.B. King, pahse equilibrium in mixture .
[4] Gérard COTE ingénieur de l'école supérieure de physique et de chimie industrielle de paris
[5] Remékho de Professeur de Génie Chimique en TS2 chimie ; Extraction liquide-liquide lycée Pradeau La Sède Tarbes .Novembre 1998.
[6] Pierre Wuithier. Raffinage et Génie Chimique ,Tome II .Edition TECHNIP 1972 PARIS.
[7] G.Mahuzier,M.Hamon, Abrégé de chimie analytique, Masson – Paris 1990.
[8] <a href="http://www.gfev.univ-tln.fr/ternaire/extraction.htm">http://www.gfev.univ-tln.fr/ternaire/extraction.htm</a>
[9] Jean LEYBROS ; Techniques d'ingénieur ; Extraction liquide-liquide ; Choix, calcul et conception des appareils
[10] Bernard Grandjean DISTILLATION & EXTRACTION. Volume 1 Notes de cours 2013
[11] <a href="http://www.schulz-partner.Com/">http://www.schulz-partner.Com/</a> (page consulté le 15 Mars 2012)
[12] M. Arnaud Buche, « Etude Thermodynamique et Cinétique de l'extraction Liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2
[13] Treybal Re .Liquide Extraction.2 <sup>nd</sup> Ed.New York: M.C. Graw-Hill,1963.
[14] Emilien Kollar. Aide-mémoire, Génie Chimique ; 3e édition, DUNOD, Paris, 2009
[15] Jacques Schwazentruber. Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010
[16] G. Wytze Meindersma, Anita (J.G.) Podt, Andre´ B. de Haan, Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, Fuel Processing Technology 87 (2005), pp.59 – 70
[17] J.P.WAUQUIER; Le raffinage du pétrole, procédé de séparation; Edition Technip, Paris, 1998
[18] HADJ KALI Mohamed Kamel. « Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour les prédictions des azéotropes », Thèse de doctorat, Institut Polytechnique d'Alger, 2004

[19] Monica B. Gramajo de Doz, Alicia M. Cases, Horacio N. Sólamo. (Liquid + Liquid) Equilibrium of the Quaternary System Methanol + Isooctane + Cyclohexane at T=303.15 K. Fluid Phase Equilibrium, 2010, 289, 15 – 19

[20] D. Khaleda et L. Amina. « conception assiste par ordinateur d'un extraction liquide-liquide ». Mémoire de fin d'étude. Département de chimie .Université de Mohammed Khider. BISKRA. 2004, page 22

[21] Changwei Wang, Yao Chen, and Aping Ying. Measurement and calculation of Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary and Quaternary Systems Containing Water, Propan-1-ol, and 2, 2, 4-Trimethylpentane (TMP) with 2,2'-Oxybis (propane) (DIPE) or Dimethyl Carbonate (DMC). Journal Chemical Engineering Data, 2011

[22] E.J. Hanley .J. D . Seder. « Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. » John Wiley and Sons, Inc, 1981

[23] A. Bouraqad iIdrissi, «Extraction par Solvant : Etude et modélisation du système Tributylphosphate – Acide Mono carboxyliques», Thèse de Doctorat, Institut National





## Remerciements

*Avant tout, nous doit remercier dieu de tout la puissant qui nous donnons la force pour achever cette travail.*

*La grande merci à notre encadreur Monsieur. **Laiadi Djemoui** enseignant à l'université de Biskra département de chimie industrielle, pour son suivi sérieux, ses encouragements et ces conseils fructueux, sa disponibilité et surtout de nous avant toujours accordé son estimé et sa confiance.*

*Nous tenons exprimer mes profondes gratitudees à Monsieur **Pr.Hasseine Abd Elmalek** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi que Monsieur **Merzougui Abdelkrim** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

*Mercie à tous les enseignants du département de chimie industrielle.*

*Enfin, nous espérons que ce travail soit la bonne expression de nous gratitude.*

***Mercie à tous.***

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] Jimmy. L. Humphrey George E. Keller II. Procédés de séparation technique, sélection dimensionnement, DUNOD, Paris, 2001
[2] Jose M.Marco, Maria I.Galan, and Jose Costa .J.Chem .Eng . Data 1988,33,524-527.
[3] M.B. King, pahse equilibrium in mixture .
[4] Gérard COTE ingénieur de l'école supérieure de physique et de chimie industrielle de paris
[5] Remékho de Professeur de Génie Chimique en TS2 chimie ; Extraction liquide-liquide lycée Pradeau La Sède Tarbes .Novembre 1998.
[6] Pierre Wuithier. Raffinage et Génie Chimique ,Tome II .Edition TECHNIP 1972 PARIS.
[7] G.Mahuzier,M.Hamon, Abrégé de chimie analytique, Masson – Paris 1990.
[8] <a href="http://www.gfev.univ-tln.fr/ternaire/extraction.htm">http://www.gfev.univ-tln.fr/ternaire/extraction.htm</a>
[9] Jean LEYBROS ; Techniques d'ingénieur ; Extraction liquide-liquide ; Choix, calcul et conception des appareils
[10] Bernard Grandjean DISTILLATION & EXTRACTION. Volume 1 Notes de cours 2013
[11] <a href="http://www.schulz-partner.Com/">http://www.schulz-partner.Com/</a> (page consulté le 15 Mars 2012)
[12] M. Arnaud Buche, « Etude Thermodynamique et Cinétique de l'extraction Liquide-liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2
[13] Treybal Re .Liquide Extraction.2 <sup>nd</sup> Ed.New York: M.C. Graw-Hill,1963.
[14] Emilien Kollar. Aide-mémoire, Génie Chimique ; 3e édition, DUNOD, Paris, 2009
[15] Jacques Schwartzenruber. Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010
[16] G. Wytze Meindersma, Anita (J.G.) Podt, Andre´ B. de Haan, Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, Fuel Processing Technology 87 (2005), pp.59 – 70
[17] J.P.WAUQUIER; Le raffinage du pétrole, procédé de séparation; Edition Technip, Paris, 1998
[18] HADJ KALI Mohamed Kamel. « Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour les prédictions des azéotropes », Thèse de doctorat, Institut Polytechnique d'Alger, 2004

[19] Monica B. Gramajo de Doz, Alicia M. Cases, Horacio N. Sólamo. (Liquid + Liquid) Equilibrium of the Quaternary System Methanol + Isooctane + Cyclohexane at T=303.15 K. Fluid Phase Equilibrium, 2010, 289, 15 – 19

[20] D. Khaleda et L. Amina. « conception assiste par ordinateur d'un extraction liquide-liquide ». Mémoire de fin d'étude. Département de chimie .Université de Mohammed Khider. BISKRA. 2004, page 22

[21] Changwei Wang, Yao Chen, and Aping Ying. Measurement and calculation of Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary and Quaternary Systems Containing Water, Propan-1-ol, and 2, 2, 4-Trimethylpentane (TMP) with 2,2'-Oxybis (propane) (DIPE) or Dimethyl Carbonate (DMC). Journal Chemical Engineering Data, 2011

[22] E.J. Hanley .J. D . Seder. « Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. » John Wiley and Sons, Inc, 1981

[23] A. Bouraqad iIdrissi, «Extraction par Solvant : Etude et modélisation du système Tributylphosphate – Acide Mono carboxyliques», Thèse de Doctorat, Institut National



**Titre : Etude expérimentale de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau-acides carboxyliques - MIBK).**

**Résumé :**

En effet, la présence du sel peut influencer la solubilité d'un constituant dans un autre, en l'augmentant ou en la diminuant donnant lieu au « Salting-out » et « Salting-in » respectivement. L'addition d'un sel dans une solution aqueuse introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre et qui influent directement sur le coefficient de distribution du soluté.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (eau+ acide acétique +MIBK), (eau + acide lactique + MIBK); en présence des sels minéraux tel que le chlorure et le sulfate de sodium à différentes pourcentage 5%, 10% et 15% sont étudiés à température ambiante.

L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (acide acétique ou acide lactique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique.

Il est remarqué que l'effet « Salting-out » dans le cas du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  est le plus important que celui du  $\text{NaCl}$ . pour le système (Eau+ Acide Acétique+ MIBK) , par contre les sel  $\text{NaCl}$  présente une plus efficacité que le sel  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**Mots-clés :** Équilibre liquide-liquide, acide carboxylique, MIBK,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

**العنوان:** الدراسة التطبيقية لتأثير الملح على توازن سائل سائل على الانظمة (ماء+حمض الخل+ مثيل ايزوبوتيل سيتون) و(ماء+ حمض اللبن+ مثيل ايزوبوتيل سيتون)  
**ملخص:**

يدير هذا العمل في اطار البحث عن املاح قادرة على تحسين استخراج حمض الخل وحمض اللبن من وسط مائي باستخدام مثيل ايزوبوتيل سيتون .  
ان وجود الملح يؤثر على ذوبانية العناصر الموجودة في محلول مائي وخاصة المذاب .ان مفهوم "Salting-out" تتمثل في زيادة المذاب و مفهوم " Salting-in " يمثل النقصان.  
والنتائج توضح وجود ملح نترات الصوديوم احسن منه في حالة كلور الصوديوم. كما وجد انه الزيادة في التملح تخفض تركيز المذاب في المحلول المائي , وتؤدي الى زيادة المحلول العضوي  
والملاحظ ان التملح التدريجي في حالة نترات الصوديوم احسن من كلور الصوديوم .

**كلمات مفتاحية:** توازن سائل - سائل، حمض الخل ، حمض اللبن، تأثير الملح.



**Titre : Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaires (eau + acide acétique + acide lactique + sel+ MIBK).**

**Résumé :**

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (eau+ acide acétique +MIBK), (eau + acide lactique + MIBK); et les systèmes quaternaires (eau + acide acétique + acide lactique + Na CL+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MIBK), sont étudiés à température constante 21°C et pression ambiante. Coefficient de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité des Sel Na CL ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les diagrammes de solubilité pour les systèmes ternaires et quaternaires, dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

La sélectivité est calculée pour évaluée l'efficacité de solvant. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. En addition, les paramètres d'interaction pour les systèmes ternaire sont déterminés par les modèles UNIQUAC et NRTL.

**Mots-clés :** Équilibre liquide-liquide, système quaternaire, acide carboxylique, MIBK, UNIQUAC, NRTL.

**Title: Experimental study of equilibrium liquid-liquid to the quaternary systems (water + acid acetic + acid lactic + Na CL or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MIBK).**

**Abstract:**

Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of (water+ MIBK+ acetic acid), (water + lactic acid +MIBK),; and quaternary systems (water + acetic acid + lactic acid + Na CL or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MIBK) are studied at constant temperature 22°C and ambient pressure. Distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of Na CL ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The diagrams for ternary and quaternary systems in this work including the experimental are presented.

The selectivity was calculated to evaluate the efficacy of solvent. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations. In addition, these experimental tie-line data were also correlated with NRTL and UNIQUAC models.

**Key words:** Liquid-liquid Equilibrium, quaternary system, carboxylic acid, MIBK, UNIQUAC, NRTL.

**العنوان:** الدراسة التطبيقية لتوازن محلول-محلول للأنظمة الرباعية (ماء + حمض الخل + حمض اللبن + ملح كلور الصوديوم او ملح كبريتات البوتاسيوم+مثيل ايزوبوتيل سيتون).

**ملخص:**

معطيات توازن محلول-محلول لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + حمض الخل + مثيل ايزوبوتيل سيتون)، (ماء + حمض اللبن + مثيل ايزوبوتيل سيتون)، والأنظمة الرباعية (ماء + حمض الخل + حمض اللبن + مثيل ايزوبوتيل سيتون ملح كلور الصوديوم او ملح كبريتات البوتاسيوم) درست عند درجة حرارة ثابتة 22 د م و تحت ضغط محلي . حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية كل من ملح كلور الصوديوم او ملح كبريتات البوتاسيوم. الرسومات البيانية للأنظمة الثلاثية و الرباعية في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي. من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب الاختيارية. و لدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طرق مثل طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند. بالإضافة إلى استعمال بعض النماذج الترموديناميكية لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة الثلاثية كنموذج UNIQUAC و NRTL .

**الكلمات الدالة:** توازن محلول-محلول، النظام الرباعي، الأحماض العضوية، مثيل ايزوبوتيل سيتون ، UNIQUAC ، NRTL .





## *Sommaire*

Remerciements	<b>I</b>
Résumé	<b>II</b>
Sommaire	<b>III</b>
Liste des tableaux	<b>IV</b>
Liste des figures	<b>VII</b>
Introduction générale	<b>1</b>

### *Chapitre I: Recherche bibliographique*

<b>I.1</b> Définition de l'extraction liquide-liquide	<b>3</b>
<b>I.2</b> Principe de base de l'extraction liquide-liquide	<b>3</b>
<b>I.3</b> Mise en œuvre	<b>4</b>
<b>I.4</b> Les application	<b>5</b>
<b>I.5</b> Exemples d'extraction liquide-liquide	<b>6</b>
<b>I.6</b> Les avantages et les inconvénients	<b>7</b>
<b>I.6.1</b> Les avantage	<b>7</b>
<b>I.6.2</b> Les inconvénients	<b>8</b>

### *Chapitre II : L'équilibre liquide-liquide*

<b>II.1</b> Diagramme ternaire.....	10
<b>II.2</b> Influence de la température et de la pression sur les diagrammes.....	11
<b>II.3</b> Paramètres de suivi.....	12
<b>II.3.1</b> Le coefficient de distribution ou de partage.....	12
<b>II.3.2</b> Sélectivité.....	13
<b>II.3.3</b> Facteur de séparation.....	13
<b>II.4</b> Calcul des équilibres liquide-liquide.	13
<b>II.5</b> La relation de Gibbs-Duhem	14

<b>II.6</b> Les modèles de coefficients d'activité	15
<b>II.6.1</b> L'équation de Wilson	15
<b>II.6.2</b> L'équation NRTL (Non Random Tow Liquids)	17
<b>II.6.3</b> L'équation UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity Coefficient)	17
<b>II.6.4</b> Constructions de groupes : équation UNIFAC	18

### *Chapitre III : Procédure Expérimentale*

<b>III.1</b> Produits chimiques utilisés.....	22
<b>III.2</b> Matérielles.....	24
<b>III.3</b> Technique expérimentale.....	24
<b>III.3.1</b> Construction de la courbe de solubilité (binodal) pour les systèmes	24
<b>III.3.2</b> Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	25
<b>III.4 Résultats et Discussion</b>	25
<b>III.4-1</b> Système (Eau-Acide Acétique-MIBK)	28
<b>a- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec NaCl</b>	28
<b>b- Système (eau-acide Lactique-MIBK) avec Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	30
<b>Conclusion générale</b>	33
<b>Références bibliographiques</b>	34

