



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des sciences et de la technologie
Département de chimie industrielle

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. :/2019

Présenté et soutenu par :

ALY ALY ABDULLAH AL-BAADAN

Le : dimanche 7 juillet 2019

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME TERNAIRE (EAU – ACIDE FORMIQUE – 2-OCTANOL)

Jury :

Mr. HASSEINE Abdelmalek	Pr	Université de Biskra	Président
Mr. MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Université de Biskra	Examineur
Mr. LAIADI Djemoui	MCB	Université de Biskra	Rapporteur

Année universitaire : 2018 - 2019

DEDICACE

A mes très chers parents

A mes sœurs et mes frères

A ma chère épouse

A toute ma famille

REMERCIEMENT

Je remercie **Dieu** tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Un grand merci à notre encadreur Monsieur **LAVADI 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 avoir toujours accordé son estimé et sa confiance.

Nous tenons exprimer mes profondes gratitude à Monsieur **Professeur HASSEINE Abdelmalek** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire. Ainsi que Monsieur **MERZOUGUI Abdelkrim** qui a bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.

Nous remercions beaucoup l'ensemble des enseignements du département de chimie industriel pour la formation qu'ils nous ont assurée tout le long de notre parcours universitaire, le **Professeur BARKAT Djamel**, le **Professeur BENTAMAM Elhachmi**, le chef de département Monsieur **SAKRI Adel** et le chef des laboratoires Madame **NAJLI Radia**.

Je ne saurais oublier mon cher frère **MAMDOUH** pour son soutien et son aide inestimable qu'il m'a réservé, et aussi sans oublier ma camarade **REZIG Hssene** que m'aide de complète ma présentation de mon mémoire.

Nous exprimons aussi notre sincère reconnaissance à nos familles et nos amis pour leur soutien et leur encouragement tout au long de nos études et ainsi que dans la vie.

TITRE : ETUDE EXPERIMENTALE DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME (EAU –ACIDE FORMIQUE – 2-OCTANOL).

Résumé

Ce travail porte sur l'étude expérimentale des équilibres liquide-liquide de système ternaire (eau-acide formique- 2-octanol), à $T = 20 \pm 3^\circ\text{C}$ et à une pression atmosphérique. Les diagrammes de phase complète ont été obtenus par la détermination de la courbe de solubilité (Binodal) et les données d'équilibre (tie-line). Les courbes binodales ont été déterminées par la méthode de point trouble. Pour évaluer la capacité des solvants pour extraire l'acide formique à partir de l'eau, les courbes de distribution et de sélectivité ont été tracées. La fiabilité des données d'équilibre expérimentale (tie-line) a été vérifiée par les corrélations Othmer-Tobias et Hand. En outre, les paramètres d'interaction pour les modèles UNIQUAC et NRTL ont été récupérés à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de l'algorithme génétique. L'effet de l'addition de TBP (Tri-butyle phosphate) dans le solvant (2-octanol) sur l'efficacité de l'extraction, de l'acide formique a été étudié à température constante.

Mots-clés : Equilibres liquide-liquide, système ternaire, acide formique, 2-octanol, Modèle de coefficient d'activité, TBP.

TITLE: EXPERIMENTAL STUDY OF THE LIQUID-LIQUID THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM OF THE SYSTEM (WATER - FORMIC ACID – 2-OCTANOL).

Abstract

This work relates to the study experimental of liquid-liquid equilibrium for the ternary system (water-formic acid-2-octanol) at constant temperature $20 \pm 3^\circ\text{C}$ and ambient pressure. The phase diagram complete was obtained by the determination of the binodal curve and the tie – line. The binodal curve was determined by the trouble point method. To evaluate the ability of the solvents to extract formic acid from water, the distribution and selectivity curves were plotted. The reliability of the experimental tie-line data was checked by the Othmer–Tobias method as well as the Hand correlation. In addition, the interaction parameters for the UNIQUAC and NRTL models were retrieved from the obtained experimental results by the genetic algorithm. The effect of the addition of TBP (Tributyl phosphate) in the solvent (2-octanol) on the extraction efficiency of formic acid was studied at constant temperature.

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, ternary system, formic acid, 2-octanol, Activity coefficients models, TBP.

ملخص

ان معطيات توازن محلول-محلول للنظام الثلاثي التالي (ماء + حمض الفورميك+2-أوكتانول)، تمت دراسته عند درجة حرارة ثابتة $20 \pm 3^\circ\text{C}$ وضغط جوي.

لمعرفة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طريقة أوتر-توبياس وطريقة هاند لإثبات صحة هذه النتائج.

من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب معامل التوزيع الإختيارية بالإضافة إلى إستعمال بعض النتائج الترموديناميكية كنموذج **UNIQUAC** ونموذج **NRTL** وذلك لإستنتاج عناصر التداخل لمجموعة النظام الثلاثي المدروس وذلك بالتنسيق بين الطريقة الخوارزمية الجينية.

تمت دراسة تأثير إضافة **TBP** (تري بيوتيل فوسفات) في المذيب (2-الأوكتانول) على كفاءة استخراج حمض الفورميك, الذي تمت دراسته عند درجة حرارة ثابتة .

الكلمات المفتاحية: توازن الاطوار،النظام الثلاثي، حمض الفورميك، 2-أوكتانول، نماذج معامل النشاطية، تري بيوتيل فوسفات.

SOMMAIRE

DEDICACES	
REMERCIEMENTS	
RESUME.....	I
ABSTRACT.....	II
ملخص	III
SOMMAIRE.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
I.1 Introduction.....	3
I.2 Le Principe et Les Application.....	3
I.3 Processus de l'extraction.....	5
I.4 Les Paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide- liquide	6
I.4.1 Coefficient de distribution (ou de partage)	6
I.4.2 Sélectivité	6
I.4.3 Facteur de séparation	7
I.5 Les Facteurs influençant le procédé d'extraction	7
I.5.1 Influence de la température	7
I.5.2 Critères de choix de solvant	8
I.5.3 Critères de choix du diluant	9
I.6 Représentation d'équilibre	10
I.6.1 Lecture des diagrammes ternaires	10
I.6.2 Types de diagrammes	11
I.7 Différentes méthodes d'extraction au solvant.....	13
I.7.1 Extraction à courant	13
I.7.1.1 Extraction simple contact (un étage)	13
I.7.1.2 Extraction à contact multiple	13
I.7.2 Extraction à contre-courant	14
I.8 Appareillage	14
I.8.1 Extracteurs à étages distincts	14

I.8.2 Extracteurs différentiels	16
I.8.2 Extracteurs centrifuges	16
CHAPITRE II : LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES LIQUIDE-LIQUIDE	
II.1 Introduction	18
II.2 Définition	18
II.3 Aspect thermodynamique	19
II.3.1 Notion de phase	19
II.3.1.1 Le diagramme de phases	19
II.3.1.2 Les Grandeurs Extensives et Intensives	19
II.3.2 Premier Principe de la Thermodynamique	20
II.3.3 L'entropie et le Deuxième Principe de la Thermodynamique	20
II.3.4 Potentiel chimique.....	21
II.3.4.1 Potentiel chimique en fonction d'activité	22
II.3.4.2 Potentiel chimique en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase	22
II.3.4.3 Enthalpie libre - potentiel chimique	22
II.3.5 La relation de Gibbs-Duhem	24
II.3.6 Activité chimique et coefficient d'activité	25
II.3.7 Fugacité	25
II.3.7.1 Coefficient de fugacité	26
II.4 Les équilibres thermodynamiques de phases	26
II.4.1 Introduction	26
II.4.2 Notion de variance et règle de phase	26
II.4.3 Conditions d'équilibre entre phases	27
II.4.4 Equilibres liquide- liquide	28
II.4.4.1 Conditions d'équilibre liquide-liquide	28
II.4.4.2 Conditions de séparation de phases et calcul de l'équilibre liquide-liquide..	29
II.4.4.3 Représentation des équilibres liquide-liquide	31
II.4.4.3.1 Systèmes binaires	31
II.4.4.3.1.1 Diagramme avec une température critique de solution supérieure (Type I)	32
II.4.4.3.1.2 Système avec une température critique de solution inférieure (Type II)..	32
II.4.4.3.1.3 Système avec des températures critiques de solution supérieure et inférieure (Type III)	33
II.4.4.3.2 Systèmes ternaires	33
II.5 Modèles thermodynamiques	34

II.5.1 Le modèle NRTL	34
II.5.2 Le modèle UNIQUAC	36
CHAPITRE III : PROCEDURE EXPERIMENTALE	
III.1 Introduction	38
III.2 Produits chimiques utilises	38
III.3 Matériels	38
III.4 Techniques expérimentales	39
III.4.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour le système ternaire	39
III.4.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour le système ternaire	41
III.4.3 L'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction de l'acide formique.	41
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
IV.1 Le système ternaire	43
IV.1.1 Système eau+ acide formique+ 2- octanol	43
IV.1.2 Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide	46
IV.1.2.1 Coefficient de distribution	46
IV.1.2.2 Facteur de Séparation (β)	47
IV.1.2.3 La sélectivité	48
IV.2 Fiabilité des données d'équilibres	49
IV.3 Modélisation des équilibres liquide-liquide et calcul des paramètres d'interactions.....	51
IV.4 L'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction de l'acide formique par le solvant (2-octanol).....	53
IV.4.1 Sans addition de TBP dans le solvant (2-octanol)	54
IV.4.2 Avec addition de TBP dans le solvant (2-octanol)	55
CONCLUSION GENERALE.....	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	60

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
Figure.I.1 : Procédé d'extraction liquide-liquide.	4
Figure I-2 : Courbes de partage ou de distribution.	6
Figure I.3 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	10
Figure I.4 : Types de systèmes ternaires.	12
Figure I.5 : Diagramme isotherme.	12
Figure I.6 : Schéma de l'extraction à un étage.	13
Figure I.7 : Schéma de l'extraction à trois étages.	13
Figure I.8 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.	14
Figure I.9 : Un Etage de Mélangeur-Décanteur ROUSSELET ROBATEL.	15
Figure I.10 : Colonnes pulvérisation, garnie, perfores.	16
Figure I.11 : Extracteur centrifuge LX quatre étages, taille pilote.	17
CHAPITRE II : LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES LIQUIDE-LIQUIDE	
Figure II.1 : Représentation de G^m pour un mélange idéal.	31
Figure II.2 : Représentation de G^m pour un mélange non idéal.	31
Figure II.3 : Diagramme de phases du système (Hexane-aniline).	32
Figure II.4 : Diagramme de phases du système (dipropylamine – eau).	32
Figure II.5 : Diagramme de phases du système (tétrahydrofurane – eau).	33
Figure II.6 Les principaux types des systèmes ternaires.	34
CHAPITRE III : PROCEDURE EXPERIMENTALE	
Figure III.1 : La courbe d'étalonnage d'EAU.	40
Figure III.2 : La courbe d'étalonnage d'Acide Formique.	40
Figure III.3 : La courbe d'étalonnage d'2-octanol.	41
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
Figure IV.1: Courbe d'étalonnage du système {eau +acide formique + 2-octanol}.	44

Figure IV.2: Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau +acide formique + 2-octanol}.	46
Figure IV.3: Courbe de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse.	46
Figure IV.4 : Courbe de facteur de séparation en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse.	47
Figure IV.5 : Sélectivité du système ternaire étudié.	49
Figure IV.6: Corrélations d'Othmer-Tobias.	50
Figure IV.7: Corrélations d'Hand.	50
Figure IV.8: Comparaison de les tie lines entre les donnes Exp et les donnes des modèles UNIQUAC et NRTL.	53
Figure IV.9: Courbes des coefficients de distribution en fonction de la concentration de l'acide formique dans la phase aqueuse dans le système Eau + 2-octanol purs et avec défièrent $C_{TBP} = 0.5, 1, 1.5$ [mol/ml].	56
Figure IV.10: Courbes des coefficients de distribution en fonction de la concentration de l'acide formique dans la phase aqueuse dans le système Eau + 2-octanol purs et avec défièrent $C_{TBP} = 0.5, 1, 1.5$ [mol/ml].	57

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	
CHAPITRE II : LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES LIQUIDE-LIQUIDE	
CHAPITRE III : PROCEDURE EXPERIMENTALE	
Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.	38
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	
Tableau IV.1 : Données expérimentales de la courbe de solubilité (binodale) du système (eau + acide formique + 2-octanol).	44
Tableau IV.2: Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau + acide formique + 2-octanol}.	45
Tableau IV.3: Coefficient de distribution de l'eau D_{eau} et de l'acide formique D_{acide} et facteur de séparation β du système {eau + acide formique + solvant}.	47
Tableau IV.4 : La sélectivité des solvants (2-octanol) pour le système étudié.	48
Tableau IV.5 : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour le système étudié.	51
Tableau IV.6 : Paramètres structuraux pour les composants purs pour les modèles UNIQUAC et NRTL.	52
Tableau IV.7 : Les valeurs des paramètres d'interactions des systèmes ternaires.	53
Tableau IV.8 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol purs à température et pression atmosphérique.	54
Tableau IV.9 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol avec $C_{\text{TBP}} = 0.5$ [mol/ml], à température et à pression atmosphérique.	55
Tableau IV.10 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol avec $C_{\text{TBP}} = 1$ [mol/ml], à température et à pression atmosphérique.	55
Tableau IV.11 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol avec $C_{\text{TBP}} = 1.5$ [mol/ml], à température et à pression atmosphérique.	56

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La thermodynamique des équilibres liquide-liquide permet de comprendre les interactions moléculaires entre les différentes espèces et les différentes phases. Où les données d'équilibre liquide-liquide d'un mélange multi-constituant sont très importantes pour la simulation, la conception, l'optimisation et le contrôle des procédés de séparation. Parmi les procédés les plus communs, nous pouvons citer la distillation, l'extraction par solvant, l'absorption, ...etc.

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 miscibles. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

L'objectif principal de ce travail consiste à expliciter et comprendre l'effet de l'efficacité du solvant sur le processus d'extraction liquide-liquide de l'acide formique. Un système ont fait l'objet de cette étude et aussi à partir de la détermination des paramètres telle que, le facteur de séparation, coefficient de distribution et la sélectivité du solvant, qu'ils sont dépendus proportionnellement à l'efficacité de l'extraction ; Et aussi consiste à expliciter l'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction de l'acide formique par le solvant (2-octanol).

Ainsi que la détermination des paramètres d'interaction des deux modèles thermodynamique UNIQUAC et NRTL des systèmes ternaires à l'aide des algorithmes génétiques.

Par ailleurs, le mémoire comporte une introduction générale donnant une idée sur l'intérêt du mémoire, quatre chapitres et une conclusion générale.

Une introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du ce travail.

- ❖ Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur l'Extraction Liquide-Liquide, consacré à leur définition, leurs principes et les applications dans l'industrie, ainsi que les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction (coefficient de distribution, facteur de séparation et la sélectivité), aussi que leurs types, appareillage et les facteurs influents dans cette opération.

- ❖ Le deuxième chapitre est consacré aux rappels thermodynamiques, quelques définitions et aspects thermodynamiques telle que : le potentiel chimique, fugacité, l'activité ...etc., et consacré à une étude détaillée sur l'équilibre thermodynamique des phases (liquide-liquide) et aussi présente quelques modèles thermodynamiques telle que : NRTL, UNIQUAC.
- ❖ Dans le troisième chapitre nous présentons les principaux produits chimiques utilisés et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires.
- ❖ Le dernier chapitre a concerné les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour notre système étudié et les résultats obtenus ainsi que leur discussion.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude suivie par une liste des références bibliographiques utilisées.

Chapitre I

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

I.1 Introduction :

L'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 et l'industrie agroalimentaire. Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide- liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des substances organiques à partir des effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. Cette méthode remplace des techniques de précipitation et de filtration, complétée par la technique d'échange d'anions, ou bien par adsorption sur charbon actif [1].

Par ailleurs, l'extraction liquide- liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation [1]. Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour : la séparation de composés à température d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques), mélanges azéotropiques, la séparation des composés instables ou thermosensibles tels que la pénicilline (séparation rapide et non dégradante) , la séparation des métaux en solutions et le traitement des combustibles irradiés (concentrations de solutions sans apport d'énergie trop important) [1-2]. Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de nombreuses applications dans divers secteurs.

L'application industrielle de l'extraction liquide- liquide passe par l'exploitation de connaissances relevant de domaines traditionnels (thermodynamique et cinétique du transfert de matière), mais aussi de domaines plus spécifiques (physico-chimie des interfaces) [3].

I.2 Le Principe et Les Applications :

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 en profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs solutés et d'une solution organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et un composé organique appelé extractant [1].

Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [3].

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide- liquide requiert trois opérations successives [1-4] :

- La mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure I.1). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique et pratiquement à un état lié à sa vitesse de diffusion d'une phase dans l'autre.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et le raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc.
- La dernière étape correspond à la récupération du soluté désiré, cette étape est appelée dés extraction par une solution aqueuse (recyclage de la phase organique).

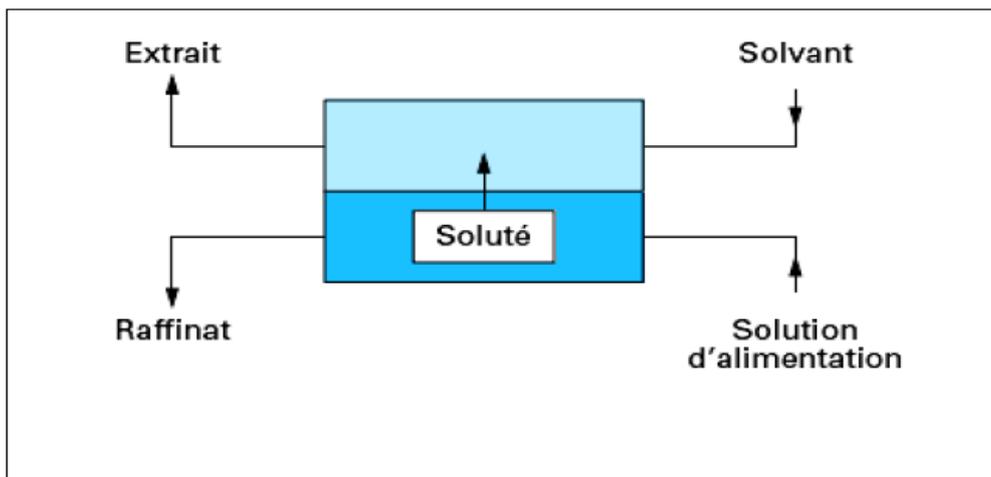


Figure.I.1 : Procédé d'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide-liquide a pour but de concentrer, de séparer, de purifier ou de répartir des substances. Parmi les nombreuses applications, on cite :

- Industrie pétrochimique : production des composés aromatiques, séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, purification de pétrole, raffinage des huiles de graissage, procédé d'alkylation.

- Industrie chimique : synthèse des polymères, fibres, pesticides, herbicides, concentration et purification des solutions diluées.

- Industries pharmaceutique et biotechnologique : séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline, récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation, purification des produits génétiques.

- Industrie nucléaire : traitement des déchets, obtention des produits de haute pureté.

- Industrie métallurgique : récupération et purification des métaux.

- Industrie environnementale : traitement des eaux polluées pour la récupération le recyclage des produits à haute valeur ajoutée [5].

I.3 Processus de l'extraction [6-7] :

L'extraction liquide- liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution à traiter dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est liée à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou la décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.

I.4 Les Paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction liquide-liquide :

I.4.1 Coefficient de distribution (ou de partage) :

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. En considérant les deux phases dans l'ordre extrait et raffinat, le coefficient de partage se définit comme le rapport des concentrations du soluté B entre deux solvants non miscibles A et S.

$$D_B = \frac{y_B}{x_B} \quad (\text{I.1})$$

y_B et x_B sont respectivement les teneurs (massiques ou molaires) en soluté de l'extrait et du raffinat. Les titres sont déterminés en fonction de la présence du solvant dans la phase considérée. Pour chaque valeur de D_B , on peut calculer y_B connaissant x_B , et réciproquement. La courbe $y_B = f(x_B)$ est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases. Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de la figure (I.2). Il est possible également de définir un coefficient de partage du diluant entre les deux phases :

$$D_A = \frac{y_A}{x_A} \quad (\text{I.2})$$

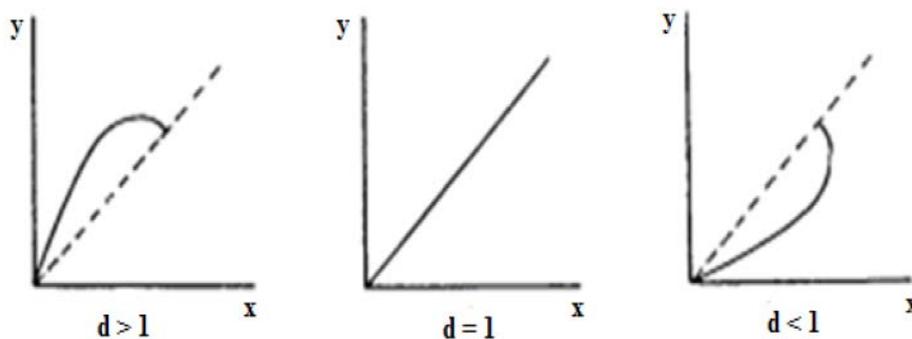


Figure I-2 : Courbes de partage ou de distribution.

I.4.2 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 [8] :

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad (\text{I.3})$$

Où
$$X_A = \frac{x_A}{x_A+x_B} \text{ et } Y_A = \frac{y_A}{y_A+y_B}$$

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

$$Y_A/X_A < Y_B/X_B, \text{ donc } S < 1$$

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

$$Y_A/X_A > Y_B/X_B, \text{ donc } S > 1$$

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [9].

I.4.3 Facteur de séparation :

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant 2 par rapport à celle du solvant 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β qui représente par [10-11] :

$$\beta = \frac{d_2}{d_1} = \frac{x_{23}/x_{21}}{x_{13}/x_{11}} \quad (\text{I.4})$$

Où x_{13} , x_{23} sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide dans la phase organique, et x_{11} , x_{21} sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide dans la phase aqueuse.

I.5 Les Facteurs influençant le procédé d'extraction :

I.5.1 Influence de la température :

Les solubilités réciproques des liquides varient avec la température ; les liquides non miscibles ou partiellement miscibles peuvent devenir miscibles dans toutes proportions modifiant le type du mélange ternaire, quand la température s'élève. Il existe également de modifications en sens contraire. Il n'existe pas de méthode pour prévoir le sens de modification de la miscibilité et il est nécessaire, dans tous les cas, de recourir à des déterminations expérimentales [12].

I.5.2 Critères de choix de solvant :

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

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

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

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

Une tension interfaciale adéquate. En effet, si cette valeur est très élevée elle nuira à la dispersion réciproque des deux phases et diminuera par suite l'aire de contact. Par contre, une valeur de tension interfaciale basse peut conduire à la formation d'une émulsion stable qui gêne la séparation des phases de la décantation devient alors impossible. L'addition d'agent tensioactif peut engendrer des émulsions qui bloquent le transfert du soluté. La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.

Le solvant doit être insoluble ou très peu soluble dans l'eau pour éviter une perte de solvant dans le raffinat et passage d'eau dans l'extrait.

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

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

Pour réaliser de bonnes conditions de séparation, l'extractant devrait donc présenter une combinaison optimale de toutes les propriétés énoncées ci-dessus. En pratique, on ne peut résoudre le problème que si l'on considère seulement les plus importantes de ces propriétés [13].

I.5.3 Critères de choix du diluant :

Les solvants purs présentent généralement des caractéristiques physico-chimiques défavorables pour être utilisés directement dans un procédé d'extraction. Souvent, ils possèdent une viscosité et une tension interfaciale assez importantes, ou une masse volumique voisine de celle de l'eau. Ces solvants sont alors combinés à des composés organiques qui permettent d'améliorer les propriétés du mélange, en réduisant la viscosité et la densité.

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

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

Les diluants inertes sont utilisés pour modifier les propriétés physiques du système d'extraction, sans toucher au mécanisme d'extraction [12].

Les composés souvent utilisés sont des alcanes à longue chaîne carbonée comme le n-dodécane, n-heptane, n-hexane ou des composés cycliques, le xylène, toluène, lesquels sont des diluants non polaires. D'autre part les diluants inertes comme le kérosène, benzène, paraffines à longue chaîne limitent la capacité du solvant [13].

Par contre, les diluants actifs augmentent la capacité de solvant et empêchent l'obtention d'une deuxième phase organique en solubilisant le produit de la réaction solvant-soluté. Les diluants actifs les plus souvent utilisés sont des composés organiques polaires, donneurs et accepteurs de protons comme les alcools à longue chaîne, les cétones, les esters et les composés organophosphorés, dans la formation des complexes acide solvant, les diluants actifs donnent des interactions chimiques plus fortes que les diluants inertes et ils participent à la formation de liaison hydrogène. [5]

- Les principales qualités requises pour un diluant sont les suivantes :

- Une solubilité totale avec le solvant.
- Une solubilité dans la phase aqueuse la plus faible possible.
- Un point éclair élevé (supérieur à 60°C) et une faible tension de vapeur dans les conditions d'emploi.
- Avoir une température d'ébullition si possible supérieure à 170°C.
- Une faible viscosité, inférieure à 6 pas

- Une parfaite stabilité chimique et une absence de toxicité.
- Une tension inter faciale avec l'eau supérieure à 10 mN/m.
- Une différence de masse volumique avec la solution aqueuse d'au moins 120 kg/m³.

I.6 Représentation d'équilibre :

De tels systèmes ternaires sont représentés par des triangles, soit équilatéraux, dont les côtés sont gradués en fraction massique/ou molaire des constituants, soit par des triangles isocèles dont les côtés de l'angle droit sont gradués en fraction massique des constituants. Les sommets du triangle correspondant au corps pur, les points se trouvant sur les côtes correspondant aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondant au mélange ternaire.

I.6.1 Lecture des diagrammes ternaires :

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux. Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle, on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0% et 100%) A-B, B-C, A-C chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C s'agit donc de positionner le point représentatif de la proportion de chaque constituant sachant que $\% A + \% B + \% C = 100 \%$. La figure (1.6) rappelle les règles de lecture du diagramme.

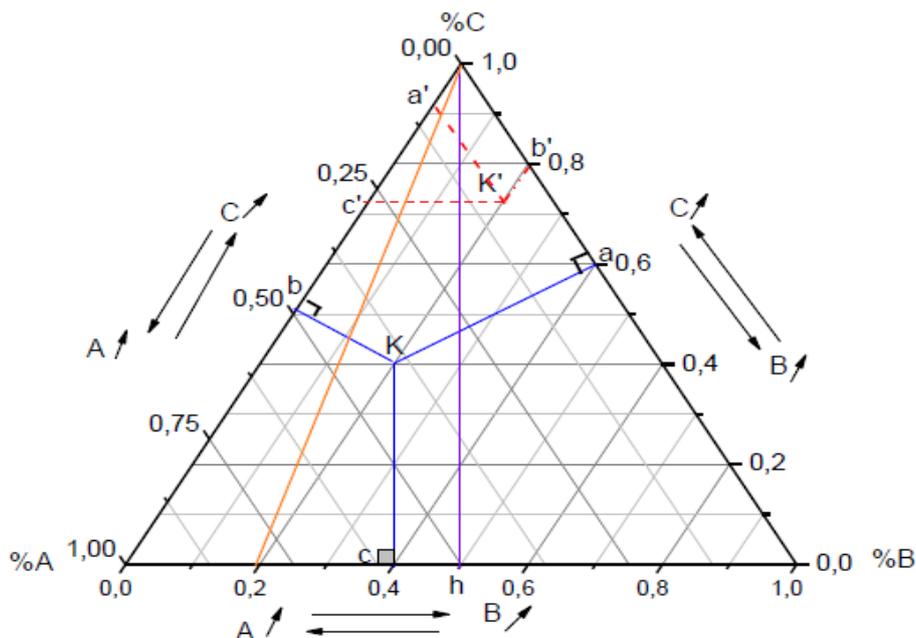


Figure I.3 : Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières :

1- Pour un mélange ternaire (K, la somme des distances perpendiculaires aux cotés $K_a + K_b + K_c$ est égale à la longueur de la hauteur Ch du triangle ABC. La hauteur Ch représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100% de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\%A = K_a = 40\% \text{ A}, \%B = K_b = 20\% \text{ B}, \%C = K_c = 40\% \text{ C}$$

$$\text{Soit } Ch = 100\% = K_a + K_b + K_c = 1.$$

Chaque longueur de segment perpendiculaire à un côté représente le pourcentage du constituant du sommet opposé à ce côté.

2-On peut également obtenir les concentrations d'un mélange ternaire K' en traçant les parallèles à chaque côté du triangle. La somme des trois segments obtenus sur les côtés du triangle $Ca' + Cb' + Cc'$ est égale à la longueur du côté CA du triangle ABC :

$CA = Ca' + a'c' + c'A$, soit $CA = CB = AB = 100\% = Ca' + Cb' + Cc'$ et les fractions de Chaque constituants sont : $\%A = Ka' = 10\% \text{ A}$, $\%B = Kb' = 20\% \text{ B}$, $\%C = Cc' = 70\% \text{ C}$.

3-Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20% de B. Si à ce binaire on rajoute le constituant C pour obtenir un ternaire, le point représentatif de la composition de ce ternaire se trouvera sur la droite DC. Lorsque la quantité de C augmentera le point représentant le ternaire se trouvera de plus en plus proche de C. En tout point de la droite la proportion A/B restera inchangée et égale à 4.

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique...etc. [14].

I.6.2 Types de diagrammes :

À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux. On a les types de mélange suivants, figure (I.4).

-Les trois constituants forment une phase homogène en toutes proportions ;

- L'un des mélanges binaires présente une lacune (solubilité partielle) de miscibilité (type I) ;
- Deux des mélanges présentent une lacune de miscibilité (type II) ;
- Les trois mélanges binaires présentent une lacune de miscibilité (type III) ;

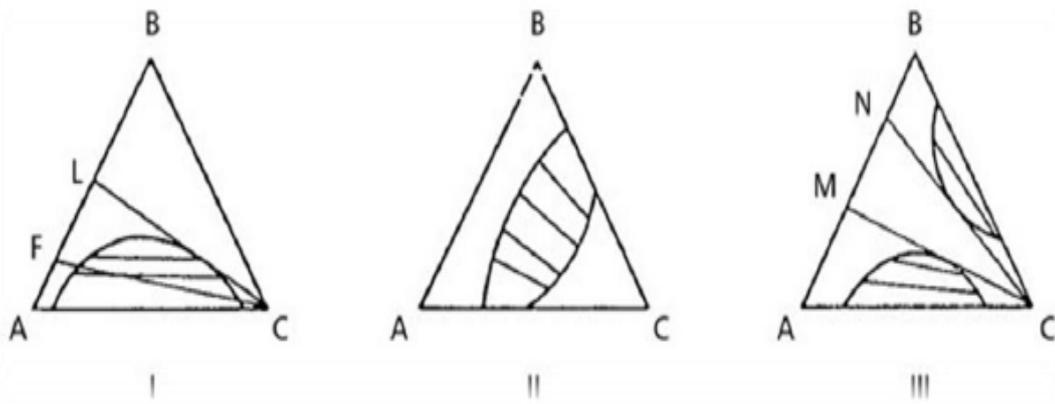


Figure I.4 : Types de systèmes ternaires.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide. Le cas le plus fréquent, c'est le diagramme du type I, sera considéré dans ce qui suit. Pour représenter le système, on utilise un diagramme isotherme étant donné que la solubilité varie avec la température et très peu avec la pression. Sur le diagramme de la figure (I.5), B est miscible en toutes proportions avec A et C, mais A et C ne sont pas totalement miscibles.

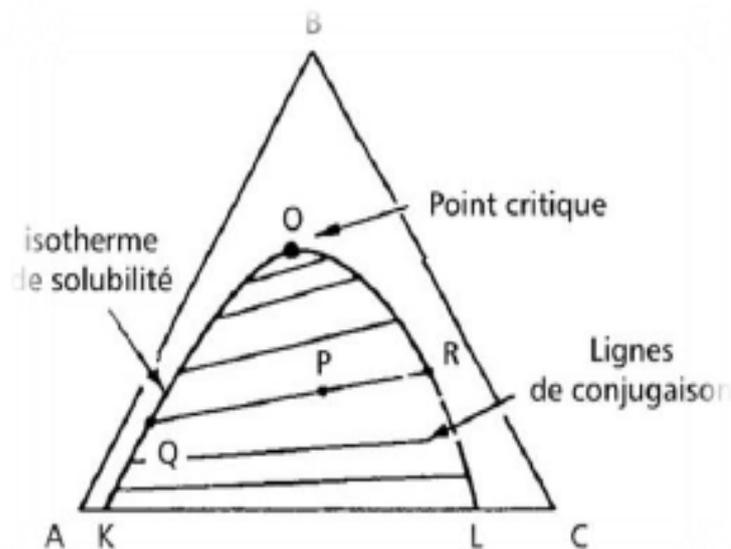


Figure I.5 : Diagramme isotherme.

La courbe binodale (ou l'isotherme de solubilité) partage le diagramme en deux régions; en dessous de la courbe il y a un système ternaire à deux phases, en dessus le système est homogène.

Dans la zone d’immiscibilité, si P est le point représentatif d’un système, les points Q et R représentant les compositions des deux phases sont fixés. La droite qui joint Q et R passe par P ; on l’appelle ligne de conjugaison ou ligne d’équilibre. Les points Q et R sont dits points conjugués. Il existe un point limite O qui est à lui-même son propre conjugué et que l’on appelle point critique.

Le tronçon KO, relatif à des phases riches en diluant, constitue en extraction liquide-liquide, le lieu des compositions des raffinats, alors que le tronçon OL, se rapportant à des phases riches en solvant, est le lieu des compositions des extraits.

La représentation d’un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. Pour les systèmes à plus de quatre constituants, une représentation graphique complète devient très difficile. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper ces constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires [15].

I.7 Différentes méthodes d’extraction au solvant :

Il existe deux méthodes d’extraction au solvant ;

I.7.1 Extraction à courant parallèle :

Cette méthode à son tour se divise en deux techniques ;

I.7.1.1 Extraction simple contact (un étage) :

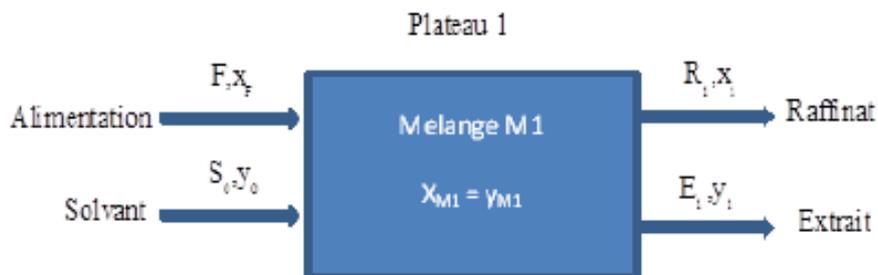


Figure I.6 : Schéma de l’extraction à un étage.

I.7.1.2 Extraction à contact multiple :

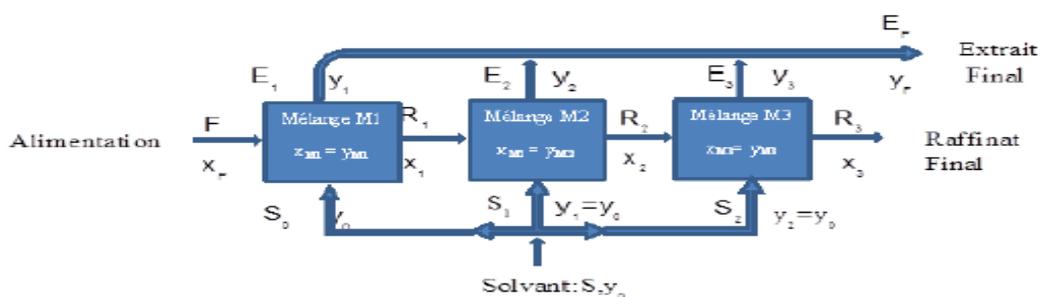


Figure I.7 : Schéma de l’extraction à trois étages.

I.7.2 Extraction à contre-courant :

Selon le mode d'écoulement des liquides, deux types de contre-courant sont à considérer ;

1. Le contre-courant à contact discontinu qui correspond au fonctionnement d'une suite discontinue d'étages de contact.
2. Le contre-courant à contact continu qui est obtenu dans les appareils de remplissage type colonne, les deux phases s'écoulent en restant toujours en contact [14-16].

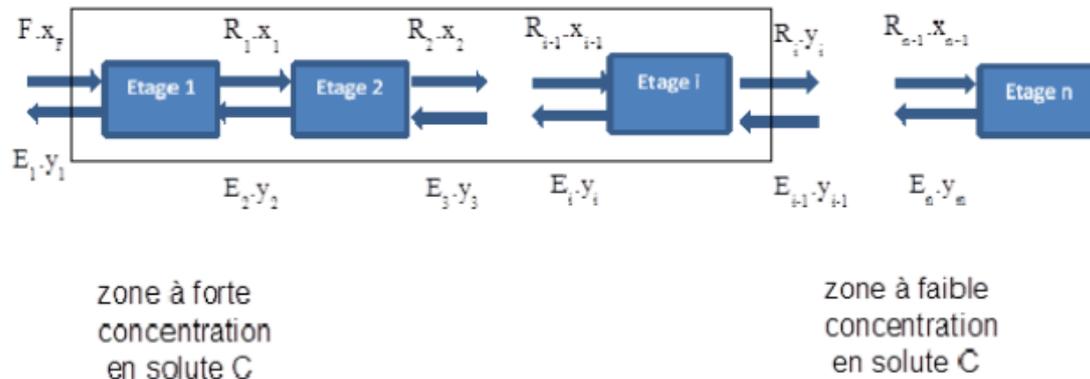


Figure I.8 : Schéma du principe de l'extraction continue à contre-courant.

I.8 Appareillage :

Les appareils discontinus fonctionnant par charges ne sont utilisés que pour traiter de faibles volumes, tandis que les appareils fonctionnant en continu permettent de traiter de grands débits et sont le plus souvent conçus pour réaliser une extraction multi-étage à contre-courant. Il est possible de classer les installations utilisées dans les procédés d'extraction liquide-liquide en trois grandes catégories :

- Les extracteurs à étages distincts (mélangeur – décanteur) individualisés ;
- Les extracteurs différentiels (colonnes d'extraction) ;
- Les extracteurs centrifuges.

I.8.1 Extracteurs à étages distincts :

Dans cette catégorie, chaque étage est constitué d'un mélangeur relié à un décanteur. Après le mélange de deux phases et lorsque l'équilibre est atteint, l'émulsion s'écoule par gravité vers le décanteur où les phases sont séparées. Largement utilisée aussi bien industriellement qu'en laboratoire, cette méthode peut comporter, selon le cas, un ou plusieurs étages. Si l'installation consiste en un seul étage, on peut effectuer l'extraction soit en discontinu, soit en continu. Lorsqu'on travaille en discontinu, le mélange et la séparation de deux phases peuvent se réaliser successivement dans le même appareil. Après avoir mélange

les composés, on arrête l'agitation, on laisse se séparer l'extrait et le raffinat par gravité, et ensuite, on les envoie vers des cuves différentes.

L'opération d'extraction continue nécessite une batterie mélangeur – décanteur, ainsi que le réseau de conduites assurant le transfert, à contre-courant, des phases en présence.

Les liquides d'alimentation arrivent, sous pression par un arbre creux en bas de la cuve, et après mélange sont évacués, par le haut, vers le décanteur fonctionnant également en continu.

Dans une installation à plusieurs étages, les deux liquides circulent en continu et à contre-courant dans une suite de batteries d'extraction, chacune étant constituée d'un mélangeur et d'un séparateur dans lequel l'émulsion s'écoule par gravité et d'où les phases séparées sont envoyées vers les mélangeurs des étages adjacents. Dans ce type d'installation, l'aire interraciale d'échange du mélangeur est créée soit par agitation mécanique dans une cuve, soit par un mélangeur statique ou autre dispositif à jets ou à buses, la séparation ultérieure des phases mélangées est assurée alors par décantation.

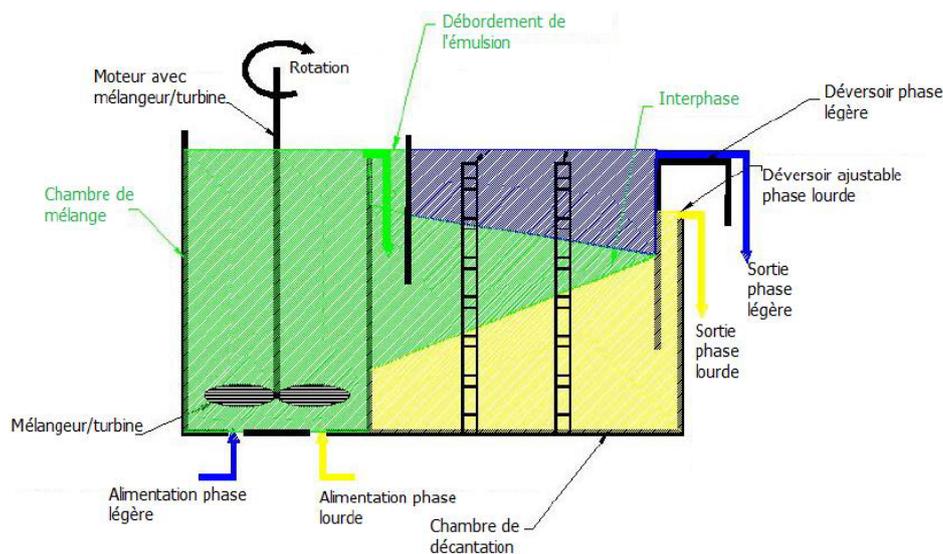


Figure I.9 : Un Etage de Mélangeur-Décanteur ROUSSELET ROBATEL.

- Les avantages d'un tel système se résument comme suit :

- Efficacité élevée, si la durée de l'opération est suffisante ;
- Souplesse et sûreté de fonctionnement ;
- Facilité d'exploitation.

Les extracteurs à étages distincts sont utilisés quand le soluté est stable, que l'on ne dispose pas assez de hauteur pour installer une colonne, mais surtout lorsqu'on a besoin d'un grand nombre d'étages théoriques ; ($NET > 10$), ce qui est le cas par exemple pour l'extraction en hydrométallurgie.

I.8.2 Extracteurs différentiels :

On a utilisé initialement des colonnes très simples sans apport extérieur d'Énergie (colonnes gravitaires), les phases circulant à contre-courant sous l'action de la pesanteur. La dispersion est assurée par un dispositif approprié (rampe munie d'ajutages convenables, plaques perforées...).

Généralement, c'est le liquide léger que l'on disperse. Les gouttelettes obtenues s'élèvent verticalement à travers le liquide lourd circulant en sens inverse et se rassemblent en haut de la colonne, l'interface entre les deux liquides réunis se trouvant au-dessus de l'arrivée du liquide lourd. De cette façon, on obtient un courant continu de liquide lourd dans la partie supérieure de la colonne et un courant continu de liquide léger dans la partie inférieure.

- On distingue plusieurs types de colonne fonctionnant par gravité :

- Colonne à pulvérisation.
- Colonne à plateaux.
- Colonne à garnissage.

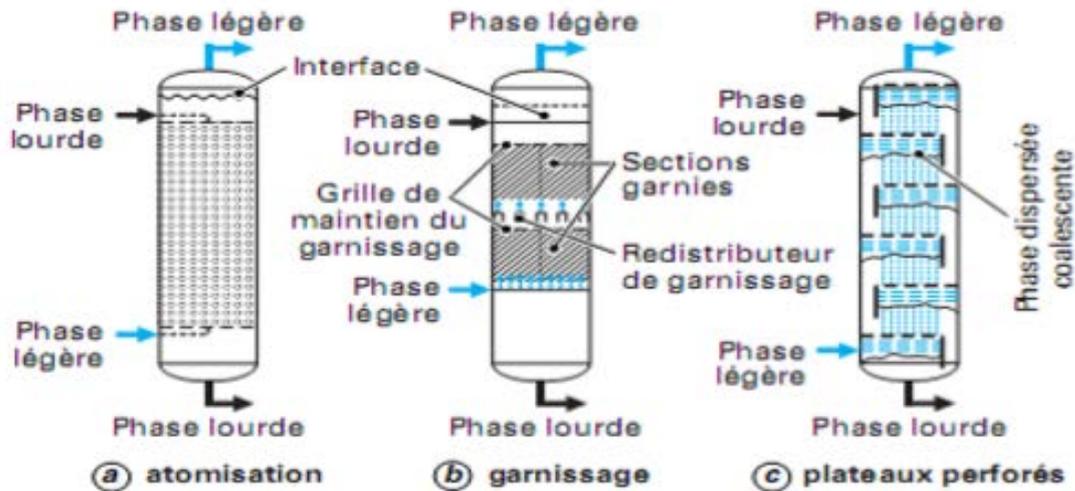


Figure I.10 : Colonnes pulvérisation, garnie, perfores.

I.8.2 Extracteurs centrifuges :

La dispersion et la séparation des phases peuvent être grandement accélérées par la force centrifuge. Différents modèles à contre-courant ont été développés, les uns de type continu, d'autre à étages avec séparation des phases à chaque étage. Le plus connu des appareils basés sur ce principe est l'extracteur Podbielniak.

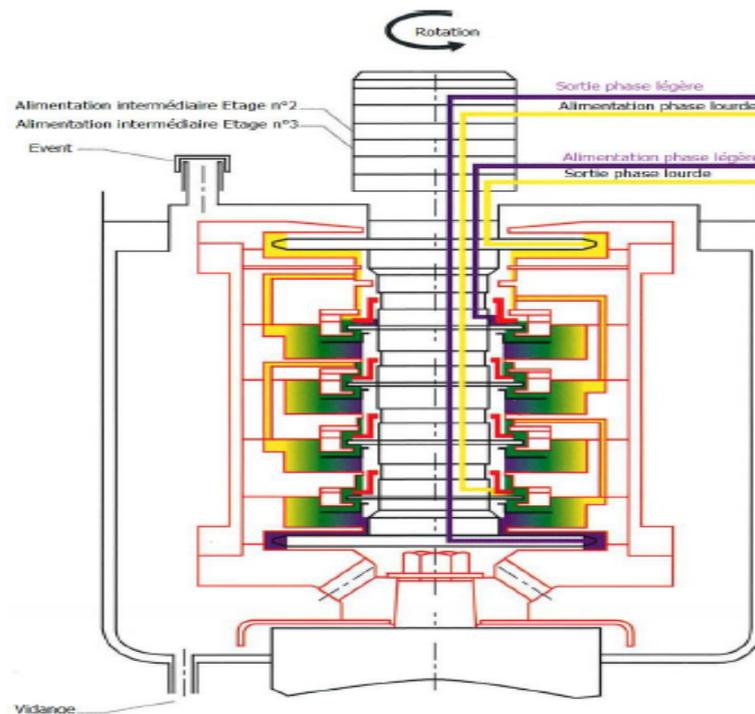


Figure I.11 : Extracteur centrifuge LX quatre étages, taille pilote.

- Les extracteurs centrifuges, qui coûtent cher, sont utilisés quand :

- L'instabilité du soluté à extraire impose de faibles temps de contact,
- La décantation est difficile en raison des propriétés des phases (faible tension interfaciale, faible écart de masse volumique, débits supérieurs à 250 m³/h, présence de solides, etc.) [1].

Chapitre II

LES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

LIQUIDE-LIQUIDE

II.1 Introduction :

Les propriétés thermodynamiques des corps purs et de leurs mélanges, en particulier les équilibres de phases, sont nécessaires dans des intervalles de température et de pression les plus larges possibles pour la synthèse et l'optimisation des procédés et des matériaux dans l'industrie chimique. Même si les données expérimentales sont toujours préférables, il n'est pas concevable d'acquiescer l'ensemble des données nécessaires à la recherche des conditions opératoires optimales des procédés. Bien souvent, les données expérimentales sont manquantes ou bien imprécises dans des conditions particulières, telles que les mélanges avec des traces d'impuretés. Dans tous les cas, l'information reste cruciale et cela conduit naturellement à l'utilisation des modèles thermodynamiques les plus précis possible.

Dans ce cas, les modèles de coefficient d'activité tels que NRTL (1968) ou UNIQUAC (1975) sont plus appropriés pour la modélisation de la phase liquide [17].

Ensuite, Pour établir des bases du traitement général des équilibres, il est nécessaire d'utiliser deux propriétés thermodynamiques liées à l'énergie de Gibbs, le coefficient de fugacité et le coefficient d'activité. Leurs définitions dépendent de l'évolution de la notion de fugacité ce qui représente une alternative au potentiel chimique comme un critère d'équilibres entre phases. Pour réaliser ce traitement la notion de propriété partielle a été introduite [18].

II.2 Définition :

La thermodynamique est la science fondamentale de l'énergie. Comme toutes les sciences naturelles, elle repose sur des lois formulées à la suite d'observations expérimentales [19].

- Un système thermodynamique est fermé si aucune masse ne traverse ses frontières.
- Un système thermodynamique est isolé si ni masse ni énergie ne peuvent traverser ses frontières.
- Un système thermodynamique est ouvert si de la masse traverse les frontières qui définissent le volume de contrôle qui le présente.

Les paramètres d'état sont les grandeurs physiques qui permettent de décrire l'état d'un système, sa situation à un instant donné, indépendamment de l'évolution passée du système. Ce sont en général la pression, le volume, la température. . . Ils peuvent être extensifs s'ils dépendent des dimensions du système considéré (comme la masse, le volume...), ou bien intensifs dans le cas contraire (c'est le cas de la température) [20].

II.3 Aspect thermodynamique :

II.3.1 Notion de phase :

Une phase est un ensemble de particules de matière à limites bien définies qui possède :

- Une composition chimique homogène et des propriétés chimiques propres (réactivité, acidité...) la rendant identifiable par analyse chimique ;
- Une structure homogène à l'échelle atomique (gaz ou liquide ou solide, structure cristalline donnée...) ;
- Des propriétés physiques homogènes (couleur, dureté, masse volumique...) qui la rendent identifiable et séparable du milieu qui l'entoure [21].

II.3.1.1 Le diagramme de phases :

Un diagramme de phases est une expression utilisée en thermodynamique, elle indique une représentation graphique, généralement à deux ou trois dimensions, représentant les domaines de l'état physique (ou phase) d'un système (corps pur ou mélange de corps purs), en fonction de variables, choisies pour faciliter la compréhension des phénomènes étudiés.

Les diagrammes les plus simples concernent un corps pur avec pour variables la température et la pression ; les autres variables souvent utilisées sont l'enthalpie, l'entropie, le volume massique, ainsi que la concentration en masse ou en volume d'un des corps purs constituant un mélange [22].

II.3.1.2 Les Grandeurs Extensives et Intensives :

Si on jette la moitié d'un système macroscopique à pression et température fixées (par exemple, on vide une bouteille d'eau), sa masse est divisée par deux, ainsi que son volume, son énergie interne, son entropie...etc. : ces quantités sont dites extensives.

À l'opposé, la température et la pression ne varient pas ; ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité macroscopique de matière considérée, ce sont des quantités dites intensives.

Le rapport de deux quantités extensives est une quantité intensive : par exemple, la densité numérique (nombre de particules par unité de volume), la masse volumique, l'énergie moyenne par particule [23].

On peut construire une grandeur intensive comme le quotient de deux grandeurs extensives, c'est le cas par exemple de la masse volumique. Un système est dit homogène si

les grandeurs intensives qui lui sont relatives ont la même valeur en tout point du système. On appelle alors une phase toutes les fractions homogènes d'un système [20].

II.3.2 Premier Principe de la Thermodynamique :

On peut définir le premier principe de la thermodynamique ainsi : « Pour tout système en équilibre thermodynamique, il existe une fonction d'état U , appelée énergie interne, grandeur extensive additive, et telle que la variation d'énergie totale du système soit égale à l'énergie échangée avec l'extérieur, sous forme de travail ou de chaleur [20] :

$$(U + E) = W + Q \quad (\text{II.1})$$

Pour une transformation élémentaire : $d(U + E) = \delta W + \delta Q$

Dans l'expression de l'énergie interne, on regroupe l'énergie cinétique microscopique associée au mouvement d'ensemble des molécules, ainsi que l'énergie potentielle d'interaction de ses différentes molécules entre elles. Enfin, comme la plupart des énergies potentielles, l'énergie interne U est définie à une constante additive.

- Les points faibles du premier principe de thermodynamique sont :

- Le premier principe de la thermodynamique n'est rien d'autre que l'expression mathématique (l'équation (II.1)) de la conservation de l'énergie.
- $\Delta U = U_{\text{EF}} - U_{\text{EI}}$: ΔU dépend que de l'état initial et de l'état final du système, et pas du type de transformation entre les deux.
- $U_{\text{Cycle}} = 0$: si E constante ($\Delta E = 0$), alors $W = -Q$.
- Pour un système isolé, $W = Q = 0$ ce qui signifie que la somme $U + E$ est constante.

II.3.3 L'entropie et le Deuxième Principe de la Thermodynamique :

Le premier principe qui stipule la conservation de l'énergie permet de faire le bilan d'énergie des systèmes, sans imposer de conditions sur les types d'échanges possibles. Mais, ce bilan énergétique ne permet pas de prévoir le sens d'évolution des systèmes.

Par exemple le sens des réactions chimiques ou des transformations naturelles, ou bien le transfert spontané de la chaleur du chaud vers le froid.

Le premier principe par son bilan n'exclut pas le transfert de la chaleur du froid vers le chaud et il n'explique pas l'irréversibilité de certaines transformations spontanées ou naturelles. Il faut donc introduire un deuxième principe [23].

L'entropie S est une quantité introduite en 1850 par Clausius pour expliquer le fonctionnement des machines à vapeur et expliquer pourquoi spontanément la chaleur passe des corps chauds vers les corps froids. C'est une quantité extensive qui n'est définie qu'à l'équilibre thermodynamique [24].

On peut l'écrire comme une fonction des autres paramètres extensifs du système. Par exemple, pour un corps pur :

$$S = S(E, N, V) \quad (\text{II.2})$$

Pour un mélange de k espèces, S dépend de N_1, \dots, N_k . La connaissance de la fonction $S(E, N, V)$ pour un système donné permet de retrouver toutes les quantités thermodynamiques de ce système. On peut écrire la température, la pression et les potentiels chimiques comme des dérivées de S par rapport à ses variables [6-4] :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \sum_{j=1}^k \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (\text{II.3})$$

En inversant cette relation, et on trouve que :

$$dE = T dS + P dV + \sum_{j=1}^k \mu_j dN_j \quad (\text{II.4})$$

Avec :

Le travail $\delta W = -p dV$ et la chaleur $\delta Q = T dS$ reçus lors d'une transformation infinitésimale réversible.

II.3.4 Potentiel chimique :

Le développement du second principe de la thermodynamique a conduit à attribuer une importance particulière à la fonction énergie libre. Ce point de vue sera confirmé quand on aura établi que l'énergie libre molaire partielle n'est autre que le facteur de tension qui règle les variations de composition, de même que la température règle les échanges de chaleur, par exemple. Le problème des équilibres de phases est exprimé mathématiquement par le biais du potentiel chimique μ_i d'un composant i [25].

Le potentiel chimique d'une phase s'exprime en deux manières distinctes en fonction constituants de la phase.

II.3.4.1 Potentiel chimique en fonction d'activité :

Par définition, le potentiel chimique d'un constituant i , dans une phase, rapporté au constituant pur i à la température T et sous une pression P est donné par la relation :

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^0} \right) = RT \ln(a_i) \quad (\text{II.5})$$

μ^* et μ : potentiels chimiques du constituant i pur et dans la phase.

a_i : activité du constituant i dans la phase.

R : constante des gaz parfaits.

II.3.4.2 Potentiel chimique en fonction de l'énergie de Gibbs de la phase :

Par définition, le potentiel chimique μ représente la variation de l'Energie de Gibbs de la phase en ajoutant de n moles du constituant i (le nombre de moles des autres constituants étant fixe) à une température et sous une pression constante, soit :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} \quad (\text{II.6})$$

G : énergie de Gibbs totale de la phase.

n_i : nombre de moles du constituant i .

II.3.4.3 Enthalpie libre - potentiel chimique :

L'état d'un système chimique, homogène contenant N_c constituants, peut être caractérisé par une fonction thermodynamique des paramètres indépendants T , P et n_j . ($1 < j < N_c$; n_j nombre de moles du constituant j), G : l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs).

$$G = f(T, P, n_1, n_2 \dots n_N) \quad (\text{II.7})$$

$$G = H - TS \quad (\text{II.8})$$

L'état de ce système peut également être caractérisé par l'énergie libre (ou énergie de Helmholtz), A , qui est une fonction des paramètres indépendants T , V et n_j :

$$A = f(T, V, n_1, n_2 \dots n_N) \quad (\text{II.9})$$

$$A = U - TS \quad (\text{II.10})$$

U : énergie totale du système ;

$$H = U + PV \quad (\text{II.11})$$

H : enthalpie du système ;

S : entropie du système ;

T : température du système ;

V : volume du système ;

P : pression du système.

G, dépend non seulement de T et P mais aussi du nombre de moles de chacun des constituants.

La variation de G qui résulte de la variation de ces paramètres est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP = \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{II.12})$$

Le potentiel chimique du constituant i, μ_i représente la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une mole du constituant i, à T, P, n_j ($i \neq j$) constants, lorsque l'on ajoute une quantité infinitésimale de i [26].

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\delta G}{\delta n_i} \right) = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{II.13})$$

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad (\text{II.14})$$

D'après (II.12), à température et pression constantes :

$$(dG)_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{II.15})$$

De (II.13) et (II.14), il résulte la relation fondamentale de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.16})$$

Lorsque le système se trouve dans un état d'équilibre (thermique, mécanique chimique),

$$dG = 0$$

D'après (II.13) et (II.16),

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{II.17})$$

II.3.5 La relation de Gibbs-Duhem :

La notion de non idéalité a imposé d'introduire un coefficient d'activité γ_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 :

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad (\text{II.18})$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II.19})$$

Avec :

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.19), on relie les coefficients d'activité individuels γ_i à l'enthalpie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,i \neq j} \quad (\text{II.20})$$

Les équations (II.19) et (II.20) 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.

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad (\text{II.21})$$

II.3.6 Activité chimique et coefficient d'activité :

Dans tous les cas, nous choisirons par convection d'exprimer le potentiel chimique du constituant i en fonction du potentiel chimique du même constituant dans l'état conventionnellement choisi en référence sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{II.22})$$

Où on a défini l'activité du constituant i dans sa phase, cette grandeur sans dimension a_i est a priori une fonction de la température et de la pression et de la composition chimique de la phase dans laquelle se trouve le constituant i , cette fonction dépend aussi de l'état de référence choisi.

Le coefficient d'activité définie par le rapport de l'activité du constituant i en phase liquide à sa fraction molaire, on peut écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{a_i}{c_i} \right) \quad (\text{II.23})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i \quad (\text{II.24})$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (\text{II.25})$$

Où

a_i : est l'activité globale de i .

c_i : est la fraction molaire du constituant i .

γ_i : est le coefficient d'activité du constituant i .

II.3.7 Fugacité :

En thermodynamique, la fugacité d'une espèce chimique exprime l'écart entre les propriétés de cette espèce pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce à l'état de gaz parfait pur. La notion de fugacité est applicable à toutes les phases (gaz, liquide, solide), elle permet notamment le calcul des équilibres de phase.

Les coefficients de fugacité sont calculés avec des équations d'état, ils sont également en théorie applicables à toutes les phases, mais dans la pratique leur usage est généralement restreint aux gaz ; les phases liquide et solide sont le plus souvent représentées par des

activités chimiques. La variation isotherme à composition constante du potentiel chimique d'un corps i pur ou en mélange en fonction de la pression est donnée par la relation [27] :

$$d\mu_i = RT \, d\ln f_i \quad (\text{II.26})$$

II.3.7.1 Coefficient de fugacité :

Pour tout corps i du mélange, le rapport entre la fugacité réelle et la fugacité du gaz parfait en mélange aux mêmes pression, température et composition est appelé coefficient de fugacité. Le coefficient de fugacité exprime l'écart entre le potentiel chimique μ_i d'un corps i dans un mélange réel et le potentiel chimique μ_i^* de ce même corps i en mélange de gaz parfaits aux mêmes pressions, température et composition que le mélange réel.

$$(\mu_i)_{T,P} = \mu_i^* + RT \ln\left(\frac{f_i}{f_i^*}\right) \quad (\text{II.27})$$

Avec :

$$\varphi_i = \frac{f_i}{f_i^*}$$

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \varphi_i \quad (\text{II.28})$$

II.4 Les équilibres thermodynamiques de phases :

II.4.1 Introduction :

En thermodynamique, un système thermodynamique est en équilibre thermodynamique quand il est à la fois en équilibre thermique, mécanique et chimique. L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température. Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le minimum d'une potentielle thermodynamique, comme l'énergie libre de Helmholtz pour les systèmes température et volume constants, ou l'enthalpie libre de Gibbs pour les systèmes à pression et température Constantes [27].

II.4.2 Notion de variance et règle de phase :

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

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

$$V = C + 2 - n \quad (\text{II.29})$$

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

$$C = k - r \quad (\text{II.30})$$

k : est le nombre de constituants et r : est le nombre de réactions particulières entre ces constituants (équilibres chimiques et/ou relations stœchiométriques) [26-28].

II.4.3 Conditions d'équilibre entre phases :

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [28].

- Une conséquence de cette condition est :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{II.31})$$

Considérant un mélange réparti entre deux phases α et β , les variations élémentaires d'énergie de GIBBS de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant dans ces deux phases :

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta = 0 \quad (\text{II.32})$$

Et compte tenu de la relation exprimant les bilans de matière :

$$dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) \cdot dn_i^\alpha = 0 \quad (\text{II.33})$$

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant a la même valeur dans chaque phase :

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (\text{II.34})$$

Compte tenu de l'expression (II.23), la condition d'équilibre peut être écrite à partir des fugacités :

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (\text{II.35})$$

Ou encore
$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (\text{II.36})$$

L'activité étant reliée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression (II.36) devient :

$$(x_i \cdot \gamma_i)_i^\alpha = (x_i \cdot \gamma_i)_i^\beta \quad (\text{II.37})$$

II.4.4 Équilibres liquide- liquide :

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 [29-30].

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. Comme pour la distillation, des données fiables concernant l'équilibre sont indispensables pour la conception et le dimensionnement des colonnes d'extraction. La détermination des caractéristiques de l'équilibre liquide-liquide est plus facile que celle de l'équilibre liquide vapeur. Malgré cela la quantité des données existantes concernant l'équilibre liquide-liquide est faible par rapport à celle qui est disponible pour l'équilibre liquide-vapeur [31-32].

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 [33].

II.4.4.1 Conditions d'équilibre liquide-liquide :

Une interprétation de l'équilibre de phases liquide-liquide, peut être donnée à l'aide de la variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition dont le calcul se fait selon le critère d'iso-activité. Ce dernier est directement lié à la forme de la courbe représentant l'énergie libre du mélange en fonction de la composition, et particulièrement sa convexité ou concavité. Le critère de l'équilibre nécessaire et suffisant est que l'énergie libre de mélange G^m pour le système soit minimale.

Considérant un système fermé de nombre de constituants N_c constitué de deux phases en équilibre I et II, l'énergie libre d'excès du système en fonction de la pression P, la température T et les compositions $(n_1, n_2, n_3, \dots, n)$ est donnée par l'expression suivante :

$$d(nG) = d(nG)^I + d(nG)^{II} \quad (\text{II.38})$$

$$d(nG) = (nV) \cdot dP - (nS) \cdot dT + \sum_{i=0}^N \mu_i^I \cdot dn_i^I + \sum_{i=0}^N \mu_i^{II} \cdot dn_i^{II} \quad (\text{II.39})$$

Pour une valeur minimale de l'énergie libre de Gibbs on a :

$$d(nG)_{P,T} = 0 \quad (\text{II.40})$$

A l'équilibre T et P sont uniformes à travers tout le système et donc l'équation (II.39) devient :

$$\sum_{i=0}^N \mu_i^I \cdot dn_i^I + \sum_{i=0}^N \mu_i^{II} \cdot dn_i^{II} = 0 \quad (\text{II.41})$$

D'après un bilan de matière :

$$dn_i^I = -dn_i^{II} \quad (\text{II.42})$$

$$\sum_{i=0}^N (\mu_i^I - \mu_i^{II}) \cdot dn_i^I = 0 \quad (\text{II.43})$$

Et finalement la condition d'équilibre suivante est obtenue :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (i = 1,2,3 \dots, Nc) \quad (\text{II.44})$$

Pour un même état de référence pour le calcul du potentiel chimique, les activités de chaque constituant dans chaque phase sont égales et la condition (II.44) devient [34-35] :

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (\text{II.45})$$

Le potentiel chimique peut être considéré comme étant force motrice pendant le transfert de matière qui entraîne un équilibre de phases.

Le système d'équations (II.45) nous permet de conclure que l'état d'équilibre d'un système est atteint que quand le potentiel chimique de chacun des constituants est identique dans les deux phases.

II.4.4.2 Conditions de séparation de phases et calcul de l'équilibre liquide-liquide :

Le calcul des équilibres liquide-liquide est plus difficile que celui des équilibres liquide-vapeur. Dans ce paragraphe, le problème de la séparation de phases est abordé en

montrant les différentes représentations de ces équilibres (mélanges binaires, ternaires et plus), par différents modèles de calculs pour spécifier les conditions de séparation des phases.

Ensuite sont décrites les méthodes de calculs des compositions des phases en équilibre. L'énergie libre de Gibbs due à la formation d'une mole de mélange à partir de N_c constituants purs à une température et pression donnée est la suivante :

$$G^m = \sum_i^{N_c} RT x_i \ln a_i \quad i = 1, 2, \dots, N_c \quad (\text{II.46})$$

$$\ln a_i = \ln \gamma_i x_i \quad (\text{II.47})$$

$$G^m = \sum_i^{N_c} RT x_i \ln x_i + \sum_i^{N_c} RT x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.48})$$

Donc on peut exprimer l'énergie libre de mélange comme suit :

$$G^m = G^{id} + G^E \quad (\text{II.49})$$

Avec

$$G^{id} = \sum_i^{N_c} RT x_i \ln x_i \quad \text{et} \quad G^E = \sum_i^{N_c} RT x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.50})$$

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

- Pour un domaine de variation de x entre x_1 et x_2 , on remarque que la courbe située dans ce domaine représente une concavité le long de ce dernier et mathématiquement la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange G^m est toujours positive, c'est à dire que $G^{m''} > G^m$ et que l'énergie minimale correspond à l'état de mélange à une seule phase, et la séparation de phase n'est pas possible.

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

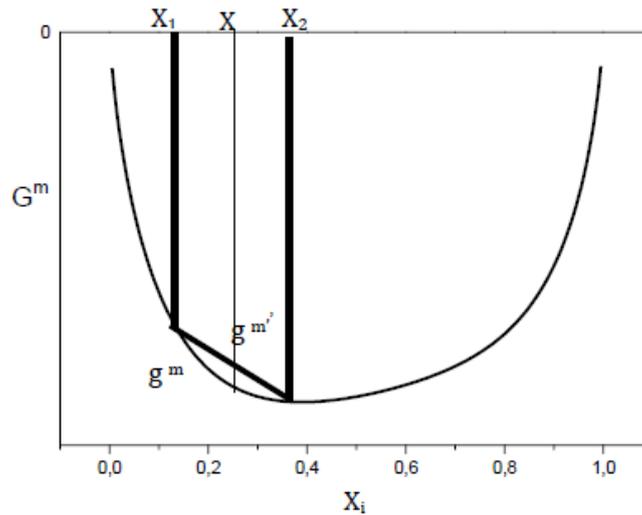


Figure II.1 : Représentation de G^m pour un mélange idéal.

-Pour les systèmes fortement non-idéaux, l'allure de la courbe représentant G^m en fonction de la fraction molaire x , est représenté sur la Figure II.2 [36] :

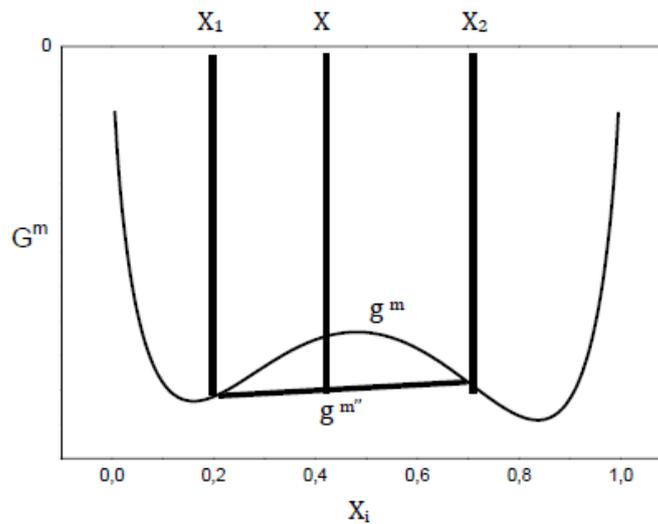


Figure II.2 : Représentation de G^m pour un mélange non idéal.

II.4.4.3 Représentation des équilibres liquide-liquide :

D'après Alders [37], on appelle phase la partie physiquement homogène d'un système thermodynamique. Les diagrammes d'équilibre entre phases, ou diagramme de phases délimitent les régions monophasiques et polyphasiques d'un système donné.

II.4.4.3.1 Systèmes binaires :

On peut représenter l'équilibre du système au moyen d'un diagramme rectangulaire, on représentant la température à laquelle une solution de composition donnée passe d'un état monophasique homogène à un mélange de deux phases liquides en équilibre. Il existe trois types de diagrammes de phases [38-39].

II.4.4.3.1.1 Diagramme avec une température critique de solution supérieure (Type I) :

La température de solution critique supérieure est la température maximale au-delà de laquelle les composés sont totalement miscibles. Ce type de séparation de phase est illustré sur la Figure II.3 pour le système (Hexane-aniline) [40].

La température de séparation de phase à une fraction molaire quelconque est aussi appelée point de trouble. La courbe ainsi obtenue représente l'enveloppe de phase des équilibres "liquide-liquide" ; pour un couple (T, x) situé en dessous de la courbe, deux phases liquides sont en équilibre et pour les couples (T, x) situés au-dessus de cette courbe, la solution est homogène et ne présente qu'une seule phase liquide.

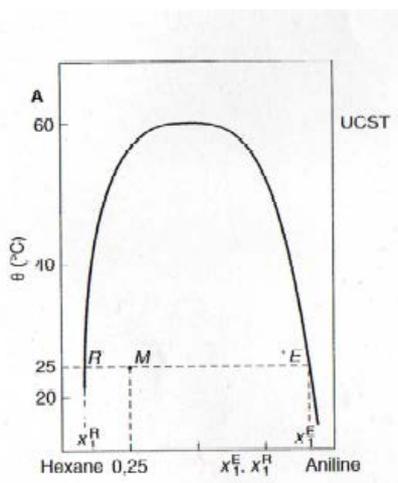


Figure II.3 : Diagramme de phases du système (Hexane-aniline).

II.4.4.3.1.2 Système avec une température critique de solution inférieure (Type II) :

Pour ces systèmes, il existe une température de solution critique inférieure au-dessous de laquelle les deux composés se mélangent en toutes proportions. L'allure typique du diagramme de phases est illustrée par le système (dipropylamine –eau) [40-41], sur la Figure II.4. La courbe obtenue ici est l'inverse du type I : ici l'augmentation de température provoque la séparation de phase "liquide-liquide".

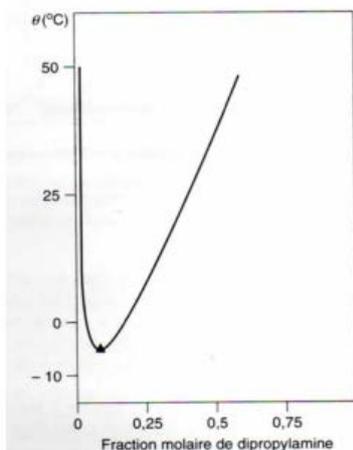


Figure II.4 : Diagramme de phases du système (dipropylamine – eau).

II.4.4.3.1.3 Système avec des températures critiques de solution supérieure et inférieure (Type III) :

Ce système rassemble les propriétés des deux types présentes précédemment, le diagramme d'équilibre liquide-liquide peut être « fermé » et présenter comme dans le cas du système (tétrahydrofurane- eau) [42], deux points critiques ainsi que le montre la Figure II.5.

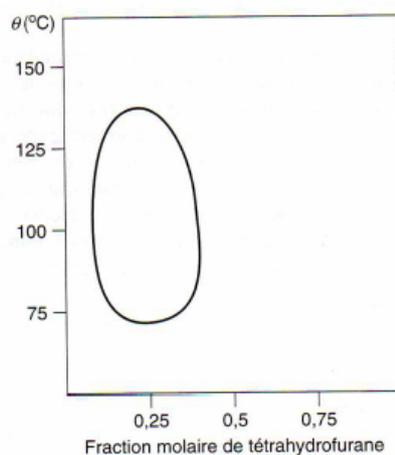


Figure II.5 : Diagramme de phases du système (tétrahydrofurane – eau).

II.4.4.3.2 Systèmes ternaires :

Le comportement de phases des systèmes ternaires peut être représenté, à température et pression constantes par un diagramme ternaire classique ; du type de celui que l'on utilise pour décrire les procédés de distillation et d'extraction "liquide-liquide" [42-43].

La représentation se réalise sur un triangle équilatéral en utilisant le fait que la somme des trois hauteurs issues d'un point intérieur est constante. On exprime alors la composition du système par rapport à une propriété qui se conserve globalement ; en générale, on utilise des fractions molaires ou des pourcentages en poids pour représenter les différentes concentrations. On peut ainsi représenter les équilibres liquide-liquide à température et pression données, et l'allure du diagramme va dépendre en tout premier lieu des solubilités réciproques des constituants, pris deux à deux [28].

Treybal [44] propose une classification des diagrammes ternaires :

- Type I : le mélange ternaire présente un système binaire avec une lacune de miscibilité.
- Type II : le mélange ternaire comporte deux systèmes binaires à miscibilité partielle ;
- Type III : les trois systèmes binaires sont partiellement miscibles.

La majorité des systèmes étudiés sont du type I ou II. La Figure II.6 montre quelques exemples des diagrammes possibles,

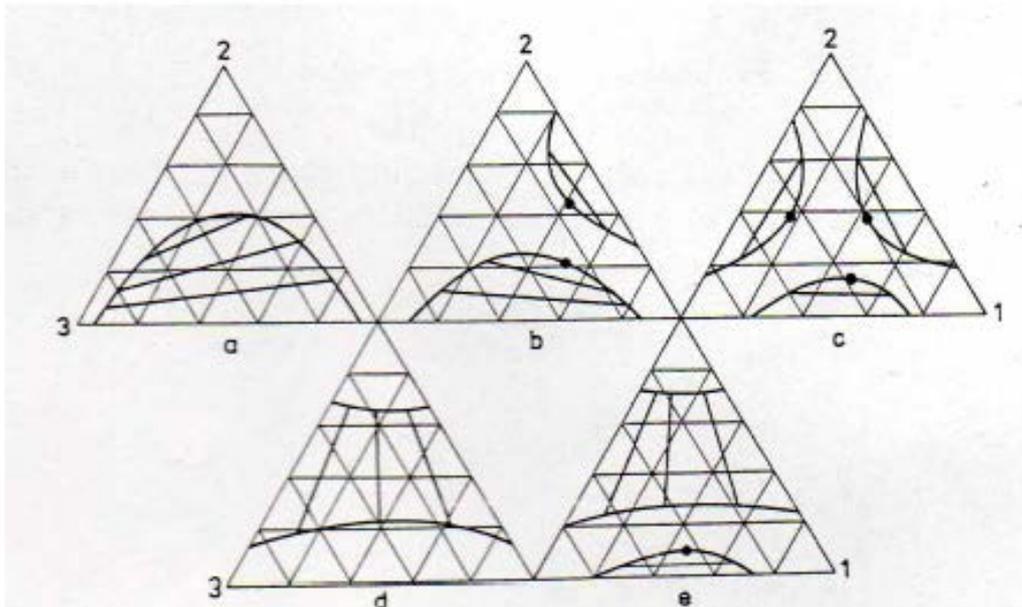


Figure II.6 Les principaux types des systèmes ternaires.

II.5 Modèles thermodynamiques :

Pour décrire le système abordé au cours de ce travail, les modèles thermodynamiques NRTL [45] et UNIQUAC [46-47] sont utilisés. Ces deux modèles, qui présentent l'avantage notable de s'appliquer aux mélanges contenant des constituants polaires ou non polaires [1], reposent sur le concept de composition locale énoncé et appliqué par Wilson en 1964 [48]. Il tient compte, dans son modèle, des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules.

II.5.1 Le modèle NRTL :

Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) fut développé en 1968 par RENON et PRAUSNITZ [1-29]. L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès repose sur le concept de composition locale introduit par Wilson en 1964 [49], ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule i sont réparties des molécules de même nature i mais également de nature différente j . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure

des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera notée x_{ij} où j est le centre d'attraction.

- Le coefficient d'activité γ_i du composé i d'un mélange à p constituants, s'écrit :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \times \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_{r=1}^m \tau_{ri} G_{ri} x_r}{\sum_{l=1}^m G_{li} x_l} \right) \quad (\text{II.51})$$

Avec : $\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{jj}}{RT} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT}$

$$\tau_{ij} = 0$$

$$G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}$$

Δg_{ij} , est un paramètre ajustable représentant l'énergie d'interaction entre les espèces i et j , x_i est la fraction molaire du constituant i et α_{ij} un paramètre empirique qui caractérise la tendance des espèces i et j à ne pas s'assembler aléatoirement. L'expression de l'énergie de Gibbs d'excès est la suivante :

$$g^E = \sum_{i=1}^p x_i \cdot \frac{\sum_{j=1}^p \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j}{\sum_{l=1}^p G_{li} \cdot x_l} \quad (\text{II.52})$$

Cela signifie que pour représenter les données expérimentales, il est nécessaire d'ajuster trois paramètres par système binaire :

$$\Delta g_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$$

$$\Delta g_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ji} = \alpha$$

La valeur du paramètre α est généralement fixée, α peut être égal à 0.2, 0.3 ou 0.5 selon les constituants du mélange, dans le cas des mélanges polaires ce paramètre sera pris égal à 0.3 [45].

II.5.2 Le modèle UNIQUAC :

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) proposé peu de temps après le modèle NRTL, il a été établi par Abrams et Prausnitz en 1975 [46], puis repris par Maurer et Prausnitz en 1978 [47] est également basé sur le concept de composition locale [48].

Toutefois, il exprime le bilan énergétique de l'opération de mélange en tenant compte de la taille et de la forme des molécules par l'intermédiaire, dans l'expression du coefficient d'activité, d'un terme dit « combinatoire » où interviennent les paramètres de volume et de surface moléculaires. De même, dans le calcul des interactions moléculaires, on tient compte de la surface des molécules, et des fractions surfaciques, pour définir un terme dit « résiduel ». On aboutit aux relations :

$$g^E = g^{E,combinatoire} + g^{E,résiduel} \quad (II.53)$$

Ou bien :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (II.54)$$

Avec :

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi}{x_i} \sum_j x_j l_j$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i [1 - \ln(\sum_j \theta_j \tau_{ji}) - \sum_j (\frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{ki}})]$$

ϕ_i et θ_i Les fractions de volume et de surface de la molécule i exprimées en fonction des paramètres structuraux r_i et q_i qui dépendent respectivement du volume et de la surface des molécules selon :

$$\phi_i = \frac{r_i \cdot x_i}{\sum_j r_j \cdot x_j} \quad (II.55)$$

$$\theta_i = \frac{q_i \cdot x_i}{\sum_j q_j \cdot x_j} \quad (II.56)$$

$$l_i = \frac{z}{2} \cdot (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (II.57)$$

Avec :

r_i : Paramètre de volume.

q_i : Paramètre de surface.

$Z = 10$: Le nombre de coordination.

τ_{ij} : Paramètre ajustable pour chaque système binaire.

L'argument à l'intérieur de l'exponentiel est ce qui est connu comme étant le paramètre d'interaction entre j et i et on peut écrire :

$$\tau_{ij} = \frac{(U_{ji} - U_{ii})}{RT} \quad (\text{II.58})$$

R : Constante universelle des gaz parfaits.

T : Température (K).

Généralement ces paramètres sont déterminés à partir des données expérimentales d'équilibre. Le modèle UNIQUAC donne le plus souvent de bonnes représentations des équilibres "liquide vapeur" et "liquide-liquide" pour les systèmes binaires, ternaires et même quaternaires.

Chapitre III

PROCEDURE EXPERIMENTALE

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (eau + acide formique + octan-2-ol), Ainsi qu'est à une température constante $20 \pm 3^\circ\text{C}$ et une pression atmosphérique.

Les données d'équilibre liquide-liquide sont déterminés en utilisant la courbe d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions des solutions considérées

Le coefficient de distribution et le facteur de séparation ont été calculés pour étudier l'efficacité de l'extraction de solvant (2-octanol) pour la séparation des acides formique et base de chiffe à partir des solutions aqueuses.

III.2 Produits chimiques utilisés :

Lors de l'étude des équilibres de phases de ce type des systèmes, un solvant a été utilisés, le tableau (III.1) récapitule les différentes caractéristiques physico-chimiques (données fournisseurs).

Tableau III.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition($^\circ\text{C}$)	Densité g/cm^3	Indice de réfraction à 20°C
Eau distillée	/	Laboratoire	100	1	1.333
Acide formique	88	BIOCHEM Chemopharma	140	1.22	1.3689
Octan-2-ol	96	ALDRICH Chemistry	180	0.819	1.4243
TBP	97	ALDRICH Chemistry	182	0.973	1.424

III.3 Matériels :

Les compositions des mélanges d'alimentation ont été préparées en utilisant une balance de modèle Nahita 5034/200 avec une précision de ± 0.0001 g.

Les fractions de chaque phase sont déterminées à l'aide d'un réfractomètre analogique couplé, Ce réfractomètre de type Bellingham + Stanley 0-80 °BRIX.

III.4 Techniques expérimentales :

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et ont été utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des tie-line.

III.4.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour le système ternaire :

La construction de la courbe binodale se fait en deux parties :

Partie droite de la courbe : on prépare par pesée une série des mélanges binaires (diluant + soluté) à l'aide d'une balance électrique, l'agitation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique de vitesse constante. On titre par le solvant jusqu'à l'apparition d'un trouble (jusqu'au point où le mélange binaire a commencé de perdre son homogénéité et juste après ce point on remarque la présence des deux phases), et on note le volume de solvant versé. Et on mesure l'indice de réfraction (n_D) des nouveaux mélanges à l'aide d'un réfractomètre.

Partie gauche de la courbe : nous suivons les mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble.

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

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

Avec :

x_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)

A partir des données expérimentales, on construit la courbe d'étalonnage qui permet de déterminer les compositions des mélanges, correspondant aux conodales.

Les figures suivantes (III.1-3) représentent la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massique du diluant (eau), soluté (acide formique) et solvant (2-octanol) pour les systèmes étudiés.

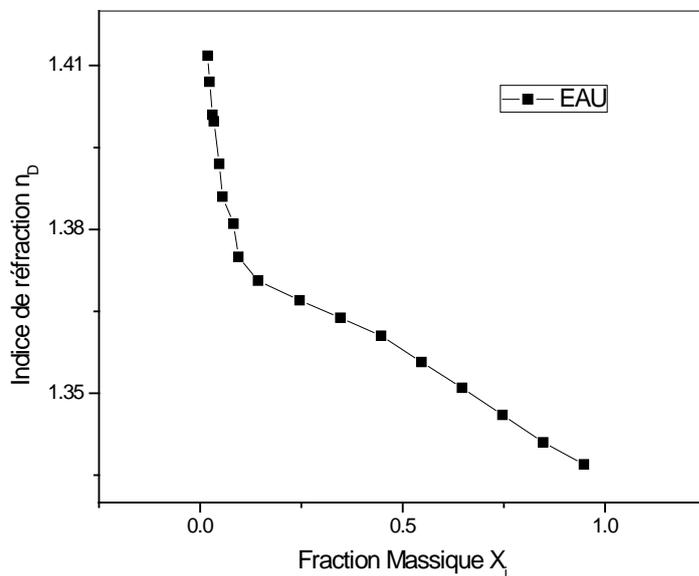


Figure (III.1) : La courbe d'étalonnage d'EAU.

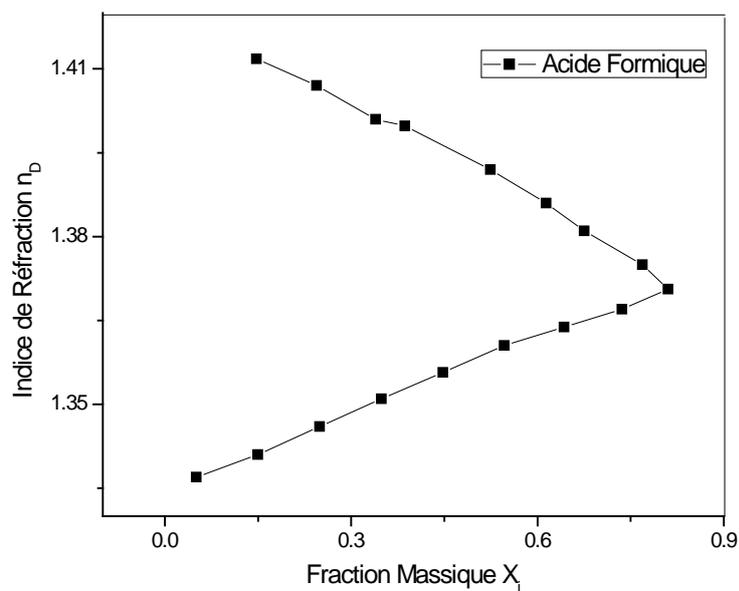


Figure (III.2) : La courbe d'étalonnage d'Acide Formique.

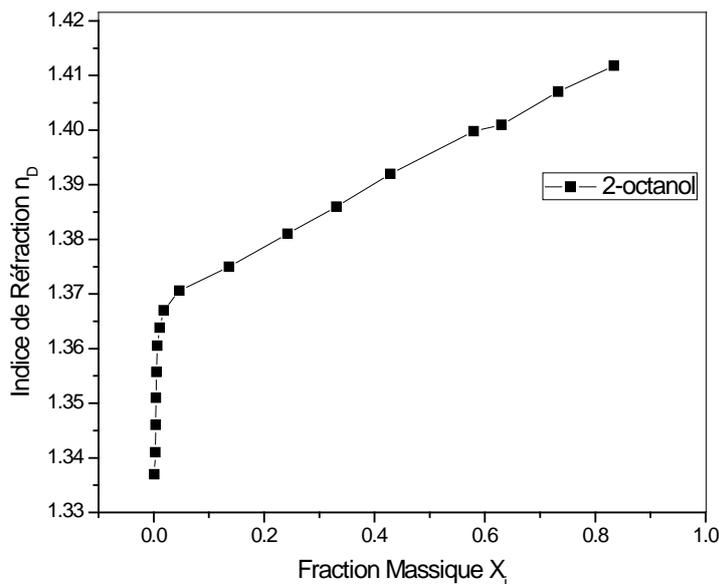


Figure (III.3) : La courbe d'étalonnage d'2-octanol.

III.4.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour le système ternaire :

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 40g mais avec des concentrations différentes.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 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 125 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.

III.4.3 L'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction de l'acide formique :

Ici, Le mode opératoire consiste à la préparation d'une série des mélanges des phase aqueuse et phase organique, Les solutions aqueuses d'acide formique sont préparées dans la plage de concentration de 0,01 à 0,10 mol/cm³ en utilisant eau distillée. Les solutions organiques sont préparées par extractant dissolvant dans un diluant d'octa-2-ol à une concentration différente de 0,5, 1 et 1,5 mol/cm³.

Les expériences d'équilibre d'extraction sont effectuées avec des volumes égaux (20 ml) des solutions aqueuses et solutions organiques avec agitées à 100 tours pendant 2 heures dans une température d'ambiance. Après avoir atteint l'équilibre, le mélange de phases aqueuse et organique est maintenu pour séparation dans une ampoule à décanter (125 ml) pendant 24 heures.

Après la séparation des deux phases, la concentration d'acide formique en phase aqueuse est analysée par titration en utilisant une solution de NaOH à 0,5 M et de phénolphtaléine comme indicateur.

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide obtenus pour le système ternaire considéré :

- **Eau + Acide Formique + 2-Octanol,**

En utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions à température constante $T = 20 \pm 3^\circ\text{C}$ et à pression atmosphérique.

Et aussi présente les paramètres d'interactions des modèles NRTL et UNIQUAC ont été calculés à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide de l'algorithme génétique pour notre système étudié.

A la fin de ce chapitre, en présentant l'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction de l'acide formique par le solvant 2-octanol à température constante.

IV.1 Le système ternaire :

Les résultats expérimentaux exprimés en fraction massiques concernant les équilibres liquide-liquide obtenus à $20 \pm 3^\circ\text{C}$ pour le système ternaire (eau + acide formique + 2-octanol), est présenté dans la section suivante.

IV.1.1 Système eau+ acide formique+ 2- octanol :

Les données expérimentales de la courbe binodale et des droites d'équilibres sont indiqués dans les Tableaux IV-1 et IV-2 respectivement.

Les mêmes résultats obtenus ont été tracés dans un diagramme de phase triangulaire qui a été représenté sur la Figure IV-2.

A) Courbe d'étalonnage

La Figure IV-1 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau, d'acide formique et d'2-octanol.

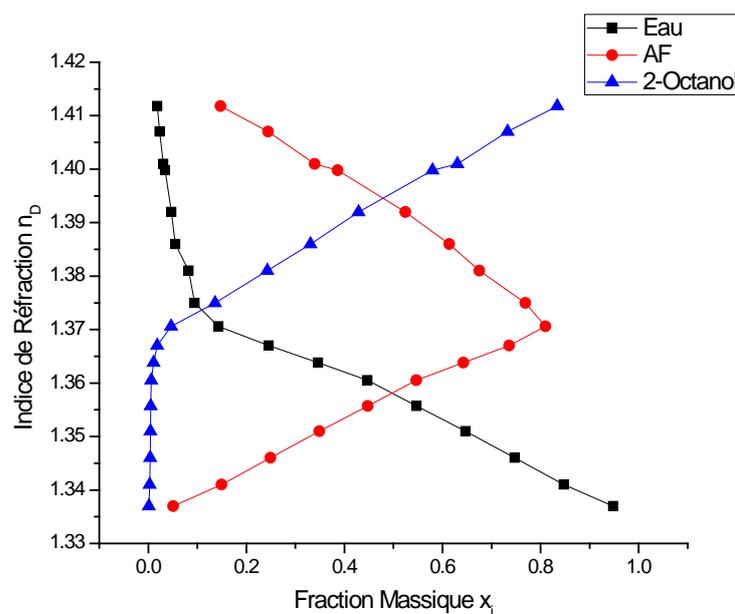


Figure IV.1: Courbe d'étalonnage du système {eau +acide formique + 2-octanol}.

B) Courbe de solubilité

Tableau IV.1 : Données expérimentales de la courbe de solubilité (binodale) du système (eau + acide formique + 2-octanol).

Eau	Acide Formique	2-Octanol	n_D
0.9482817	0.0506787	0.0010396	1.337
0.8474554	0.1496045	0.0029401	1.341
0.74717	0.2491	0.00373	1.346
0.6470729	0.348607	0.0043201	1.351
0.5472657	0.4476537	0.0050806	1.3557
0.4472	0.5465	0.0063	1.3605
0.3463	0.6428	0.0109	1.3638
0.2456123	0.7361368	0.0182509	1.367
0.1432665	0.8101966	0.0465369	1.3706
0.0945095	0.7690769	0.1364136	1.375

0.0824297	0.6750184	0.2425518	1.381
0.0552066	0.6139537	0.3308397	1.386
0.0473047	0.5240524	0.4286429	1.392
0.0342068	0.3862773	0.5795159	1.3998
0.0305173	0.3393695	0.6301133	1.401
0.023	0.2443	0.7327	1.407
0.0186019	0.1473147	0.8340834	1.4118

C) Droites d'équilibres

Tableau IV.2: Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau + acide formique + 2-octanol}.

<i>Phase Aqueuses (RAFFINAT)</i>				<i>Phase Organique (EXTRAIT)</i>			
X _{eau}	X _{acide-formique}	X _{2-octanol}	nd	X _{eau}	X _{acide-formique}	X _{2-octanol}	nd
0.8712	0.1259	0.00303	1.340	0.01236	0.022759	0.966	1.418
0.7867	0.2093	0.0034	1.344	0.01463	0.0594	0.924	1.416
0.68587	0.30919	0.00396	1.349	0.01689	0.1071	0.87581	1.4138
0.5821	0.41196	0.00476	1.354	0.0186	0.14685	0.8338	1.4118
0.4991	0.4951	0.00569	1.358	0.02022	0.1831	0.7965	1.410
0.456	0.5367	0.00609	1.360	0.02449	0.26428	0.711	1.4057

La représentation graphique des données des deux Tableaux IV.1 et IV.2 est montrée dans la figure suivante :

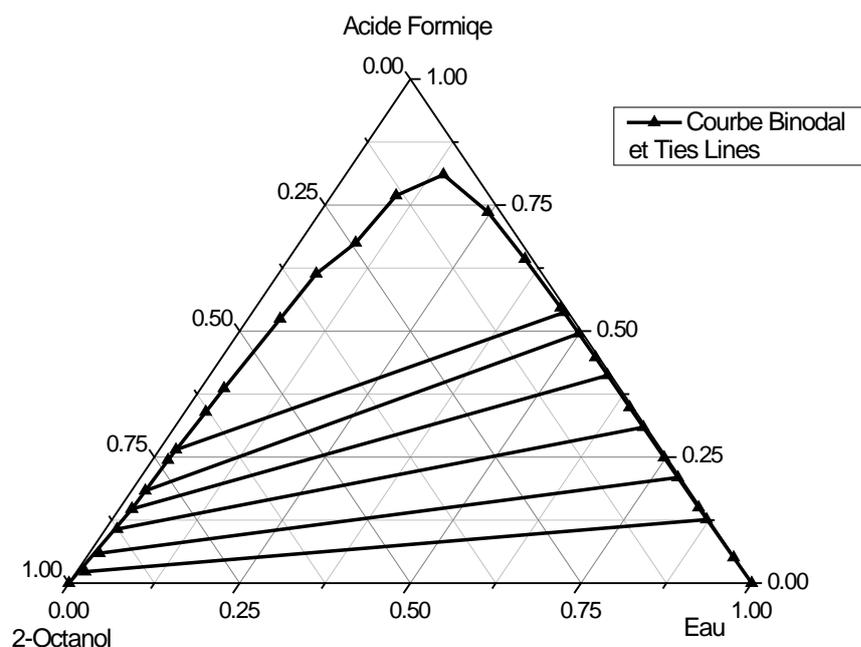


Figure IV.2: Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau +acide formique + 2-octanol}.

IV.1.2 Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide :

IV.1.2.1 Coefficient de distribution :

La Figure IV-3 représente la courbe de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse pour le système ternaire étudié. Les valeurs de coefficient de distribution (D_{eau} et D_{acide}) sont présentées dans le Tableau IV-3.

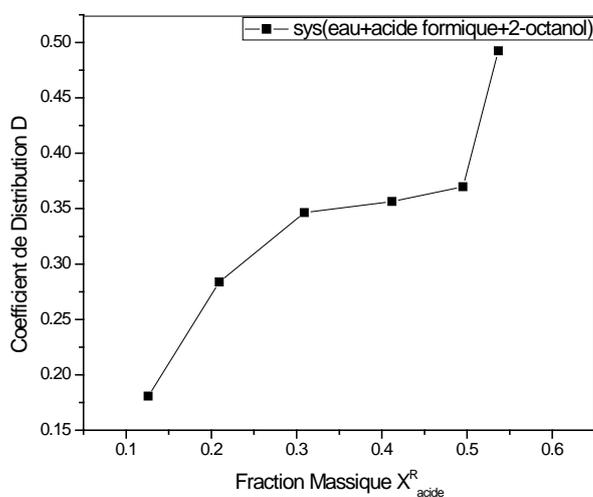


Figure IV.3: Courbe de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse.

IV.1.2.2 Facteur de Séparation (β) :

L'efficacité de l'extraction de l'acide formique par solvant est donnée par le facteur de séparation. Une valeur élevée de ce facteur est une indication de la capacité du solvant correspondant pour séparer l'acide formique de l'eau

Ces valeurs sont présentées dans le Tableau IV-3 et sont également représentés dans la Figure V-4.

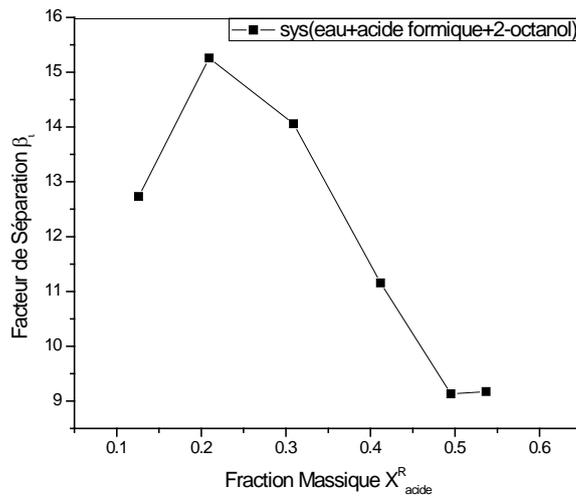


Figure IV.4 : Courbe de facteur de séparation en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse.

Tableau IV.3: Coefficient de distribution de l'eau D_{eau} et de l'acide formique D_{acide} et facteur de séparation β du système {eau + acide formique + solvant}.

D_{acide}	D_{eau}	β_i
Eau–Acide Formique - 2-Octanol		
0.0148	0,1807	12.73
0.0186	0,2838	15.258
0.02464	0,3464	14.058
0.03195	0,3564	11.155
0.0405	0.3698	9.131
0.0537	0.4924	9.17

D'après la Figure IV-4 et le Tableau IV-3, on note que toutes les valeurs du facteur de séparation obtenus sont supérieures à 1 (variant entre 9.17 et 15.258), ce qui signifie que l'extraction de l'acide formique par le solvant (2-octanol) est possible.

IV.1.2.3 La sélectivité :

Pour justifier le choix de 2-octanol dans notre étude comme un solvant on définit la sélectivité (S), la sélectivité est une indication de la capacité du solvant (2-octanol) pour séparer un soluté (acide formique).

La détermination de la sélectivité permet de connaître le solvant le plus efficace dans l'étude de l'extraction liquide-liquide par solvant, la sélectivité est calculée pour le système par la relation suivante :

$$S = \frac{x_{acide}^E / (x_{acide}^E + x_{eau}^E)}{x_{acide}^R / (x_{acide}^R + x_{eau}^R)} \quad (IV.1)$$

Les valeurs de sélectivité obtenues pour le système étudié est résumée dans le tableau et la figure ci-dessous.

Tableau IV.4 : La sélectivité des solvants (2-octanol) pour le système étudié.

Sélectivité (S)
Sys (eau-acide formique-2-Octanol)
12,41288
12,74302
14.06677
11.156
9.12856
9.1687

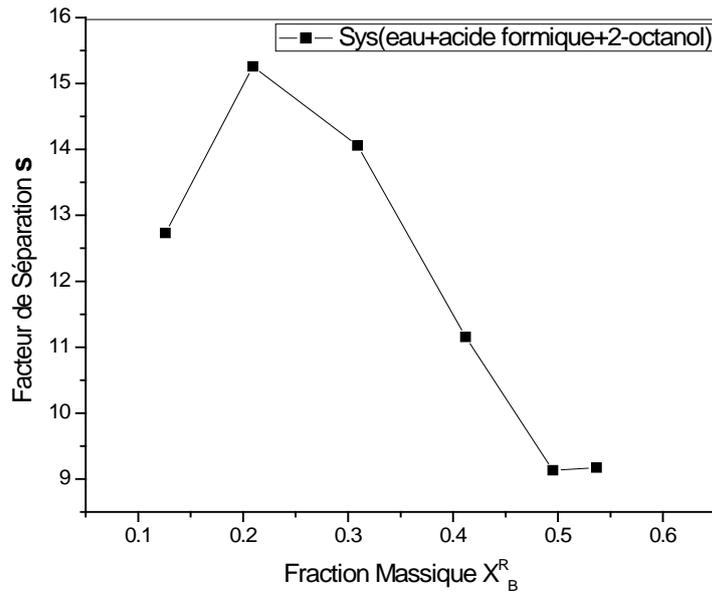


Figure IV.5 : Courbe de sélectivité du système ternaire étudié.

On remarque que, la valeur de la sélectivité de l'acide formique dans 2-octanol est grande (variant entre 9.1687 et 14.06677). Donc, l'extraction des acides formique par le solvant 2-octanol est efficace.

IV.2 Fiabilité des données d'équilibres :

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou conodales), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer-Tobias et Hand [49-50].

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

Corrélation d'Othmer-Tobias :

$$\ln \left(\frac{(1-x_{\text{solvant}}^E)}{x_{\text{solvant}}^E} \right) = M \ln \left(\frac{x_{\text{acide}}^R}{x_{\text{eau}}^R} \right) + N \quad (\text{IV.2})$$

Corrélation de Hand :

$$\log \left(\frac{x_{\text{acide}}^E}{x_{\text{solvant}}^E} \right) = M \log \left(\frac{x_{\text{acide}}^R}{x_{\text{eau}}^R} \right) + N \quad (\text{IV.3})$$

Où x_{eau}^R et x_{acide}^R sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide formique dans la phase aqueuse respectivement, tandis que x_{acide}^E et $x_{solvant}^E$ sont les fractions massiques de l'acide formique et de solvant dans la phase organique respectivement. N_1 , M_1 , N_2 , M_2 sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand respectivement. Ces paramètres sont rapportés dans le Tableau IV-5, et sont représentés graphiquement sur les Figures IV-6 et IV-7 pour le système étudié.

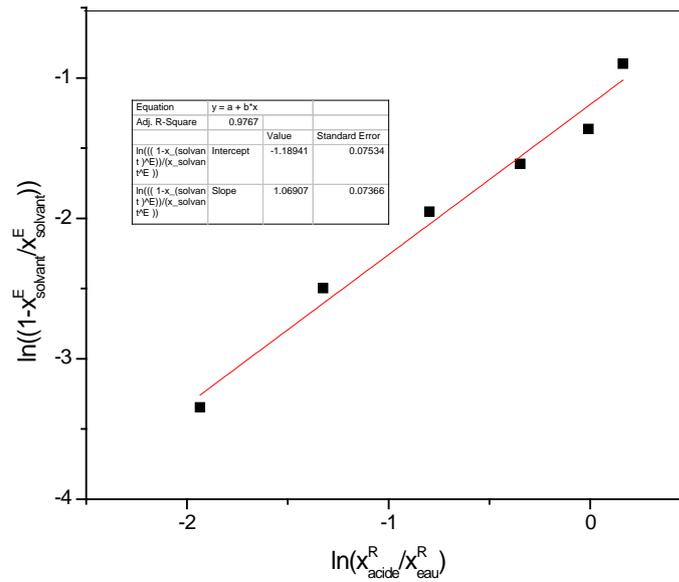


Figure IV.6: Corrélations d'Othmer-Tobias.

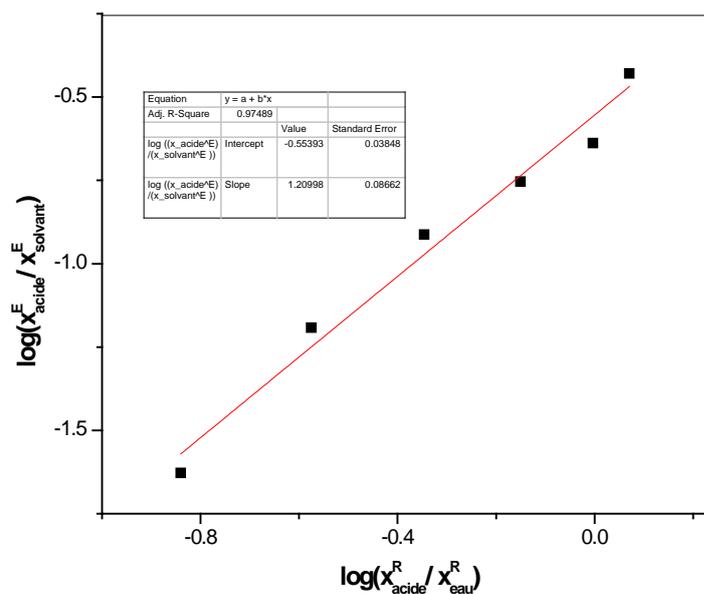


Figure IV.7: Corrélations d'Hand.

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer Tobias ont été déterminés par la méthode de régression de moindre carré (tableau IV.5).

Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 implique un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau IV.5 : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour le système étudié.

Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Système		
Eau-acide formique-2-octanol	M= 1.06907 N= -1.18941 R ² = 0.9767	M= 1.20998 N= -0.55393 R ² = 0.97489

IV.3 Modélisation des équilibres liquide-liquide et calcul des paramètres d'interactions :

Dans ce travail, les données de l'équilibre d'extraction liquide-liquide du système ternaire : (eau + acide formique-2octanol) sont obtenues à partir d'observations expérimentales.

Les résultats expérimentaux seront analysés et utilisés pour la détermination des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL.

L'utilisation du modèle UNIQUAC ou NRTL pour prédire l'équilibre dans un mélange de solvant nécessite la détermination préalable des paramètres structuraux de volume (r_i) et les paramètres structuraux de surface (q_i) pour le modèle UNIQUAC et (α_{ij}) pour NRTL.

Les paramètres structuraux r_i et q_i pour UNIQUAC, α_{ij} pour NRTL sont montrés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.6 : Paramètres structuraux pour les composants purs pour les modèles UNIQUAC et NRTL [51].

modèle	Paramètre	Eau	Acide formique	2-octanol
UNIQUAC	r_i	0.9200	1.528	6.20
	q_i	1.4000	1.532	5.10
NRTL	α	$\alpha_{ij}=0.2$		

Le calcul des paramètres d'interaction binaire est performé selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objective exprimée sous la forme suivante :

$$f = \sum_{j=1}^{Np} \sum_{K=1}^{Nb} \sum_{i=1}^{Nc} W_{ijk} (x_{Ki}^{cal} - x_{Ki}^{Exp})^2 \quad (IV.4)$$

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

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentales et celles calculées (prédit) pour le système. Ce calcul est réalisé par le biais de la méthode d'optimisation de l'algorithme génétique.

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou **Root Mean Square deviation (RMSD)** qui définit comme suivante :

$$RMSD = \sqrt{\frac{f}{N_p N_b N_c}} \quad (IV.5)$$

Ou, N_p , N_b et N_c sont le nombre de : phase, tie-line et constituant respectivement.

À cette fin, les valeurs des paramètres spécifiques d'AG utilisées dans l'optimisation sont les suivants :

- **La taille de population : 100**
- **La génération maximale : 40**
- **Probabilité de mutation : 0.01**
- **Probabilité de croisement : 0.8**

Les valeurs de RMSD et les paramètres d'interaction optimales pour les modèles UNIQUAC et NRTL sont résumées dans les tableaux ci-dessous pour notre système :

Tableau IV.7 : Les valeurs des paramètres d'interactions des systèmes ternaires.

	RMSD	Les paramètres d'interactions $A_{ij} * 10^3$					
		A ₁₂	A ₁₃	A ₂₁	A ₂₃	A ₃₁	A ₃₂
NRTL	0.0117	-0.4128	1.9685	3.7742	1.2983	0.9808	-0.1219
UNIQUAC	0.0107	-0.6836	0.6831	2.0604	0.1608	0.5613	-0.0768

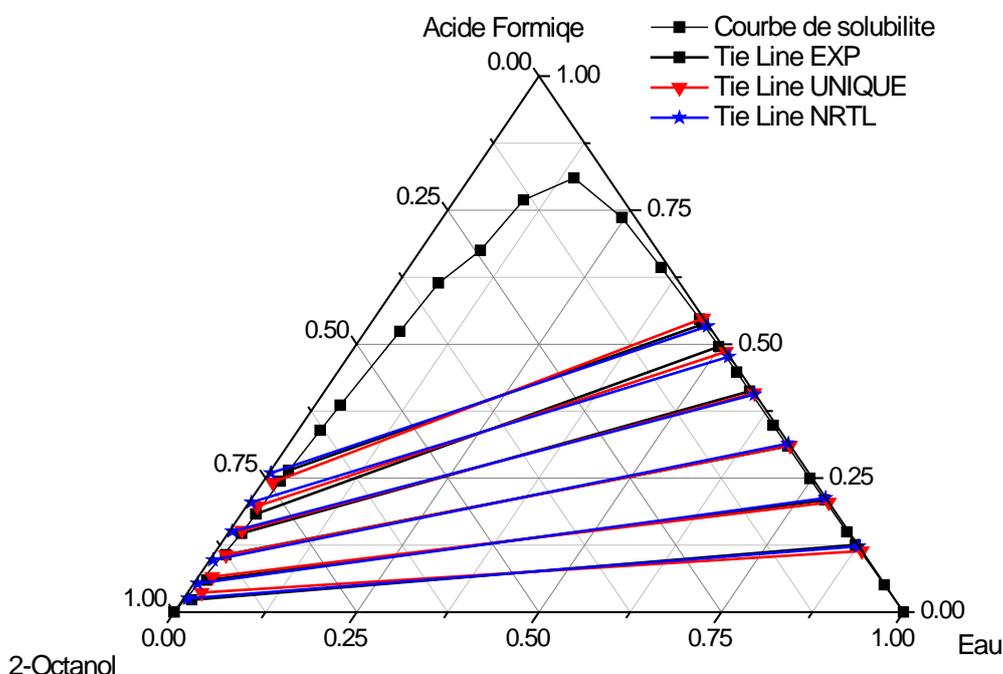


Figure IV.8: Comparaison de les tie lines entre les données Exp et les données des modèles UNIQUAC et NRTL.

On remarque que Le modèle UNIQUAC corrélé les données expérimentales mieux que le modèle NRTL.

IV.4 L'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction de l'acide formique par le solvant (2-octanol) :

Pour améliorer la récupération, et la séparation des acides organiques, il est très important d'étudier l'influence de l'ajout de l'extractant TBP sur le coefficient global de distribution et l'efficacité de l'extraction sur acide formique par le solvant 2-octanol.

- **Le coefficient de distribution ou de partage :**

Le coefficient de distribution ou de partage « D » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait (phase organique) par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat (Phase aqueuse). Le coefficient de distribution est défini par l'équation suivante :

$$D = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (IV.6)$$

- **Efficacité d'Acide Extrait :**

Le pourcentage d'acide extrait E (%) est la concentration de soluté extraite dans la phase organique (C_{org}) par rapport à la concentration de soluté présente dans la phase aqueuse initiale (C_0). Il s'exprime de la façon suivante :

$$E\% = \frac{C_{org}}{C_0} \quad (IV.7)$$

Les résultats obtenus de l'influence de l'extractant TBP sur l'extraction de l'aide formique à partir de la phase aqueuse par le solvant 2-octanol sont résumés dans les tableaux les figures suivants.

IV.4.1 Sans addition de TBP :

Tableau IV.8 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol purs à température et pression atmosphérique.

$C_{o,acide-formique}$ [mol/ml]	$C_{acide-formique,aqu}$ [mol/ml]	$D_{acide-formique}$	E (%)
0.01	0.009	0.111	10
0.02	0.0175	0.1428	12.5
0.04	0.034	0.176	15
0.06	0.049	0.224	18.3
0.08	0.062	0.29	22.5
0.1	0.075	0.333	22.5

IV.4.2 Avec addition de TBP :

- 1^{er} cas : $C_{TBP} = 0.5$ [mol/ml] :

Tableau IV.9 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol avec $C_{TBP} = 0.5$ [mol/ml], à température et à pression atmosphérique.

$C_{o,acide-formique}$ [mol/ml]	$C_{acide-formique,aqu}$ [mol/ml]	$D_{acide-formique}$	E (%)
0.01	0.0085	0.176	15
0.02	0.0160	0.250	20
0.04	0.0305	0.311	23.75
0.06	0.044	0.3636	26.66
0.08	0.058	0.3793	27.5
0.1	0.07	0.428	30

- 2^{ème} cas : $C_{TBP} = 1$ [mol/ml] :

Tableau IV.10 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol avec $C_{TBP} = 1$ [mol/ml], à température et à pression atmosphérique.

$C_{o,acide-formique}$ [mol/ml]	$C_{acide-formique,aqu}$ [mol/ml]	$D_{acide-formique}$	E (%)
0.01	0.0075	0.333	25
0.02	0.0145	0.379	27.5
0.04	0.0285	0.403	28.7
0.06	0.0415	0.445	30.75
0.08	0.054	0.481	32.5
0.1	0.063	0.587	37

- 3^{ème} cas : $C_{TBP} = 1.5$ [mol/ml] :

Tableau IV.11 : Données d'équilibre de l'acide formique dans le système Eau + 2-octanol avec $C_{TBP} = 1.5$ [mol/ml], à température et à pression atmosphérique.

$C_{o,acide-formique}$ [mol/ml]	$C_{acide-formique,aqu}$ [mol/ml]	$D_{acide-formique}$	E (%)
0.01	0.0065	0.538	35
0.02	0.0125	0.6	37.5
0.04	0.0245	0.632	38.7
0.06	0.036	0.666	40
0.08	0.0465	0.7204	41.87
0.1	0.056	0.785	44.8

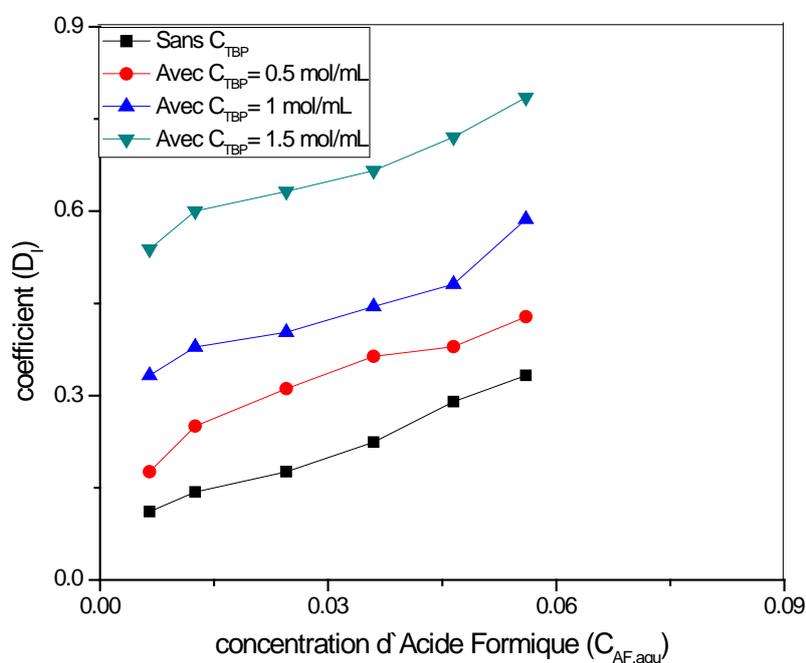


Figure IV.9: Courbes des coefficients de distribution en fonction de la concentration de l'acide formique dans la phase aqueuse dans le système Eau + 2-octanol purs et avec différents $C_{TBP} = 0.5, 1, 1.5$ [mol/ml].

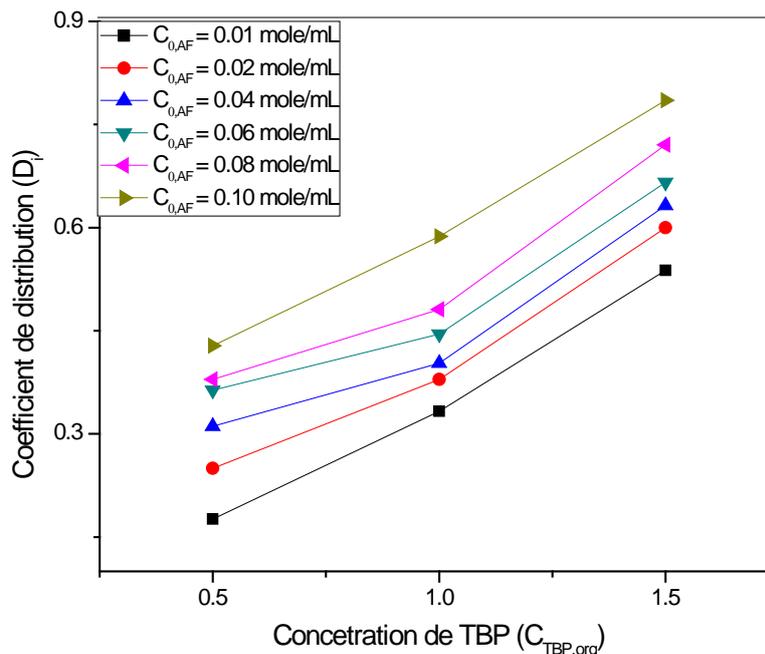


Figure IV.10: Courbes des coefficients de distribution en fonction de la concentration de l'Extractant TBP dans la phase organique dans le système Eau + Acide Formique et avec différent $C_{Acide-Formique} = [0.01-0.1 \text{ [mol/ml]}]$.

D'après les résultats expérimentaux dans les **Tableaux IV.8, IV.9, IV.10, IV.11 et Figure IV.9**, on note que les effets de la concentration de l'Extractant TBP sur l'efficacité d'extraction d'acide formique de notre système étudié.

Ces résultats montrent l'élève de la valeur de coefficients de distribution quand on ajoute l'Extractant TBP au solvant (2-octanol), cette addition a amélioré l'efficacité de l'extraction.

Aussi, selon la **Figure IV.10**, la différence de la concentration d'Acide formique joue aussi un rôle important sur l'efficacité de l'extraction, où avec l'augmentation de concentration d'acide formique l'effet de TBP sur l'efficacité de d'extraction est élevée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La génération de données expérimentales d'équilibres est très importante au niveau industriel car elle permet d'optimiser le fonctionnement des procédés impliqués.

Par ailleurs, les modèles thermodynamiques de représentation des équilibres de phases doivent être aussi précises que possible pour avoir une bonne qualité d'interpolation.

Dans ce travail, on a mis en évidence une étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide de système ternaire considéré :

- Eau + acide formique + 2-octanol,

a été étudié à la températures 20 ± 3 °C et à la pression atmosphérique, dont le but de récupérer et séparer l'acide formique à partir de solution aqueuse.

Le coefficient de distribution, facteur de séparation et la sélectivité sont les paramètres les plus importants pour déduire le solvant le plus efficace.

L'étude de système ternaire a montré que le solvant 2-octanol donne une bonne valeur de coefficient de distribution pour la séparation de l'acide formique dans l'eau ; c'est à dire que le solvant 2-octanol est efficace pour extraire l'acide formique.

Et aussi le solvant 2-octanol montré une grande sélectivité c'est à dire que la capacité du solvant 2-octanol est élevée pour la séparation de l'acide formique dans l'eau.

Finalement, les données d'équilibre des conodales pour les systèmes ternaires sont corrélées par les deux méthodes Othmer-Tobias et Hand d'une manière satisfaisante. Les corrélations de Othmer-Tobias et Hand donnent des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

Les paramètres d'interaction de système ternaire Eau - Acide Formique – 2-Octanol a été calculés par les deux modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide des algorithmes génétiques, sont en très bonne concordance avec les résultats expérimentaux et le modèle UNIQUAC corréle les données expérimentales mieux que le modèle NRTL.

L'effet de l'addition de TBP sur l'efficacité de l'extraction, selon les données d'équilibre de l'acide formique de système étudié montrent que les valeurs de coefficients de distribution augmentent quand l'ajoute l'Extractant TBP, cette addition a amélioré l'efficacité de l'extraction.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J.P. WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, 1998.
- [2] Buch.M. A, « Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide-Liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal.
- [3] D. Nogueira, Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [4] B. Guezzen, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn (II), Cd (II) & Hg (II). Thèse Doctorat, Université de Tlemcen, 2014.
- [5] S. Djellouli della. Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvant diluant. Thèse de magister en génie des procédés. UNIVERSITE HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF.
- [6] Jimmy. L. Humphrey. George E. Keller II. Industries techniques. Procédés de Séparation édition DUNOD.2001.
- [7] Gerard COTE. Technique de l'Ingénieur. Opérations Chimiques Unitaires – Extraction liquide-liquide, J2760.2008.
- [8] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, p 202, 2009.
- [9] Azzedine Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [10] T. Wongsawa, M. Hronec, T. Sotak, Ternary (liquid-liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at $T = 298.2$ K: experimental results and thermodynamic models. Fluid Phase Equilibria, 365: 88-96, 2014.
- [11] O. Bacha, A. Hasseine, M. Attarakih, Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Water + Ethanol + Mixed Solvents (Dichloromethane or Chloroform + Diethyl Ether) at $T = 293.15$ K. Physics and Chemistry of Liquids, Taylor & Francis, 2015.

- [12] A.Bouraqadi Idri.Extraction par solvant : étude et modélisation du système Tributylphosphate-Acide Monocarboxyliques. Thèse de doctorat. L'institut national polytechnique de Toulouse 2006.
- [13] S. Djellouli della. Extraction et séparation des acides lactique et tartrique par solvant diluant. Thèse de magister en génie des procédés. UNIVERSITE HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF.
- [14] Pierre. Wuithier. Raffinage et Génie Chimique. Tome 1. Deuxième Edition Technique. 1972.Paris, France.
- [15] Emilian KOLLER. Aide-mémoire-Génie chimique-3ème édition Dunod, Paris, 2001, 2005, 2009 ISBN 978-2-10-05 4845 – 3.
- [16] J.P. MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, 2004-2005.
- [17] J. P Novak, J. Matous, J. Pick, Liquid-liquid equilibria, studies in modern thermodynamics 7, Elsevier Amsterdam (1987).
- [18] J.T. Chen, Y.M. Lin, Fluid Phase Equilibr. 259 (2007) 189-194.
- [19] Treybal, R.E., Liquid Extraction. 2 nd ed. 1963, New York: McGraw-Hill.
- [20] Merzougui, A., A. Hasseine, A. Kabouche, and M. Korichi. Fluid Phase Equilibria. 309(2011) 161-167.
- [21] M. Dupeux. Aide-Mémoire Science des Matériaux. Édition Dunod. 2004. Paris. France.
- [22] Alloy. Phase Diagrams Volume 3 of ASM Hand Book, 1992.
- [23] Laiadi, D., A. Hasseine, and A. Merzougui. Fluid Phase Equilibria. 313(2012) 114-120.
- [24] Mohsen-Nia, M., H. Modarress, and F.S. Mohammad Doulabi. Fluid Phase Equilibria. 239(2006) 1-7.
- [25] S.I.Sandler.Modelsfor thermodynamic and Phase Equilibria Calculations. Marcel Dekker Inc. New York. Etats-Unis. 1994.
- [26] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, Comput. Chem. Eng. 31 (2007) 760–772.
- [27] A.L. RIVELLI. Etude thermodynamique des liquides ioniques. Application à la protection de l'environnement 2010. Université de Nancy.
- [28] J. Vidal. Thermodynamique. Application au génie chimique et a l'industrie pétrolière. Edition Technip. Paris. France. 1997.
- [29] J.P Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés, J1073.

- [30] J Vidal, Thermodynamique : Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique, Tome 2, Ed. Technip, Paris, 1974.
- [31] J.V. Sengers, R.F. Kayser, C.J. Peters, H.J. White, Equations of state for fluids and fluid mixtures, Ed. Elsevier p.376-378,2000.
- [32] J.L.Humphrey, G.E Keller, Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement, Ed. Dunod, 2001, p.105-108,112-114.
- [33] J.P.Wauquier, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, 1998.
- [34] Smith, J.M., Van ness, H.C.; Chemical engineering series, Mc-Graw Hill.1981.
- [35] E.A. Macedo, P Rasmussen. Liquid-Liquid equilibrium data collection. Dechema.Chemistry data series, Vol. V, Part 4.1987.
- [36] Prausnitz, J.M. Molecular thermodynamics of fluid phase Equilibria, Prentice-Hall. 1986.
- [37] B. J.Alder, T. E.Wainwright, Molecular Dynamics: II. Behaviour of a Small Number of Elastic Spheres, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1439.
- [38] B. Predel, M. Hoch, M. Pool, «Phase Diagrams and Heterogenous Equilibria», Springer Heidelberg, Germany (2004).
- [39] M.B. King, «Phase Equilibrium in mixtures», Pergamon press (1969).
- [40] J.M. Sørensen, W. Arlt, « Liquid-liquid equilibrium data collection », DECHEMA Frankfurt, Germany (1980).
- [41] R.W. Hobson, R.J. Hartman and E.W. Kanning. « A solubility study of dipropylamine » Journal of the American Chemical Society 63 (1941) 2094-2095.
- [42] R.E. Treybal, « Liquid Extraction», Mac Graw Hill Book Company, New York (1951).
- [43] M. Vanwinkle, «Distillation», Mac Graw Hill Chemical Engineering series, New York (1967).
- [44] R. Treybal, «Mass transfer operations», Mac Graw Hill Book Company, Singapore (1981).
- [45] H. Renon, J.M. Prausnitz; «Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures» AIChE J.,14 (1968) 135-144.
- [46] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, «Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems» AIChE J., 21 (1975) 116-128.
- [47] G. Maurer, J.M. Prausnitz «Derivation and Extension of the UNIQUAC equation» Fluid Phase Equilibria, 2 (1978) 91- 99.

- [48] G. M. Wilson, « Vapor-Liquid Equilibrium XI: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing ». *Journal of the American Chemical Society*, 86(2), (1964) 127–130.
- [49] D.F. Othmer, P.E Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 690-693,1942.
- [50] D.B. Hand, *J. Phy. Chem.*, 34, 1961-2000, 1930.
- [51] Hossein Ghanadzadeha, Ali Ghanadzadehb, Behnam Hosseini niaa, Adel Eftekharia
Lactic acid extraction from aqueous solutions with 2-Ethyl-1- hexanol by using
experimental liquid-liquid equilibrium data at T=298.2K and atmospheric pressure
Iranian Chemical Communication 4 (2016).