



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 des procédés de Génie Chimique

Réf. : Entrez la référence du document

Présenté et soutenu par :
DEHANE Nessrine

Le : mercredi 30 septembre 2020

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'EFFET DU SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE DU SYSTEME (Eau –Acide formique- Méthylisobutylcétone)

Jury :

M.	Abdelkrim MERZOUGUI	MCA	Université de Biskra	Président
M.	Djemoui LAIADI	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
M.	Elhachmi GUETTAF TEMAM	MCB	Université de Biskra	Examineur

REMERCIEMENTS

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم :
" من لم يشكر الناس لم يشكر الله "
صدق رسول الله صلى الله عليه و سلم

*Merci **ALLAH** de nous avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience, d'aller jusqu'au bout du rêve.*

Je remercie sincèrement mes chers parents qui m'ont aidé et encouragé à continuer à marcher dans la connaissance et à terminer mes études universitaires.

*J'adresse également mes sincères remerciements à celui qui m'a honoré d'avoir supervisé mon travail de recherche **Dr. Laïadi Djemoui** ces lettres de mon travail de recherche ne suffiront pas pour lui donner son droit à sa grande patience avec moi et sa direction scientifique est inestimable, pour son soutien, sa gentillesse, ses aides, ses conseils directifs et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail. Pour toutes ces raisons, je le remercie beaucoup.*

*Nous tenons exprimer mes profondes gratitude à Monsieur **Dr. Merzougui Abdelkrim** pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette mémoire.*

*Ainsi que Monsieur **Dr. Elhachmi GUETTAF TEMAM** qui à bien accepter de juger ce travail et l'enrichir par ces remarques et ces critiques objectives.*

Par la même occasion, je remercie l'ensemble de laboratoire chimie industrielle : Mme R .Naili, Mlle Zoubida et I. Chabah,

Pour leur disponibilité, leur aide et leur gentillesse. Toutes mes chères amies de laboratoire.

*Sans oublier mon collègue **SALHAOUI.Y** et **laïadi. Ch** pour les aider et les soutenir.*

Enfin mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

"رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و على والدي و أن أعمل صالحا ترضاه
و أدخلني برحمتك في عبادك الصالحين"

DÉDICACE

Je remercie mon Dieu pour son aide et son assistance pour terminer cette recherche.

À qui m'a donné tout ce qu'il possède pour réaliser ses espoirs, à celui qui me poussait en avant pour réaliser ce qui souhaité, à la personne qui possédait l'humanité avec tout pouvoir, à celui qui a resté debout pour mon éducation avec de grands sacrifices traduits dans sa vénération pour la science, à ma première école dans la vie.

Mon cher père dans mon cœur que dieu à prolongé sa vie.

*À celle qui a le plaisir de me donner toute gentillesse et tendresse, à celle qui a patienté avec tout, à celle qui a pris soin de mon, à qui était mon soutien dans l'adversité, à celle qui fait les prières qui ont été me suivaient étape par étape dans mon travail, à celle qui je sens à l'aise chaque fois quand je souviens son sourire sur mon visage, c'est la source de tendresse. **Ma mère.***

Mon très cher ange sur le cœur et l'œil que dieu la récompense avec une bonne récompense.

*Je leur dédié cet humble travail pour les apporter un peu de bonheur à leurs cœurs, à mes frères et mes sœurs « **Imane, Achraf, Safa, Belal, Sara, Aya, Maria, Mohamed Al-Murtada** » qui ont partagé le fardeau de la vie avec moi.*

*Je dédié également le fruit de mes efforts à mon honorable professeur, le Dr «**LAIADI Djemouí**» qui est avec moi à chaque fois quand la route devant moi devient sombre, je me suis tourné vers lui et qu'il a l'illuminé et il a semé toujours l'espoir en moi quand l'étais d'espoiré pour aller en avant, et quand j'ai lui demandé des connaissances et quand je lui demandais un peu de son précieux temps, il me le sauvait malgré ses multiples responsabilités*

A mes amies les plus confidentes et les plus proches de moi Chacune par son nom

Toute la promotion de Génie procède 2019-2020.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciement	I
Dédicace	II
Listes des Figures	VII
Liste des Tableaux	X

CHAPITRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE _____ PAGE 01

1. L'importance de cette étude.
2. Le rôle de la thermodynamique d'équilibre.
3. Le besoin d'utiliser les modèles thermodynamiques.

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS SUR L'EXTRACTION LIQ-LIQ _____ PAGE 03

Introduction	04
I.1. Principes-Définitions	05
I.2. Terminologies	06
I.3. Différents Types D'extraction Liquide-Liquide	06
I.3.1. Simple équilibre	06
I.3.2. Extraction multiple	07
I.4. Propriétés D'un Solvant	07
I.5. Classification Et Mécanisme Des Systèmes D'extraction	08
I.5.1. Extraction par solvatation	09

I.5.2. Extraction par échange d'anion	09
I.5.3. Extraction par échange cationique	09
I.5.4. Extraction par chélation	10
I.6. Application Industrielle De L'extraction Liquide-Liquide	10
I.7. Avantages Et Inconvénients D'extraction Liquide-Liquide	11
I.8. Domaine D'application De L'extraction Liquide – Liquide	12

CHAPITRE II

ÉTUDE L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE PAGE 13

INTRODUCTION	14
II.1. Condition D'équilibre	15
II.2. Équilibre Liquide-Liquide D'un Système Ternaire	15
II.3. Diagramme Ternaire	15
II.4. Les Droites D'équilibre (Conodale)	16
II.5. Types De Diagrammes	17
II.6. Paramètres De Suivi	19
II.6.1. Le coefficient de distribution ou de partage	20
II.6.2. Sélectivité de solvant	21
II.6.3. Facteur de Séparation	21
II.7. Influence De La Température Et De La Pression Sur Les Diagrammes	22
II.8. Calcul Des Équilibres Liquide-Liquide	23

CHAPITRE III

L'EFFET DE SEL SUR L'ÉQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE PAGE 26

INTRODUCTION	27
III.1. L'effet De Sel Sur L'équilibre Liquide-Liquide	28
III.1.1. Définition de l'effet de sel	28
III.1.2. Signification générale de l'effet « <i>salting-out</i> » & « <i>salting-in</i> »	28

III.2. Théories De L'effet De Sel	28
III.2.1. Théorie d'hydratation	29
III.2.2. Théorie électrostatique	30
III.2.3. Théorie de pression interne	31
III.3. La Solvatation Dans Les Solutions Aqueuses Des Sels	33
III.4. Application De L'effet De Sel	34
III.4.1. Application du salting-in en effet	35
III.4.2. Application du salting-out en effet	35

CHAPITRE IV

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

PAGE 36

INTRODUCTION	37
IV.1. Matérielles, Produits Et Technique Expérimentale	38
IV.1.1. Matérielles	38
IV.1.2. Produits	38
IV.1.2.1. Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation	39
IV.1.2.2. La 4-méthylpentan-2-one (MIBK) : Propriétés et Danger	40
IV.2. Techniques expérimentales	41
IV.2.1. Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires	41
IV.2.2. Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	42

CHAPITRE V

RÉSULTATS ET DISCUSSION

PAGE 46

INTRODUCTION	47
V.1. Système (Eau - Acide formique - MIBK) sans sel	48
V.2. Système (Eau - Acide formique - MIBK) avec sel	49
a. Sel NaCl	49

b. Sel KCl	50
V.3 Paramètres de suivi	51
V.4 Fiabilité des données expérimentales	54
V.5. CONCLUSION	57

Référence bibliographique	59
----------------------------------	----

ملخص

Résumé

Abstract

LISTE DES FIGURES

FIGURE(I.1) : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	06
FIGURE(II.1) : Système ternaire : diagramme triangulaire	16
FIGURE(II.2) : Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) du ternaire liquide dont le binaire A-B est partiellement miscible	17
FIGURE(II.3) : diagramme ternaire de type I	18
FIGURE(II.4) : diagramme ternaire de type II	19
FIGURE(II.5) : diagramme ternaire de type 0.	19
FIGURE(II.6) : Courbes de partage ou de distribution	20
FIGURE(II.7) : L'influence de la température sur la zone de miscibilité	23
FIGURE(II.8) : L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité	23
FIGURE(III.1) : Représentation schématique de la théorie d'hydratation	30
FIGURE(III.2) : Représentation schématique de la théorie électrostatique	31
FIGURE(III.3) : Représentation schématique de la théorie de la pression interne	32
FIGURE(III.4) : Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation	33
FIGURE(III.5) : Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).	34

FIGURE(IV.1) : L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK) Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage	43
FIGURE(IV.2) : L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-5% NaCl) Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage	43
FIGURE(IV.3) : L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-10% NaCl) Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage	44
FIGURE(IV.4) : L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-5% KCl) Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage	44
FIGURE(IV.5) : L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-10% KCl) Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage	45
FIGURE(V.1) : Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau - Acide Formique- MIBK représente la courbe binodale et tie-line	48
FIGURE(V.2) : Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau - Acide Formique- MIBK +NaCl) à 5% et 10% du sel	50
FIGURE(V.3) : Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau - Acide Formique- MIBK +KCl) à 5% et 10% du sel	51
FIGURE(V.4) : Facteur de séparation (S) en fonction de la fraction massique d'acide formique dans la phase raffinat ($x_{B/A}$)	53
FIGURE(V.5) : Facteur de séparation (S) en fonction de la fraction massique d'acide formique dans la phase raffinat ($x_{B/A}$)	54
FIGURE (V.6-a) : Corrélation d'Othmer-Tobias- NaCl	55
FIGURE (V.6-b) : Corrélation d'Othmer-Tobias- KCl	55
FIGURE (V.7-a) : Corrélations de Hand- NaCl	56

FIGURE (V.7-b) : Corrélations de Hand- KCl 56

LISTE DES TABLES

TABLEAU (I.1) : Application de l'Extraction Liquide-Liquide	11
TABLEAU (IV.1) : Caractéristique physico-chimique des produits utilisés	38
TABLEAU (IV.2) : Propriétés Physiques de l'Acide Formique	39
TABLEAU (IV.3) : Propriétés Physiques de solvant MIBK	40
TABLEAU (V.1) : Données d'équilibres expérimentaux du système (Eau (A)-Acide formique(B)- MIBK (C)) en fraction massique	48
TABLEAU (V.2) : Données d'équilibres expérimentaux du système (Eau (A)-Acide formique(B)- MIBK (C)) en fraction massique	49
TABLEAU (V.3) : Données d'équilibres expérimentaux du système (Eau (A)-Acide formique(B)- MIBK (C)) en fraction massique	50
TABLEAU (V.4) : Les coefficients des distributions et les facteurs de séparations pour chaque système	52
TABLEAU (V.5) : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système. . .	57

CHAPITRE :

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1. L'importance de cette étude.
2. La rôle de la thermodynamique d'équilibre.
3. Le besoin d'utilise les modelés thermodynamiques.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les activités humaines ont considérablement accru le rejet de divers polluants dans l'environnement, dont certains se révèlent toxiques non seulement pour la flore et la faune mais également pour l'espèce humaine. Ces activités comprennent notamment les industries agroalimentaires, métallurgiques, minières, pharmaceutiques, les centrales électriques, les raffineries de pétrole, les teintureries, les papeteries... Le développement des transports et l'utilisation massive de produits phytosanitaires en agriculture sont également devenus une source importante de pollution de l'environnement [1].

La séparation des acides carboxyliques de l'eau résultant de procédés de fermentation ou de méthodes de synthèse est chimiquement et industriellement importante. Certains acides carboxyliques ont des applications importantes dans les industries chimique, biochimique, des boissons, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [2]. L'existence des acides carboxyliques dans les eaux usées industrielles est un problème important de l'environnement, en raison de leur forte affinité pour l'eau.

La plupart des procédés physiques de fractionnement font appel au transfert de matière entre deux phases : liquide et vapeur pour la distillation et l'absorption; liquide et liquide pour l'extraction par solvant. 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 [3].

La thermodynamique des équilibres liquide-liquide permet de comprendre les interactions moléculaires entre les différentes espèces et les différentes phases.

Dans l'extraction liquide-liquide, on est souvent en face à un problème d'équilibre entre les deux phases, la modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes comme NRTL, UNIQUAC et UNIFAC, qui sont généralement utilisés pour prédire l'équilibre liquide-liquide.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable. [4-5]

L'objectif principal de ce travail consiste à expliciter et comprendre l'effet de l'efficacité des sels NaCl et KCl sur l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (eau + acide formique + MIBK). Et aussi caractérise l'efficacité à partir de la détermination des paramètres telle que, le facteur de séparation, coefficient de distribution du solvant.

Notre travail comporte outre l'introduction et la conclusion générale, cinq chapitres qui sont les suivants:

- Le chapitre (I), sera consacré à une recherche généralités et rappels sur l'extraction liquide-liquide.
- Le chapitre (II), concerne l'étude de l'équilibre liquide-liquide.
- Le troisième chapitre met en évidence l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide.
- Le quatrième chapitre présente la technique expérimentale utilisée pour l'étude d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires.
- Enfin, le dernier chapitre comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

Généralités et Rappels Sur L'extraction Liq-Liq

SOMMAIRE : CHAPITRE I

Introduction	04
I.1. Principes-Définitions	05
I.2. Terminologies	06
I.3. Différents Types D'extraction Liquide-Liquide	06
I.3.1. Simple équilibre	06
I.3.2. Extraction multiple	07
I.4. Propriétés D'un Solvant	07
I.5. Classification Et Mécanisme Des Systèmes D'extraction	08
I.5.1. Extraction par solvatation	09
I.5.2. Extraction par échange d'anion	09
I.5.3. Extraction par échange cationique	09
I.5.4. Extraction par chélation	10
I.6. Application Industrielle De L'extraction Liquide-Liquide	10
I.7. Avantages Et Inconvénients D'extraction Liquide-Liquide	11
I.8. Domaine D'application De L'extraction Liquide – Liquide	12

INTRODUCTION

L'extraction liquide – liquide est une technique qui permet d'extraire une ou plusieurs espèces chimiques, d'une phase aqueuse vers une phase organique. La phase organique est constituée par un agent complexant ou une molécule extractante spécifique, dissoute dans un diluant. [6]

L'extraction liquide - liquide a connu au cours de la seconde moitié du XXème un essor considérable notamment avec le développement de l'énergie nucléaire. Ses applications touchent des domaines aussi variés comme l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels. Elle permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (effluents industriels, ...). [7]

I.1 Principes-Définitions

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. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [8-9].

Dans l'industrie, l'extraction liquide-liquide concurrence les autres procédés, tel que la distillation, la cristallisation, l'adsorption...etc. Dans certains cas elle s'impose de manière indiscutable, notamment lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour [10] :

- La séparation de constituants à points d'ébullition voisins (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques).
- La séparation azéotropique.
- La séparation de composés thermosensibles ou instables (antibiotiques).
- La concentration et la purification de solutions diluées, opération souvent plus économique que la distillation.

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

- La mise en contact intime des deux phases liquides durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phase d'alimentation vers le solvant.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et 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. [11]

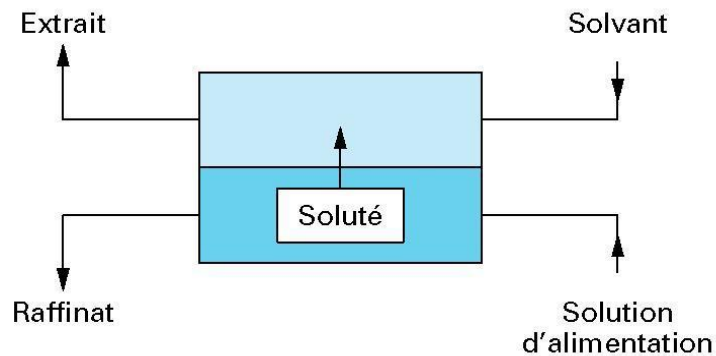


Figure I.1_ Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

I.2 Terminologies

- Soluté : constituant à extraire.
- Diluant : liquide contenant les solutés.
- Solution : ensemble soluté + diluant.
- Solvant : liquide destiné à extraire les solutés.
- Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.
- Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.
- Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.
- Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.
- Phase aqueuse / Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant. [12]

I.3 Différents Types D'extraction Liquide-Liquide

Il existe plusieurs manières de réaliser un système d'extraction liquide-liquide. [13-14]

I.3.1. Simple équilibre

On réalise l'équilibre entre deux phases liquides non miscibles par agitation, puis séparation des deux liquides mécaniquement. Cet équilibre peut être une simple extraction, une dés extraction ou un lavage.

I.3.2. Extraction multiple

La réalisation de ce mode d'extraction peut être soit continue soit discontinue.

- Extraction discontinue : on fait subir à la phase aqueuse des extractions successives en utilisant à chaque fois une phase organique neuve.
- Extraction continue : elle peut être réalisée par le passage continu du solvant organique à travers la solution aqueuse immobile.
- Extraction chromatographique : la phase liquide mobile est une phase aqueuse. Elle est plus polaire que la phase stationnaire qui est une phase organique adsorbée par un support hydrophobe et poreux.

I.4. Propriétés D'un Solvant

Le choix de solvant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques, cependant il est impératif que solvant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [15-16-17] :

- Un fort coefficient de distribution indique une affinité importante du solvant pour le soluté, affinité qui permet de diminuer les rapports solvants / alimentation.
- Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau, ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (Organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée.

Souvent, un 2^{ème} élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de solvant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau)

- Une viscosité faible (moins que 3 mPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorable au transfert de matière.
- Une stabilité physico-chimique, solvant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- La toxicité et l'inflammabilité du solvant sont des considérations importantes, au plan de l'hygiène et de la sécurité du travail.
- La volatilité du solvant doit être prise en considération. Seuls les solvants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- La corrosivité du solvant peut conduire à des problèmes par rapport aux matériaux de construction. Les vitesses de corrosion doivent être déterminées si celle-ci a une chance de survenir.
- Un solvant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni ne précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable.

Théoriquement, un solvant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus. Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (solvant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second solvant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extractions plus compétitives sur le plan économique.

I.5. Classification Et Mécanisme Des Systèmes D'extraction

Dans un processus d'extraction le transfert d'un soluté ionique d'une phase à l'autre effectue par l'intermédiaire d'une réaction chimique entre le soluté et l'extractant. Selon la nature chimique des extractions et la réaction chimique, il existe quatre types d'extraction :

[18]

I.5.1. Extraction par solvation

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. Les plus utilisés sont les éthers, les cétones, les alcools et les composés phosphoryles. Le mécanisme d'extraction s'écrit de la façon suivante :



Où :

Ex : le composé organique extractant.

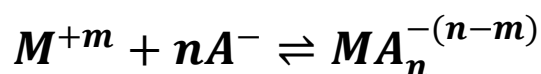
M^{+m} : L'ion métallique à extraire.

X^{-} : L'anion qui lui est associé.

Le coefficient stœchiométrique n peut être déterminé par une étude pratique de cette réaction. [19]

I.5.2. Extraction par échange d'anion

Certains milieux aqueux complexent les cations métalliques en formant des espèces anioniques. L'extraction peut être décrite par l'équilibre suivant :

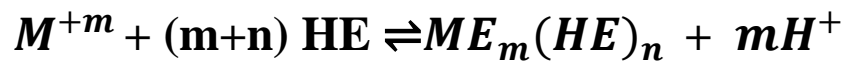


Avec : $n > m$

Les principaux extractants qui relèvent de ce mécanisme sont les cations ammonium et arsonium. Les plus utilisés restent les sels d'ammonium quaternaires et les amines tertiaires à longues chaînes carbonées. [20]

I.5.3. Extraction par échange cationique

Cette extraction fait intervenir l'échange d'un ou de plusieurs protons entre l'extractant acide et un cation métallique présent dans la phase aqueuse. L'extraction peut être décrite par l'équilibre général suivant :



Et le coefficient de distribution s'écrit:

$$\text{Log D} = \text{Log K} + (m+n) \text{Log HE} + m \text{pH}_e$$

Où **K** est la constante d'équilibre de la réaction d'extraction. [21-22]

I.5.4. Extraction par chélation

Dans ce cas, la molécule d'extractant fonctionne comme échangeur de cations et comme solvant. Il s'agit d'un composé comportant un groupement fonctionnel acide d'une part et un atome donneur de doublets électroniques d'autre part. L'hydrogène acide est échangé avec le cation métallique, ce qui neutralise ses charges. La formation du complexe crée ainsi un cycle qui sera d'autant plus stable qu'il comporte cinq à six liaisons.

C'est le cas, par exemple, des acides organophosphorés, les hydroxyoximes et les hydroxy bases de Schiff. [23]

I.6. Application Industrielle De L'extraction Liquide-Liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis 25 ans. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, il était destiné à éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide. [24]

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire...etc.

Le Tableau (01) donne une vue schématique des différentes applications dans les industries mentionnées ainsi que l'état d'avancement en matière d'incorporation de cette technique.

Applications et Etat d'Activités de L'Extraction Liquide-Liquide						
Industrie	Pétrochimique	Chimique	Alimentaire et Pharmaceutique	Métallurgique	Nucléaire	Environnementale
Applications	* Production d'aromatiques * Purification du Pétrole * Alkylation	* Synthèse de polymères Fibres, Pesticides, Herbicides...	* Récupération des antibiotiques et Vitamines * Purification des produits génétiques	* Récupération et purification des métaux	* Traitement des déchets	* Traitement des eaux polluées * Récupération et recyclage de sousproduits.
Activités	Optimisation de Procédés	Optimisation et développement du procédé	Optimisation et développement du procédé	Recherche de solvants plus efficaces	Développement de procédés	Optimisation et développement du procédé

Tableau I.1 _ Application de l'Extraction Liquide-Liquide. [25-26]

I.7. Avantages Et Inconvénients D'extraction Liquide-Liquide

■ Avantages

L'extraction liquide-liquide présente de nombreux avantages parmi lesquels :

- Permet de travailler à basse température (séparation de produit thermosensible).
- Permet la séparation de produits ayant des volatilités très proches (cas des isomères).
- Les équipements peuvent être compacts et très performants.
- Les expérimentations au laboratoire sont faciles.
- Il demande moins d'énergie que la distillation dans le cas de la récupération de produits lourds (à point d'ébullition élevé). [27]

■ Inconvénients

- Multiplication des étapes d'extraction pour obtenir un rendement optimum.
- Utilisation d'importants volumes de solvants organiques dont les coûts de recyclages deviennent de plus en plus chers.
- Difficulté d'émulsion qui ne permet pas la récupération de 100% de l'extrait.

- Traces d'éluant dans le raffinat qui nécessite un traitement supplémentaire de l'échantillon avant l'étape d'évaporation. [28]
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables.
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de par les caractéristiques chimiques des solvants organiques (polaire, apolaire). [29]

I.8. Domaine D'application De L'extraction Liquide – Liquide

L'extraction liquide-liquide s'est d'abord développée dans l'hydrométallurgie pour la récupération des métaux dans des solutions aqueuses puis a été généralisée :

- La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines.
- La séparation d'azéotropes.
- La séparation de produits thermosensibles.
- La concentration ou la purification de solutions diluées.
- L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique [30].

Étude l'équilibre liquide-liquide

SOMMAIRE : CHAPITRE II

INTRODUCTION	14
II.1. Condition D'équilibre	15
II.2. Équilibre Liquide-Liquide D'un Système Ternaire	15
II.3. Diagramme Ternaire	15
II.4. Les Droites D'équilibre (Conodale)	16
II.5. Types De Diagrammes	17
II.6. Paramètres De Suivi	19
II.6.1. Le coefficient de distribution ou de partage	20
II.6.2. Sélectivité de solvant	21
II.6.3. Facteur de Séparation	21
II.7. Influence De La Température Et De La Pression Sur Les Diagrammes	22
II.8. Calcul Des Équilibres Liquide-Liquide	23

INTRODUCTION

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. [31-32]

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir le paramètre opératoire du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation). [33]. 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. [34-35]

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. [36]

II.1 Condition D'équilibre

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

Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes.

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

$$\Phi + V = C + 2$$

Où :

Φ : Est le nombre de phases misent en jeu.

V : Est le nombre de degré de liberté du système en question (les variables indépendantes du système).

C : Est le nombre de constituants.

Donc selon la règle de phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, diluant, solvant) présente trois degrés de liberté [37]. C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants. [9]

II.2 Équilibre Liquide-Liquide D'un Système Ternaire

Les équilibres liquide-liquide ternaire mettent en jeu trois constituants : diluant (A), soluté (B) et solvant (C). L'introduction du solvant dans le mélange soluté-diluant provoque l'apparition de deux phases liquide, la première riche en diluant qui l'on appelle raffinat, la seconde riche en solvant dite extrait. [38]

II.3 Diagramme Ternaire

Les données d'équilibre liquide-liquide ternaire à température et pression fixes sont représentées le plus souvent en triangle équilatéral ou sur un diagramme de **Janecke** (cordonnées rectangulaires figure II.1), nous limiterons notre étude au diagramme triangulaire.

Ces représentations sont généralement associées respectivement à un diagramme de distribution ou un diagramme de sélectivité. [34]

L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions.

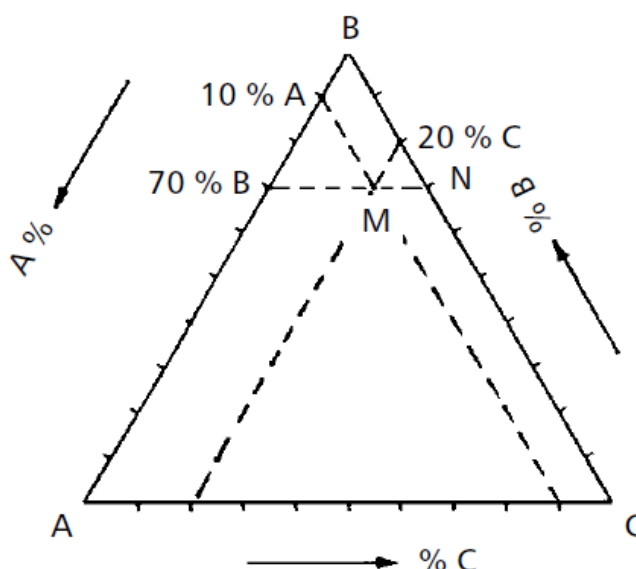


Figure II.1 _ Système ternaire : diagramme triangulaire.

Les sommets du triangle représentent les 3 constituants. L'axe des températures étant perpendiculaire au plan du triangle, l'ensemble forme ainsi un prisme à section triangulaire dont les côtés représentent les binaires A-B, B-C et A-C.

Le triangle représente donc une coupe isotherme du système. En faisant passer par M une parallèle à AC, le pourcentage de B est constant est égal à 70 % en tout point de MN.

On peut faire de même pour A dont le pourcentage reste constant sur une parallèle à BC. Ainsi, le point M est à 10 % de A. Il s'ensuit que la composition de la phase représentée par le point M est: 70 % de B, 10 % de A et 20 % de C [31].

II.4 Les Droites D'équilibre (Conodale)

Le segment de droite qui joint les deux points figuratifs de deux en équilibre (E et R) et qui contient le point M (point figuratif du mélange global) est appelé droite d'équilibre (figure II.2).

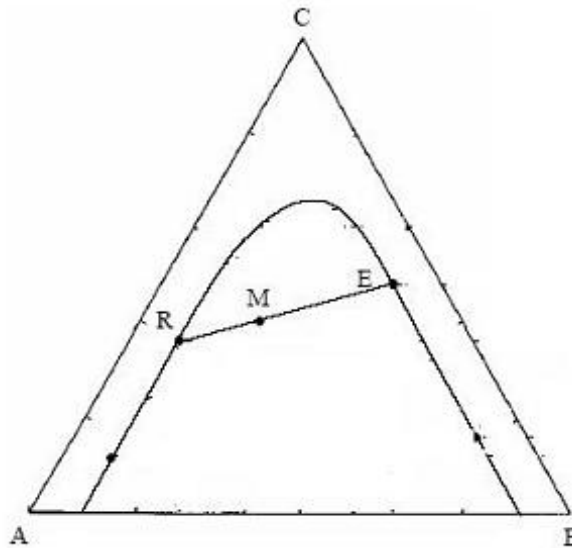


Figure II.2 _ Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) du ternaire liquide dont le binaire A-B est partiellement miscible.

Bien souvent, on détermine les lignes d'équilibre à partir des données expérimentales, on réalise des séries de mélanges ternaires formant deux phases et on procède à l'analyse de celle-ci.

L'analyse de deux phases en équilibre, nous permet de déterminer les compositions des points figuratifs de chacune des deux phases (E et R) et de les situer sur le triangle de composition, la droite qui relie ces deux points représente une ligne d'équilibre (figure II.2) [39].

II.5 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 [40]. On a les types de mélange suivants :

■ Diagramme de type I

Dans ce type de diagramme, on distingue deux régions, correspondant à un état monophasique ou biphasique du système, séparées par une courbe dénommée binodale dont la position dépend de la température.

Les lignes de conjugaison à l'intérieur de la région biphasique sont formées de points correspondant à un mélange dont les phases inférieure et supérieure ont la même composition mais dont les volumes sont dans des rapports différents.

Le point P ou point critique correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique. [41]

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/Acide propionique/Cyclohexanone, respectivement A/B/C. [42]

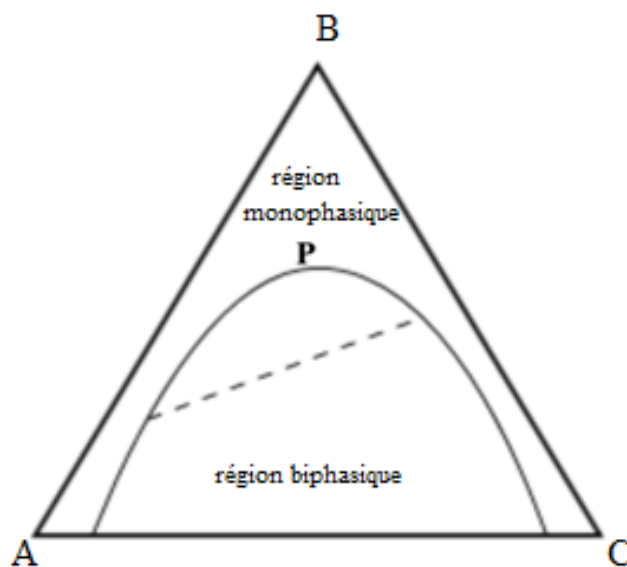


Figure II.3 _ diagramme ternaire de type I.

■ Diagramme de type II

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

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C. [43]

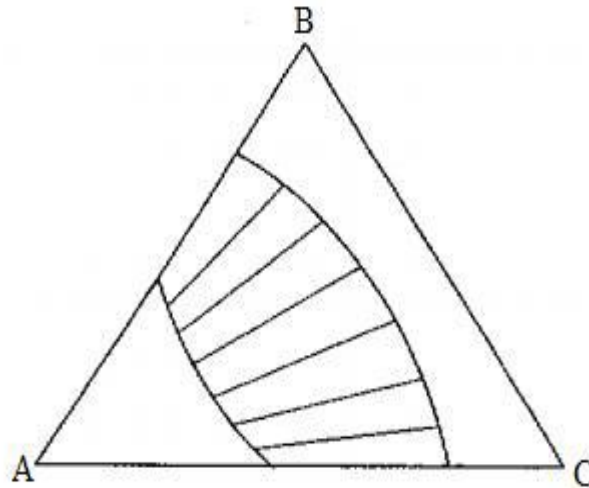


Figure II.4 _ diagramme ternaire de type II.

■ Diagramme de type 0

Peu de systèmes sont formés de trois constituants complètement miscibles s'ils sont mélangés par paires, mais pour lesquels il existe une zone dans le diagramme ternaire où il y a deux phases quand les trois constituants sont mélangés dans les proportions adéquates.

La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :

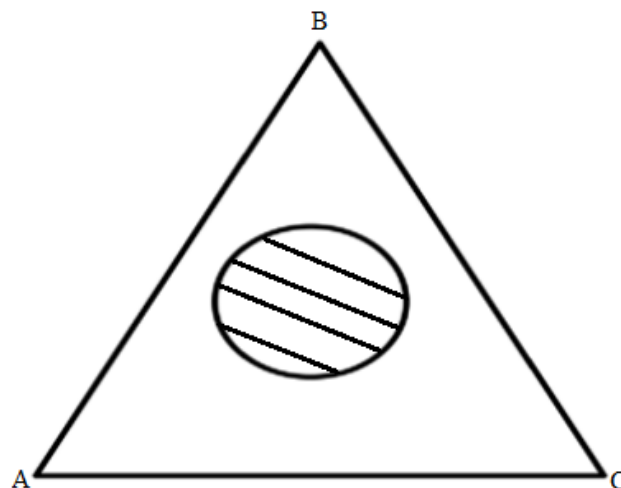


Figure II.5 _ diagramme ternaire de type 0.

Si les trois composants d'un mélange sont miscibles en toutes proportions, le système est inutilisable en extraction liquide-liquide.

Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I. [44-45-46]

II.6 Paramètres De Suivi

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction.

II.6.1 Le 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.

$$K_B = \frac{Y_B}{X_B}$$

Où 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 K_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 II.6) [40].

$$K_A = \frac{Y_A}{X_B}$$

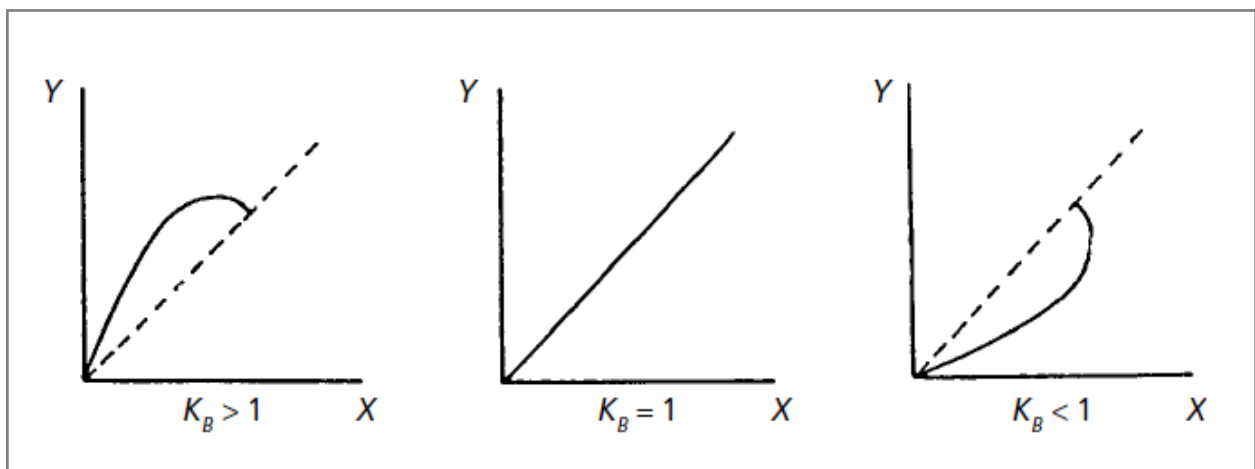


Figure II.6 _ Courbes de partage ou de distribution.

II.6.2 Sélectivité de solvant

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

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \quad \text{Et} \quad X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B}$$

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

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A}$$

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

$$Y_B/X_B > Y_A/X_A$$

Donc $S > 1$.

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

$$Y_B/X_B < Y_A/X_A$$

Donc $S < 1$.

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant. [47]

II.6.3 Facteur de Séparation

Dans le cas où l'on cherche à séparer deux solutés 1 et 2, on doit prendre également en compte la sélectivité du solvant pour le soluté 2 par rapport à celle du soluté 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation β^* :

$$\beta^* = \frac{D_1}{D_2}$$

Deux solutés 1 et 2 sont d'autant plus facilement séparables que leur facteur de séparation est élevé. Donc le choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide est conditionné entre autre par des facteurs de séparation satisfaisants. [48]

II.7 Influence De La Température Et De La Pression Sur Les Diagrammes

D'une façon générale, la pression affecte peu les propriétés des phases liquides, y compris le potentiel chimique ou la fugacité des constituants (tant qu'on est loin du point critique liquide-vapeur).

La pression n'est donc pas une variable d'état pertinente pour étudier les équilibres liquide-liquide, tant qu'elle reste suffisante pour assurer qu'il n'y ait pas de phase vapeur.

Lorsqu'on traite d'équilibres liquide-liquide, on calcule d'ailleurs souvent la variance sous la forme $\nu = c + 1 - \phi$, c'est-à-dire qu'on la diminue d'une unité pour tenir compte de la non-influence de la pression.

La température a, elle une influence modérée sur les diagrammes de phases: d'une façon assez générale, on peut admettre que l'augmentation de température tend à diminuer l'étendue du domaine diphasique : l'augmentation de la température favorise la solubilité mutuelle des constituants. [49]

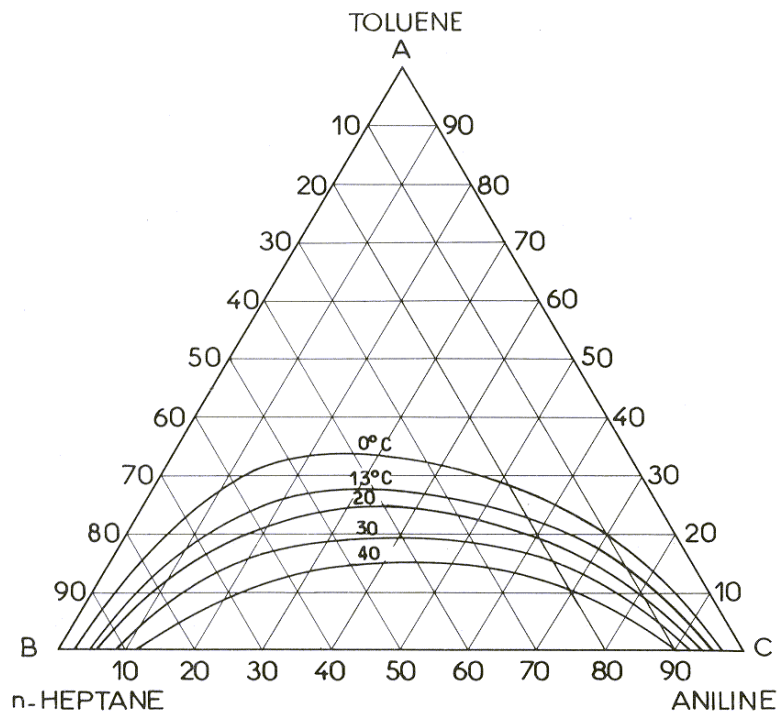


Figure II.7 _ L'influence de la température sur la zone de miscibilité. [50]

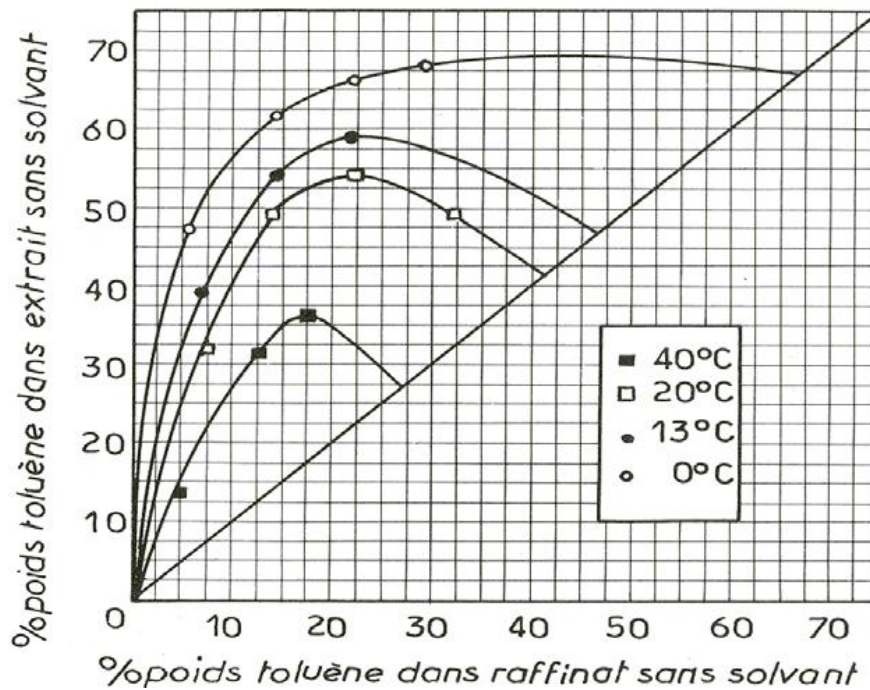


Figure II.8 _ L'influence de la température sur la courbe de la sélectivité. [50]

II.8 Calcul Des Équilibres Liquide-Liquide

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

La condition d'équilibre liquide-liquide s'écrit :

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R}$$

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

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

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}}$$

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

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}}$$

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

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

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{\gamma_i^{L,R}}{\gamma_i^{L,R}}$$

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

$$a_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{L,E}/\gamma_i^{L,E}}{\gamma_j^{L,R}/\gamma_i^{L,R}}$$

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

$$a_{ij} = \frac{\gamma_j^{L,E}}{\gamma_i^{L,E}}$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants [51].

L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

SOMMAIRE : CHAPITRE III

INTRODUCTION	27
III.1. L'effet De Sel Sur L'équilibre Liquide-Liquide	28
III.1.1. Définition de l'effet de sel	28
III.1.2. Signification générale de l'effet « <i>salting-out</i> » & « <i>salting-in</i> »	28
III.2. Théories De L'effet De Sel	28
III.2.1. Théorie d'hydratation	29
III.2.2. Théorie électrostatique	30
III.2.3. Théorie de pression interne	31
III.3. La Solvatation Dans Les Solutions Aqueuses Des Sels	33
III.4. Application De L'effet De Sel	34
III.4.1. Application du salting-in en effet	35
III.4.2. Application du salting-out en effet	35

INTRODUCTION

Parmi les plusieurs critères de sélection des solvants, le coefficient de distribution et le facteur de sélectivité qui sont des valeurs importantes puisqu'ils mesurent le pouvoir de la séparation du solvant. Pour augmenter le coefficient de distribution ainsi que le facteur de sélectivité d'un solvant, on peut ajouter un sel. [52]

Les solutions aqueuses contenant des sels ont une importance et une influence croissantes sur les processus de séparation en génie chimique. L'influence de l'électrolyte doit être prise en compte à la fois dans la conception et le fonctionnement du processus, car elle peut modifier considérablement la composition à l'équilibre.

L'équilibre liquide-liquide aqueux est le résultat de forces intermoléculaires, principalement du type à liaison hydrogène, l'addition d'un sel à de tels systèmes introduit des forces ioniques qui affectent l'équilibre thermodynamique. Lorsque la solubilité mutuelle diminue en raison l'addition de sel, la taille de la région à deux phases augmente, et cet effet est appelé « *salting-out* ». A l'inverse, lorsque la solubilité augmente, l'effet est appelé « *salting-in* ». L'effet de salting-in peut être utilisé pour éliminer les composés organiques de l'eau. [53]

Cependant, une attention limitée est donnée pour appliquer ce phénomène dans les opérations industrielles. En fait, relativement peu de données ont été réalisées sur l'effet des divers sels sur l'extraction des non-électrolytes à partir de la solution aqueuse.

III.1 L'effet De Sel Sur L'équilibre Liquide-Liquide

III.1.1 Définition de l'effet de sel

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel « *salting effect* ».

Ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentrations du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet «*salting-in*» et l'effet «*salting-out* », respectivement. [52]

III.1.2 Signification générale de l'effet «*salting-out*» & «*salting-in*»

■ SALTING-OUT

Le relargage peut également s'expliquer par le fait que lorsque les ions sont solvates, une partie de l'eau devient indisponible pour le soluté qui est ensuite relargué de la phase aqueuse. Ce la peut être exploité pour éliminer les composés organiques de l'eau [54], la prédiction des équilibres de phases impliqués dans les processus de génie chimique tels que l'extraction de solvant, la distillation, l'absorption, l'ingénierie de réaction, etc., est important car les mesures expérimentales ne sont pas toujours faciles. [55]

Le terme relargage est utilisé car si du sel est ajouté à une solution saturée d'un non-électrolyte dans l'eau, le résultat est de sortir le non-électrolyte de la solution.

■ SALTING-IN

Le salage se produit lorsque, par exemple, un solvant polaire est ajouté à une solution aqueuse de sel et dissout de préférence l'eau et brise ainsi les cages d'hydratation précédemment formées autour des ions sel.

Le peut être utilisé pour récupérer les sels d'une solution aqueuse concentrée, et il est également important dans le processus de séparation biologique tel que la purification des protéines. Enzymes, acides nucléiques et autres. [54]

III.2 Théories De L'effet De Sel

Ces phénomènes de « **Salting-out** » et de " **Salting-in** " décrits ci-dessus peuvent être expliqués sur la base de diverses théories telles que la théorie d'hydratation ou solvatation, la théorie électrostatique, et le concept interne de pression. Il y a accord général sur les phénomènes physiques responsables de l'effet de sel. [56]

L'effet de l'addition des sels dans les solutions des non-électrolytes est très complexe, principalement parce qu'il existe un grand nombre de différents types d'interactions intermoléculaires qui sont produits entre l'ion et le solvant, l'ion et le non électrolyte et le non-électrolyte et le solvant.

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives accentuent les différentes interactions intermoléculaires ont été présentés dans ce qui suit [57-58] :

III.2.1 Théorie d'hydratation

Cette théorie, qui constitue la plus ancienne et la plus simple explication de l'effet « **salting-out** », montre que les ions en solution sont en attraction et sont par conséquent entourés par une couche des molécules d'eau.

Quand un électrolyte (sel) est ajouté à une solution d'un non-électrolyte (soluté), ils se disputent entre eux sur les molécules d'eau. La compétition est gagnée par les ions d'électrolyte (ou des ions avec une affinité relativement forte pour l'eau), et ceux du non-électrolyte (ou des ions avec une affinité relativement faible pour le solvant) perdent. D'autre part, l'addition de l'électrolyte permettant au coefficient d'activité du non-électrolyte de se changer.

L'augmentation du coefficient d'activité se nomme l'effet « **salting-out** » tandis que la diminution se nomme l'effet « **salting-in** ». Selon la théorie d'hydratation, le « **salting-out** » est le résultat du changement de rôle des molécules d'eau qui, initialement, se comportaient comme des molécules de solvant.

C'est dû de l'orientation préférentielle des molécules d'eau autour les ions du sel qui peut causer la diminution d'hydratation et par conséquent la solubilité des ions du non-électrolyte. Le nombre de molécules d'eau entourant chaque ion de sel est nommé *le nombre d'hydratation de l'ion*.

Bien que cette avère un succès considérable quand elle est appliquée aux solutions aqueuses des non-électrolytes, cependant, cette théorie n'explique pas la grande variation dans les nombres d'hydratation obtenu par l'effet « *salting-out* ». On peut représenter cette théorie par un schéma simple dans la (figure III.1).

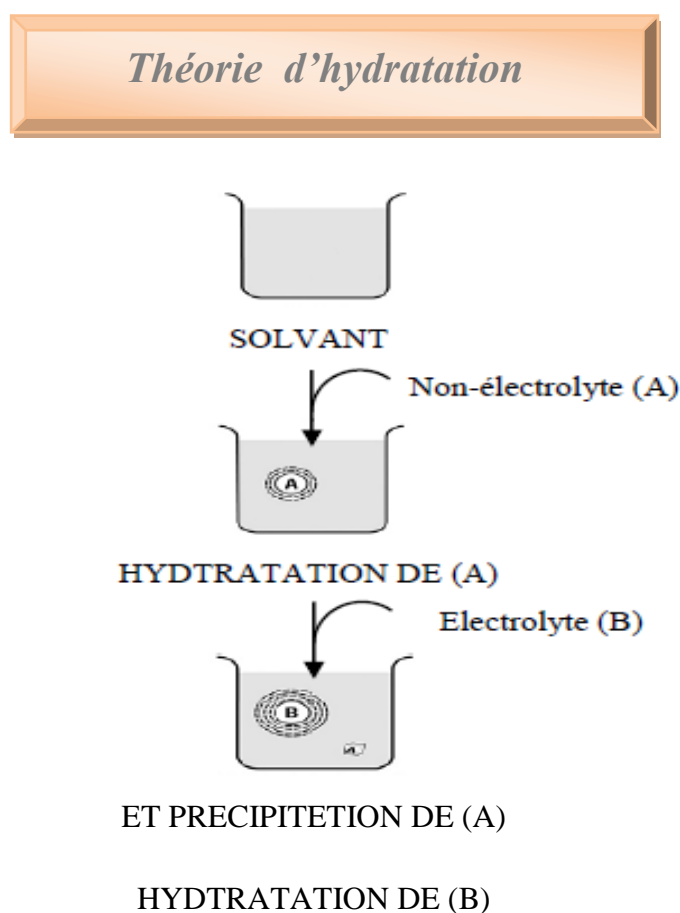


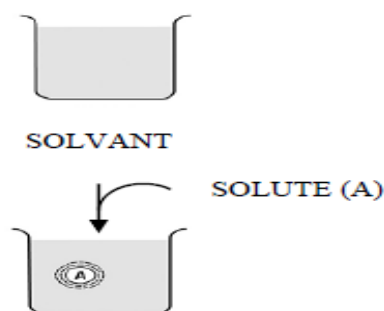
Figure III.1 _ Représentation schématique de la théorie d'hydratation.

III.2.2 Théorie électrostatique

La théorie électrostatique explique les effets du sel en basant sur le changement du constant diélectrique de la solution. Debye et McAulay [59], Debye et Butler [60] ont dérivé des équations pour le calcul du coefficient d'activité des non-électrolytes dans les solutions diluées de sel. D'après leur équations, l'effet « *salting-out* » aura lieu si la constante diélectrique de la solution du non-électrolyte est inférieure que celle de l'eau, dans le cas contraire c'est l'effet « *salting-in* ». Cette théorie prédise la dépendance de la constante du sel (k_s) avec la taille des

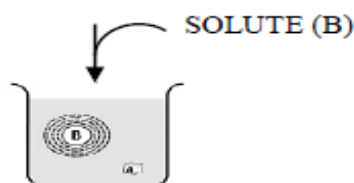
molécules du non-électrolyte, c'est-à-dire le degré de « *salting-in* » des solutés non-polaires augmente avec la taille des ions. Ce modèle est montré dans la (figure III.2).

Théorie électrostatique



HYDRATATION DE (A)

(La solution saturée en A a une constante diélectrique plus élevée que celle de l'eau, le salting-in)



ET PRECIPITATION DE (A)

HYDRATATION DE (B)

(La solution saturée en B a une constante diélectrique plus élevée que celle de l'eau, le salting-out)

Figure III.2 _ Représentation schématique de la théorie électrostatique.

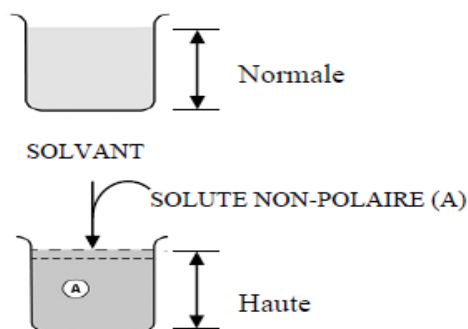
III.2.3 Théorie de pression interne

En 1899, Euler a fait une observation empirique que la dissolution aqueuse de l'acétate d'éthyle a causée un rétrécissement du volume d'eau. Il a également noté que l'ordre croissant de ces contractions de volume sur la dissolution des différents sels était reliée, dans le même ordre,

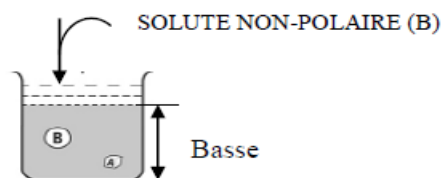
À une augmentation de l'effet « *salting-out* ». Plus tard, selon le concept de la pression interne proposé par Tammann [61] et appliqué par McDevit et Long, une explication peut-être donnée par la contraction en volume totale lors de l'addition du sel dans l'eau. En d'autre terme c'est une compression du solvant qui cause un désordre dans les couches de solvations rendant leur formation assez difficile autour des molécules du constituant non-électrolyte et ayant pour résultat l'effet « *salting-out* ».

Inversement, une augmentation du volume total lors de l'addition du sel produirait l'effet opposé connu comme « *salting-in* ». Cette théorie est schématiquement représentée sur la (figure III.3).

Théorie de la pression interne



(Basse pression interne des molécules du solvant provoque le salting-in)



ET PRECIPITATION DE (A)

HYDRATATION DE (B)

(Haute pression interne des molécules du solvant provoque le salting-out)

Figure III.3 _ Représentation schématique de la théorie de la pression interne. [57]

III.3 La Solvation Dans Les Solutions Aqueuses Des Sels

Les sels se dissolvent dans un solvant lorsque leur molécules ou leurs ions sont attirées par les molécules du solvant et se séparent du cristal. Les interactions existantes en solution entre les molécules ou les ions séparés du sel et les molécules du solvant stabilisent le soluté en entourant chaque particule d'une sphère de molécules de solvant. Ce processus est appelé *solvation* [62].

L'eau est un excellent solvant grâce à sa polarité. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs. L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, et dissocie donc facilement les ions.

Les figures suivantes (III.4 et III.5) représentent un schéma qui explicite le phénomène de la solvation des ions dans l'eau, où on voit bien les liaisons entre l'ion et les molécules d'eau, ainsi que les liaisons hydrogène créées entre les molécules du solvant.

Les cavités d'hydratation sont également représentées, qui ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

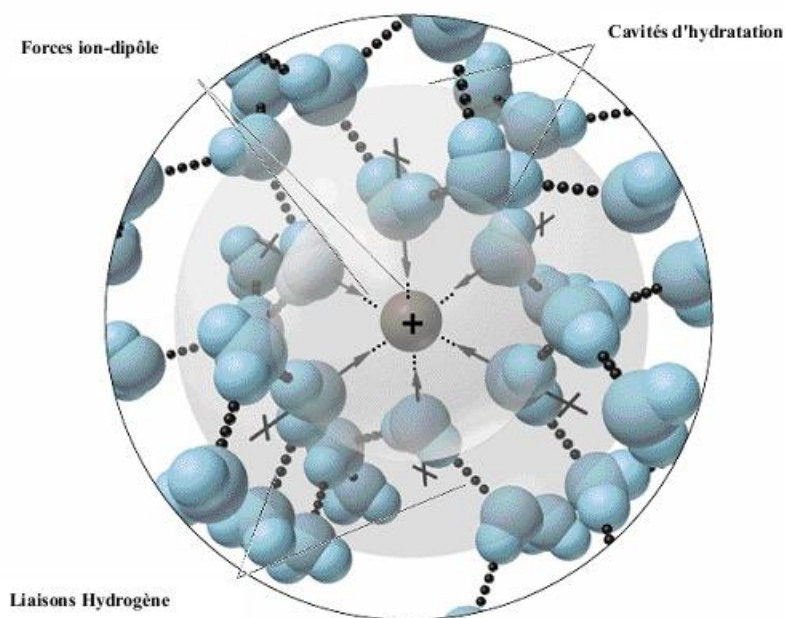


Figure III.4 _ Phénomène de la solvation de l'eau avec un cation.

La structure des molécules autour d'un ion est différente pour le cation ou l'anion. Le cation attire les molécules d'eau par leur partie négative (c'est à dire par l'oxygène), tandis que l'anion les attire par leur partie positive (c'est à dire hydrogène).

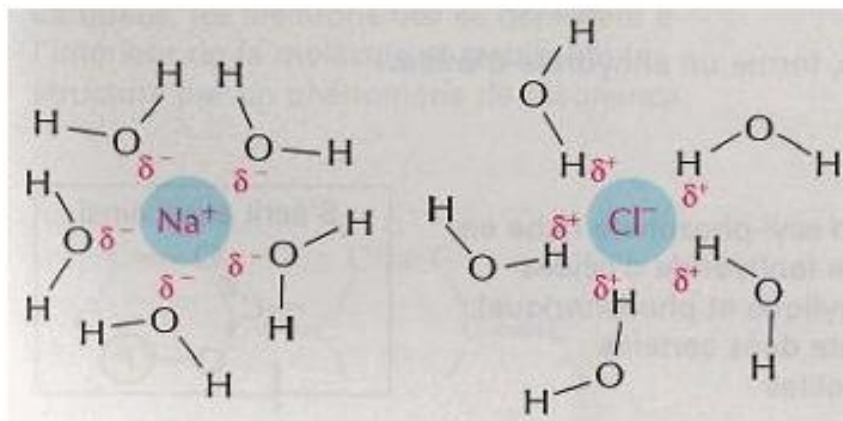


Figure III.5 _ Structure des molécules d'eau autour d'un cation et un anion (NaCl).

La configuration microscopique des ions dans une solution aqueuse a permis de montrer que les molécules d'eau approchent les cations par leurs atomes d'oxygène, tandis qu'elles approchent les anions par leurs atomes d'hydrogène. La solvatation est d'autant plus importante que les ions sont petits, ayant ainsi un effet sur la structure de la solution, mais également sur leur diffusion.

Hribar et al [63] ont pu obtenir des résultats qui sont qualitativement en accord avec les données de la littérature. Ils ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux [64].

III.4 Application De L'effet De Sel

L'effet de sel sur les équilibres liquide-liquide a connu un grand développement, de par l'importance de ce phénomène et leurs applications dans divers secteurs: industriel, agricole, médical, etc. Ceci est aussi démontré par le grand nombre de travaux de recherches scientifiques mené ou cours, qui sont rapportés dans la littérature et qui font intervenir ces espèces électrolytes. [65]

Les recherches sur les effets du sel dans les liquides ont porté principalement sur la solubilité des non-électrolytes, tels que le toluène, le xylène et le benzène, dans l'eau. L'effet des sels sur

la distribution d'un soluté entre deux solvants non miscibles, un problème ayant des applications d'ingénierie, a reçu très peu d'attention. [66]

III.4.1 Application du salting-in en effet

Le salting-in en se produit lorsque, par exemple, un solvant polaire est ajouté à une solution aqueuse de sel et dissout de préférence l'eau et brise ainsi les cages d'hydratation précédemment formées autour des ions sel. Le peut être utilisé pour récupérer les sels d'une solution aqueuse concentrée, et il est également important dans le processus de séparation biologique comme la purification des protéines, des enzymes, des acides nucléiques et autres.

III.4.2 Application du salting-out en effet

- Récupération de matières organiques étroitement liées à l'hydrogène à partir d'eau telles que le formaldéhyde, l'acide formaldéhyde, l'acide formique et l'acide acétique en utilisant du sel ionique.
- Les mélanges biphasiques contenant deux phases non miscibles sont séparés en utilisant un sel comme un sel ionique.
- Mélange contenant solvant non polaire + eau, puis du sel est utilisé pour séparer la solution. [54]

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE : CHAPITRE IV

INTRODUCTION	37
IV.1. Matérielles, Produits Et Technique Expérimentale	38
IV.1.1. Matérielles	38
IV.1.2. Produits	38
IV.1.2.1. Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation	39
IV.1.2.2. La 4-méthylpentan-2-one (MIBK) : Propriétés et Danger	40
IV.2. Techniques expérimentales	41
IV.2.1. Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires	41
IV.2.2. Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires	42

INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet des sels NaCl et KCl sur l'équilibre liquide-liquide de système ternaire (eau + acide formique + MIBK) à une température constante $18 \pm 1^\circ\text{C}$ 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.

IV.1 Matérielles, Produits Et Technique Expérimentale

IV.1.1 Matérielles

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

IV.1.2 Produits

Le tableau ci-dessous (IV.1) rassemble certaines caractéristiques et propriétés physiques des produits chimiques purs utilisés lors de l'étude des équilibres de phases de ce type des systems.

Produits chimiques	Pureté (%)	Provenance	Point d'ébullition (C°)	Densité (20/4) g/cm ³	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction à 18°C expérimentale
Eau distillée	/	Laboratoire	100	1	1.334	1.334
MIBK	98	Fluka	114 - 117	0.801	1.3958	1.3979
NaCl	99.5	Biochem chemopharma	810	2.165	/	/
KCl	99.5	Biochem chemopharma	770	1.984	/	/
Acide formique	98 -100	Biochem chemopharma	100,7	1.0495	1.3714	1.3723

Tableau IV.1 _ Caractéristique physico-chimique des produits utilisés.

IV.1.2.1 Acide Formique : Propriétés, Production et Utilisation

■ Propriétés :

L'acide formique est le plus simple des acides carboxyliques. De formule chimique $HCOOH$. Dans la nature on le trouve dans le dard de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des Urticacées (orties).

Il est aussi un produit principal de la combustion des biocarburants comme l'éthanol (ou le méthanol si il est contaminé avec l'eau) quand ils sont mélangés à l'essence. C'est un liquide incolore peu toxique en faibles quantités. [67]

Quelques propriétés physiques de cet acide sont regroupées dans le tableau suivant :

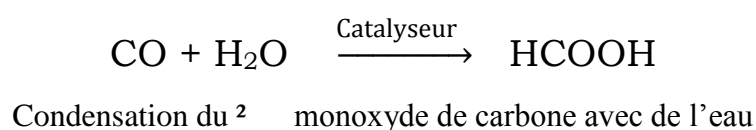
Nom substance	N° CAS	Etat physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Point d'éclair
Acide formique	64- 18- 6	Liquide	8.4 °C	100.8 °C	4.4 KPa à 20°C 17KPa à 50°C	48°C (coupelle fermée)

À 25 °C et 101.3 KPa, 1 ppm = 1.8 mg/m³

Tableau IV.2 _ Propriétés Physiques de l'Acide Formique. [68]

■ Production :

- La synthèse chimique du monoxyde de carbone par réaction de condensation avec l'eau :



- Par condensation du méthanol et du monoxyde de carbone où ils réagissent en présence

D'une base forte, pour produire un dérivé d'acide formique : le formate de méthyle : [67]



■ **Utilisation :**

- L'acide formique est principalement utilisé comme agent conservateur et antibactérien dans l'alimentation humaine et animale.
- Dans l'industrie de la volaille il est parfois ajouté à la nourriture pour tuer la bactérie *Salmonella*.
- Il est également utilisé comme solvant pour enlever les peintures et la rouille des surfaces métalliques.
- Dans les brasseries et les établissements vinicoles, il sert à désinfecter les tonneaux de bois.
- Appliqué en tant qu'auxiliaire dans l'industrie pharmaceutique il permet d'ajuster les valeurs du pH; dans le nettoyage il agit en tant que solvant et désinfectant.
- Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus. [69]

IV.1.2.2 La 4-méthylpentan-2-one (MIBK) : Propriétés et Danger

■ **Propriétés :**

Quelques propriétés physiques de ce solvant **MIBK** sont regroupées dans le tableau suivant :

Nom substance	N° CAS	Etat physique	Point de fusion	Point d'ébullition	Pression de vapeur	Point d'éclaire
4-méthylpentan-2-one	108-10-1	Liquide	- 84 °C	116 °C	2,1 KPa à 20 °C 5,2 KPa à 53 °C	14 °C

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 4,10 mg/m³.

Tableau IV.3 _ Propriétés Physiques de solvant MIBK.

■ **Danger :**

- H225 - Liquide et vapeurs très inflammables
- H319 - Provoque une sévère irritation des yeux
- H332 - Nocif par inhalation
- H335 - Peut irriter les voies respiratoires

Remarque : Les conseils de prudence **P** sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008. [70]

IV.2 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.

IV.2.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires

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 commence à 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 à : pour la 2ème 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 obtenues 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)

IV.2.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (diluant + soluté + solvant) de masse égale 10g 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 100 ml pour une durée de 24 heures.

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

Les compositions de chaque constituant ont été déterminées par extrapolation à partir des courbes d'étalonnage, qui sont montrées par les figures suivantes :

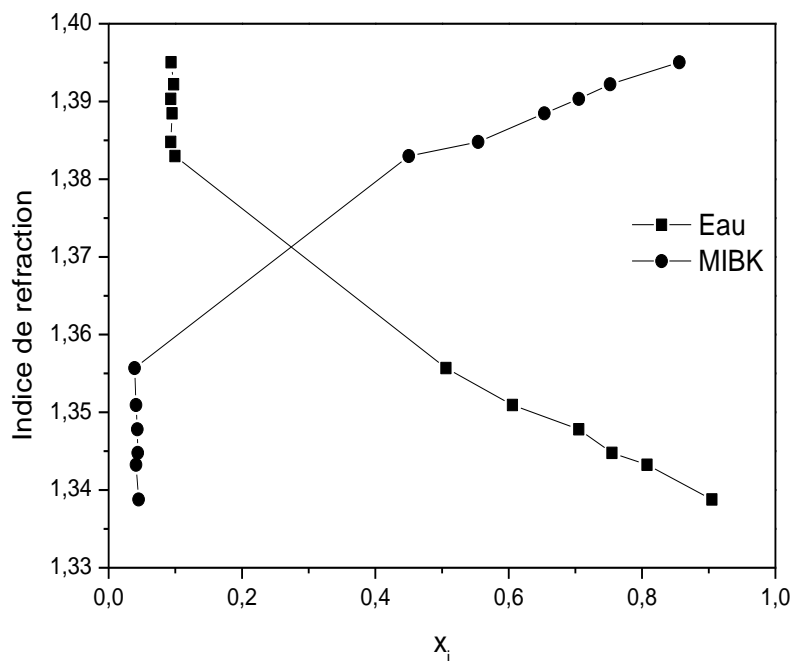


Figure IV.1 _ L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK)
 Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

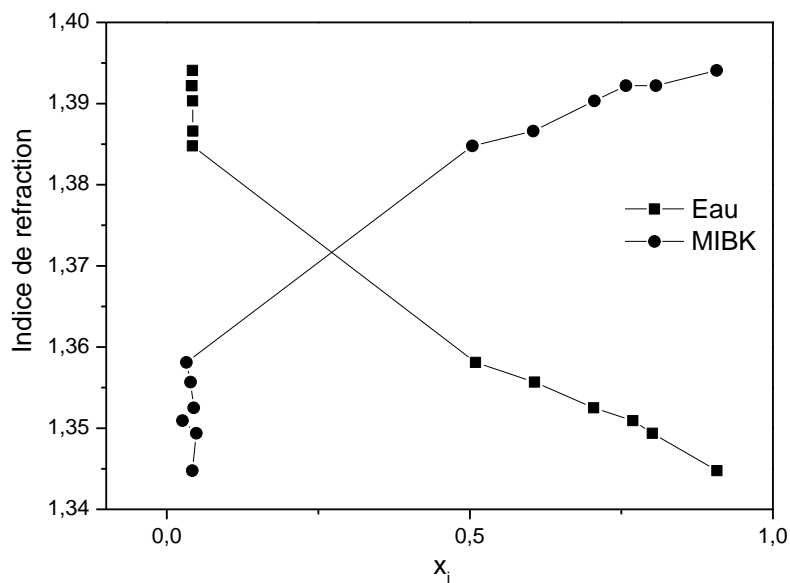


Figure IV.2 _ L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-5% NaCl)
 Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

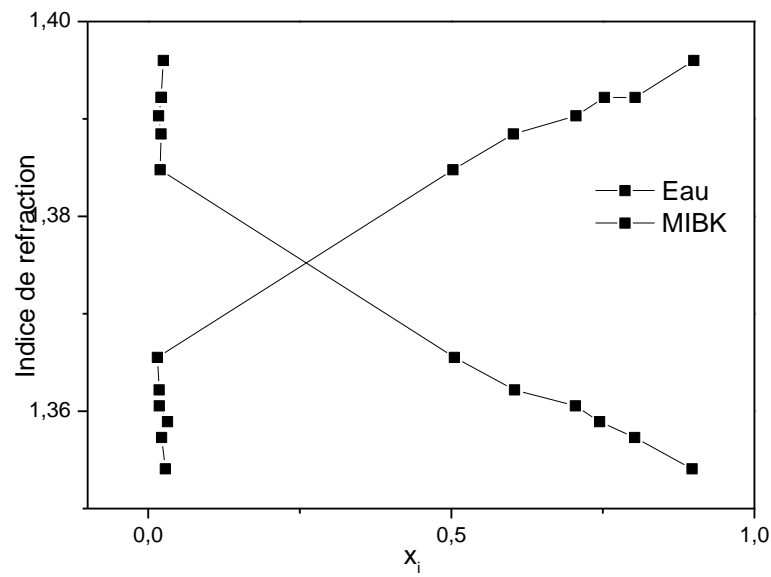


Figure IV.3_ L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-10% NaCl)

Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

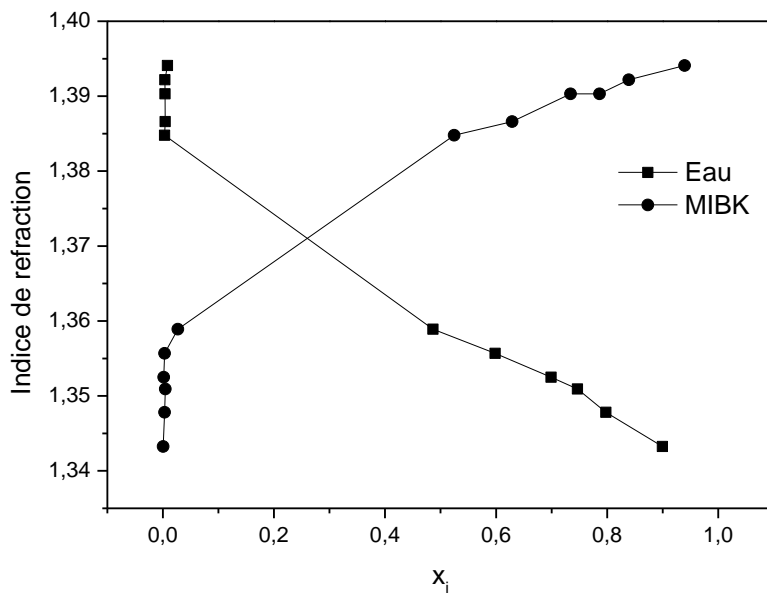


Figure IV.4 _ L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-5% KCl)

Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

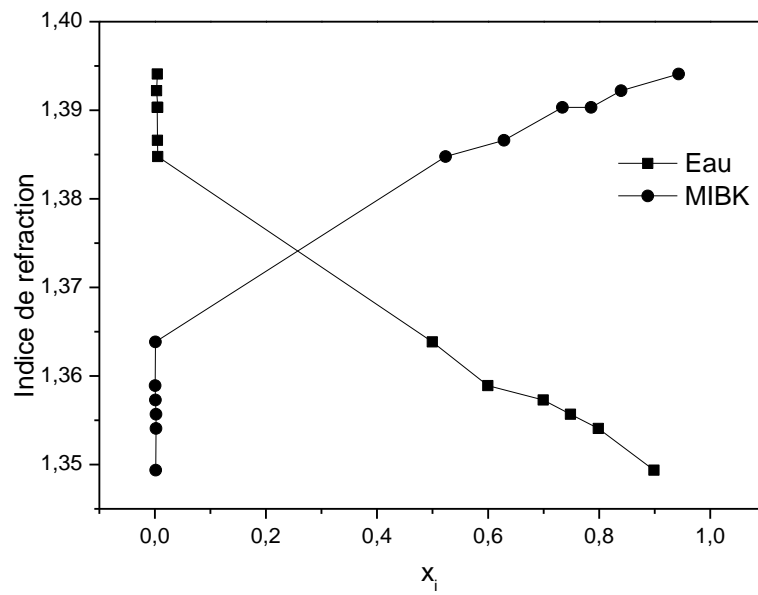


Figure IV.5 _ L'indice de réfraction pour le système (eau + acide formique + MIBK-10% KCl)

Les lignes continues représentent les courbes d'étalonnage.

Résultats et Discussion

SOMMAIRE : CHAPITRE V

Introduction	47
V.1. Système (Eau - Acide formique - MIBK) sans sel	48
V.2. Système (Eau - Acide formique - MIBK) avec sel	49
a. Sel NaCl	49
b. Sel KCl	50
V.3. Paramètres de suivi	51
V.4. Fiabilité des données expérimentales	54
V.5. Conclusion	57

INTRODUCTION

Les résultats expérimentaux obtenus à une température ambiante 20°C pour le système (Eau - Acide formique - MIBK) en présence et absence des sels (NaCl et KCl) à différents pourcentages, sont présentes dans les tableaux et les figures ci-dessous.

V.1 Système (Eau - Acide formique - MIBK) sans sel

Les données d'équilibre (tie-line) pour le système étudié sont résumées dans le tableau et représentées par la figure suivante :

Tableau (V.1): Données d'équilibres expérimentaux du système (Eau (A)-Acide formique(B)-MIBK (C)) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
x_A	x_B	x_C	x_A	x_B	x_C
0.9048	0.0503	0.0449	0.09879	0.08959	0.81162
0.8074	0.1514	0.0412	0.09741	0.15042	0.75218
0.55046	0.40934	0.0402	0.0952	0.2513	0.6535
0.50585	0.45525	0.0389	0.09319	0.35266	0.55414

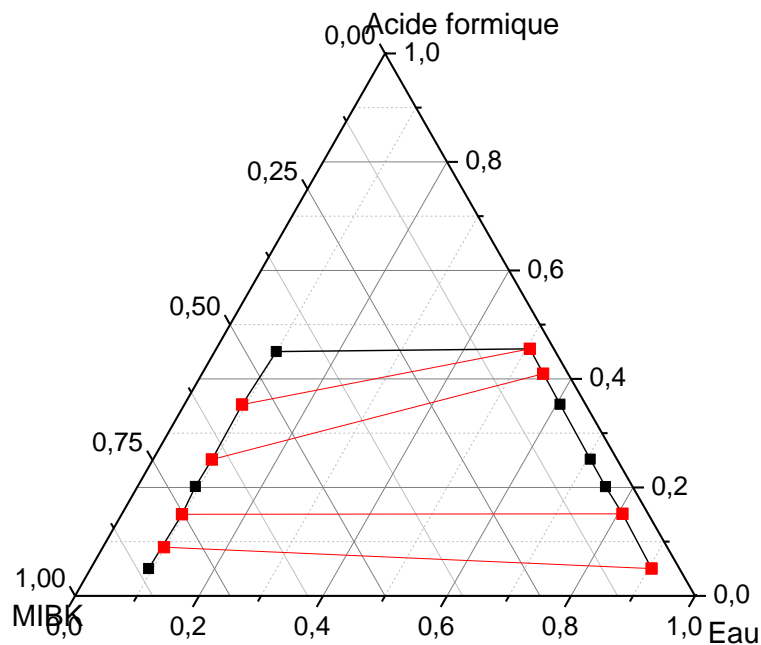


Figure V.1_ Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau - Acide Formique- MIBK) représente la courbe binodale et tie-line.

V.2 Système (Eau - Acide formique - MIBK) avec sel.

a. Sel NaCl

Dans cette partie on a examiné le système (Eau - Acide formique - MIBK) en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium (NaCl). Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5% et 10% en sel sont montrés dans la section suivante :

Tableau V.2: Données d'équilibres expérimentaux du système (Eau (A)-Acide formique(B)-MIBK (C)) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
x_A	x_B	x_C	x_A	x_B	x_C
5% NaCl					
0.8396	0.0588	0.1016	0.0453	0.0383	0.9164
0.76902	0.20508	0.0259	0.0411	0.17662	0.78228
0.60674	0.35396	0.0393	0.0425	0.252	0.7055
0.3079	0.6014	0.0907	0.0429	0.3526	0.6045
10% NaCl					
0.8971	0.0748	0.0281	0.0249	0.075	0.9001
0.7491	0.2357	0.0152	0.0185	0.17558	0.80592
0.60426	0.37764	0.0181	0.0172	0.2772	0.7056
0.505	0.4798	0.0152	0.021	0.37654	0.60246

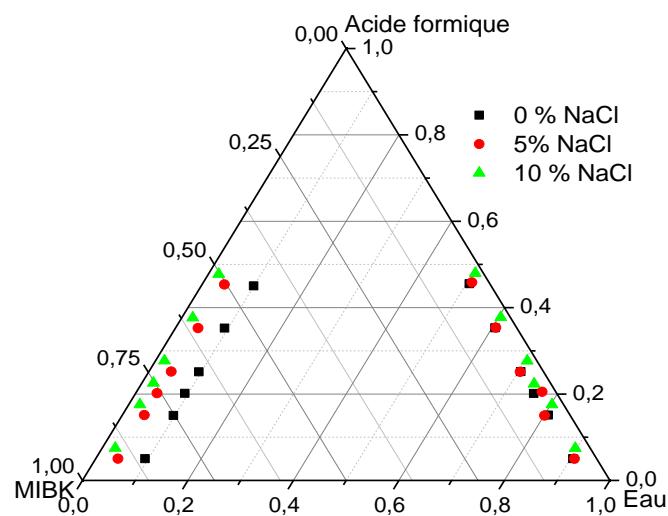


Figure V.2 _ Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau - Acide Formique- MIBK +NaCl) à 5% et 10% du sel.

b. Sel KCl

Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5% et 10% en sel KCl pour le système Eau - Acide formique - MIBK sont les suivantes :

Tableau V.3 : Données d'équilibres expérimentaux du système (Eau (A)-Acide formique(B)-MIBK (C)) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
x_A	x_B	x_C	x_A	x_B	x_C
5% KCl					
0.7466	0.2489	0.0045	0.0037	0.1573	0.839
0.5982	0.3988	0.003	0.0044	0.2973	0.6984
0.3433	0.5698	0.0869	0.0031	0.4722	0.5247
0.4202	0.5282	0.0517	0.0042	0.3669	0.6289
10% KCl					
0.8892	0.1099	9E-4	0.0045	0.0524	0.9431
0.7485	0.2495	0.002	0.0031	0.1574	0.8395
0.63775	0.3524	0.00985	0.0047	0.23578	0.75952
0.49955	0.49955	9.0009E-4	0.005	0.2972	0.6978

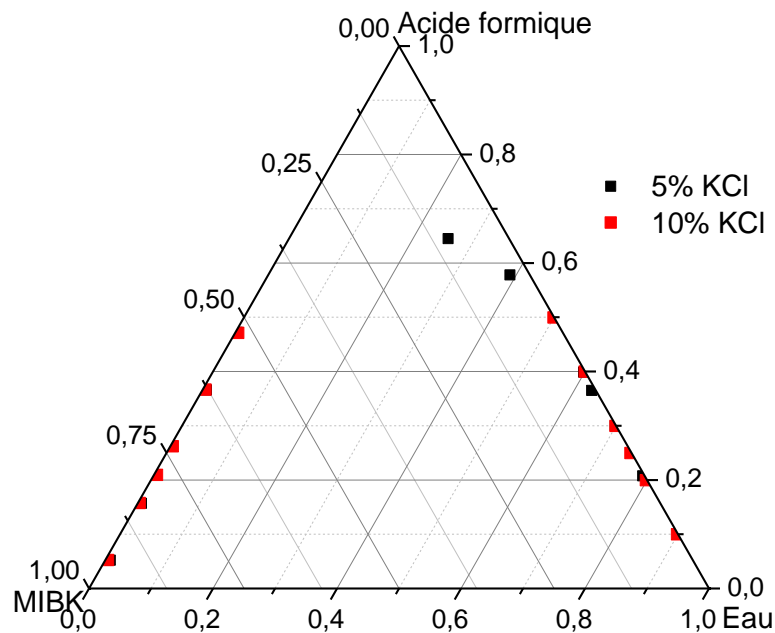


Figure V.3_ Comparaison des isothermes de solubilité pour le système quaternaire (Eau - Acide Formique- MIBK +KCl) à 5% et 10% du sel

V.3 Paramètres de suivi

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et de l'effet des sels l'extraction liquide-liquide de l'acide formique à partir de l'eau. On doit être calculés les coefficients de distribution (D_i) pour Acide formique et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (B^*).

- Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D = \frac{\text{Fraction massique de (i) dans la phase extrait } (W_i^E)}{\text{Fraction massique de (i) dans la phase raffinat } (W_i^R)} \quad (1)$$

Avec (i) : soit acide formique, lactique ou l'eau.

- Le facteur de séparation est exprimé comme suite :

$$S = \frac{D_{\text{acide formique}}}{D_{\text{eau}}} \quad (2)$$

Les coefficients des distributions et les facteurs de séparations pour chaque système sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau V.4 : Les coefficients des distributions et les facteurs de séparations pour chaque système

D_{Acide}	D_{Eau}	S
0% NaCl		
1.78113	0.10918	16.31307
0.99349	0.12065	8.23478
0.61391	0.17295	3.5497
1.00357	0.19461	5.15688
0.77465	0.18423	4.20491
5% NaCl		
0.65136	0.05395	12.07246
0,86122	0,05345	16,11261
0,71194	0,07005	10,16375
0,5863	0,13933	4,20796
10% NaCl		
1.00267	0.02776	36.12444
0.74493	0.0247	30.16362
0.73404	0.02846	25.78775
0.78478	0.04159	18.87021
1.00267	0.02776	36.12444

D_{Acide}	D_{Eau}	S
5% KCl		
0.63198	0.00496	127.52346
0.74549	0.00736	101.35227
0.82871	0.00903	91.77315
0.69462	0.01	69.4954
10% KCl		
0.4768	0.00506	94.2151
0.63086	0.00414	152.32258
0.66906	0.00737	90.7947
0.59494	0.01001	59.44

La variation du facteur de séparation de l'acide formique, en fonction de la fraction massique du soluté dans la phase aqueuse pour les systèmes étudiés, est représentée sur la figure V.4 et figure V.5 pour les sels NaCl et KCl respectivement. On remarque que, les facteurs de séparation se sont avérés supérieurs à 1 ($S > 1$) pour les systèmes étudiés.

Le facteur de séparation a diminué lorsque la concentration de sel augmente dans la phase aqueuse initiale. L'ajout de sel au système s'est avéré bénéfique pour la séparation de l'acide formique à partir de l'eau.

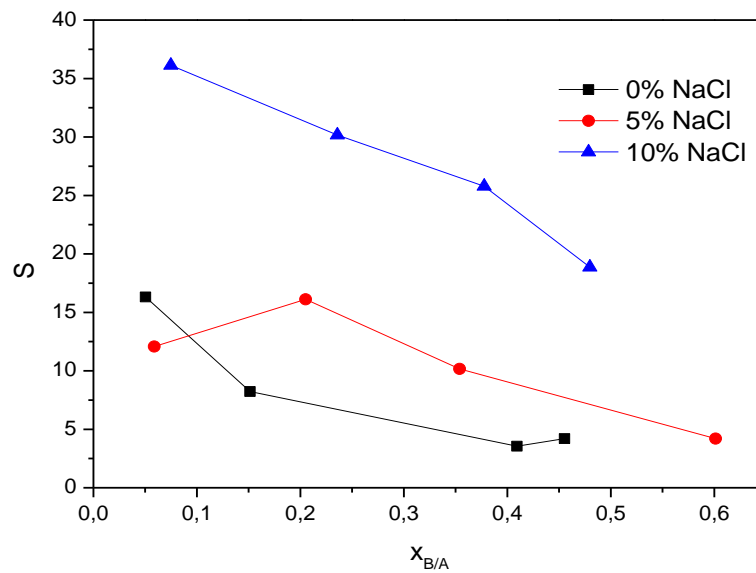


Figure V. 4_ Facteur de séparation (S) en fonction de la fraction massique d'acide formique dans la phase raffinat ($x_{B/A}$)

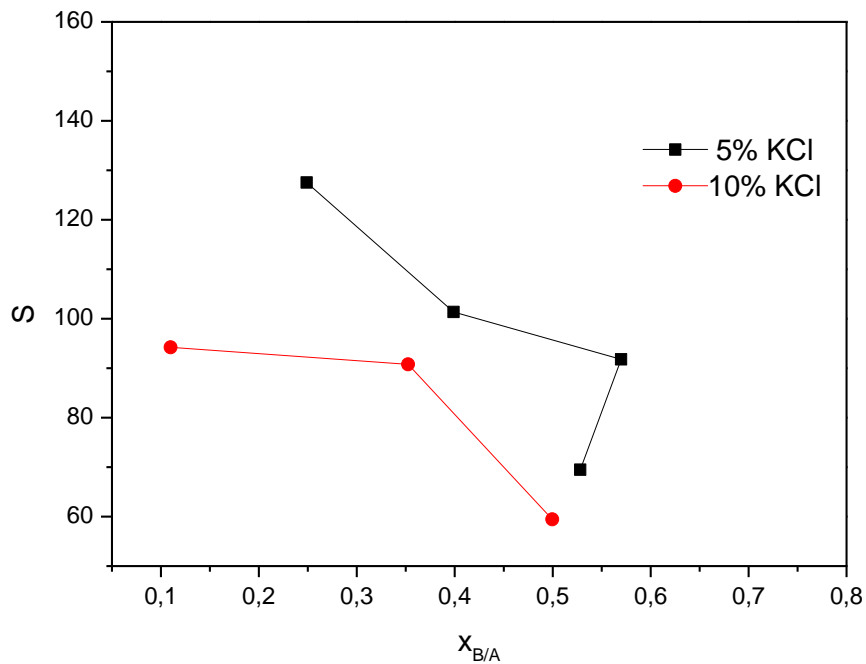


Figure V.5_ Facteur de séparation (S) en fonction de la fraction massique d'acide formique dans la phase raffinat ($x_{B/A}$)

V.4 Fiabilité des données expérimentales

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. [71-72]

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

Corrélation d'Othmer-Tobias :

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

Corrélation de Hand :

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

Les figures suivantes représentent les courbes de fiabilité de corrélation d'Othmer-Tobias et Hand respectivement :

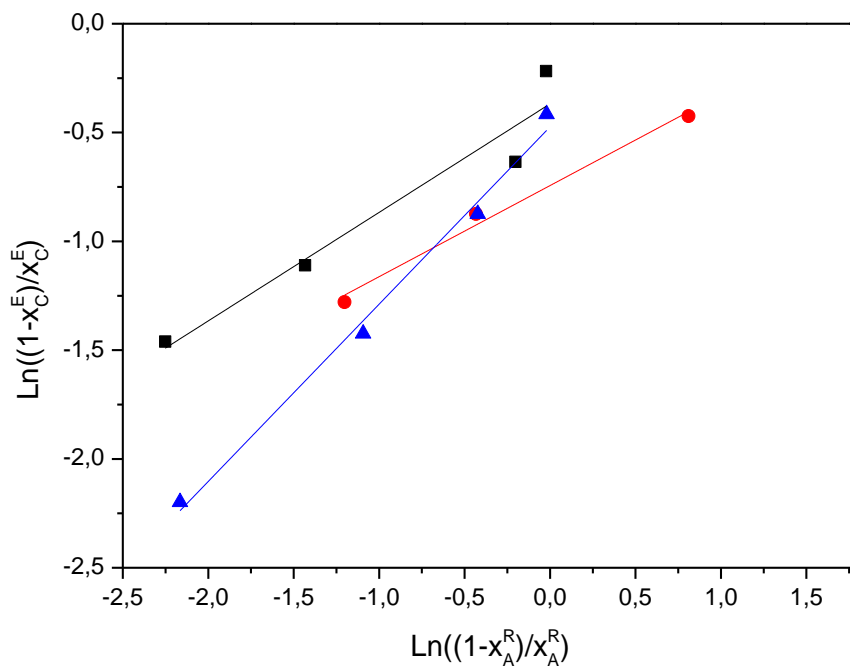


Figure V.6-a _ Corrélation d'Othmer-Tobias- NaCl

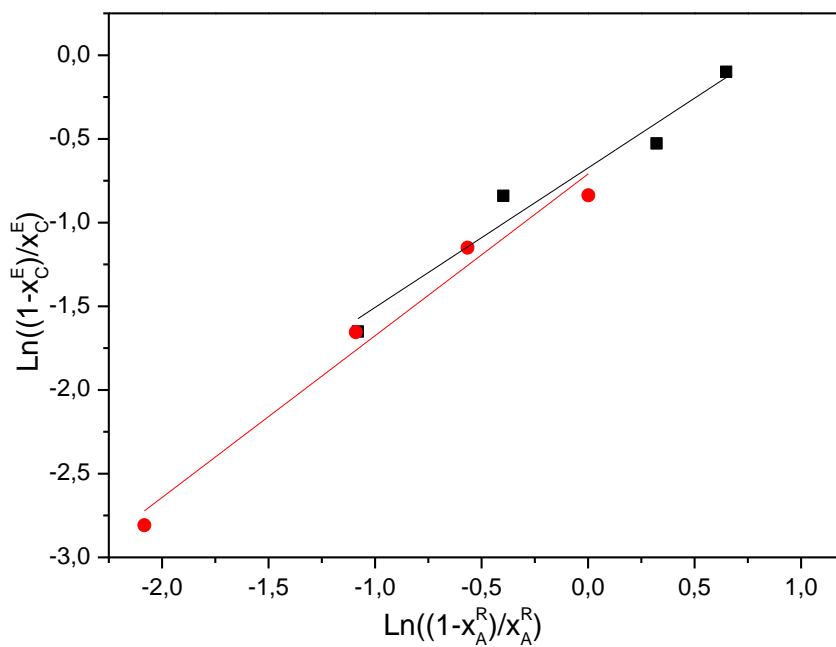


Figure V.6-b _ Corrélation d'Othmer-Tobias- KCl

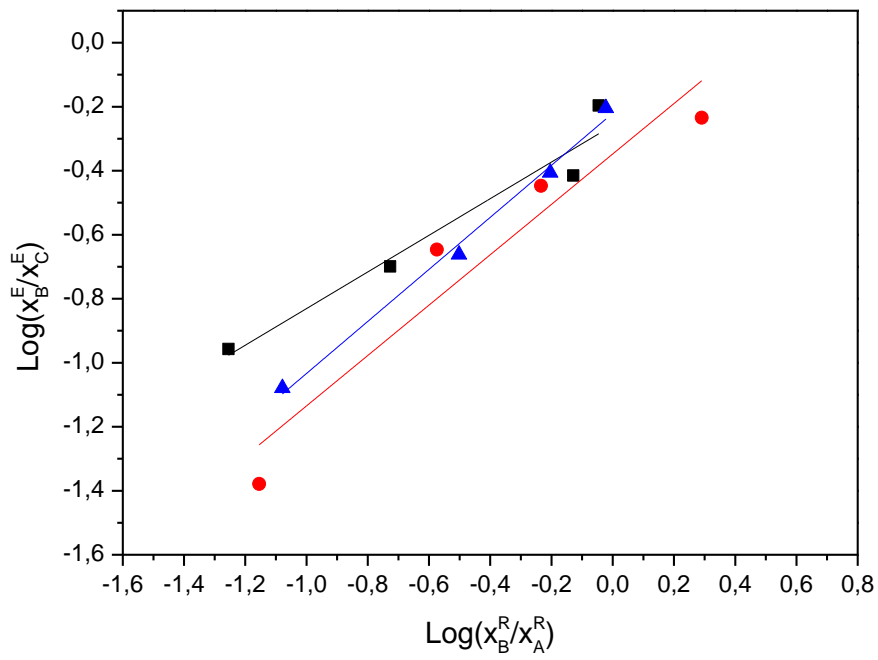


Figure V.7-a _ Corrélations de Hand- NaCl

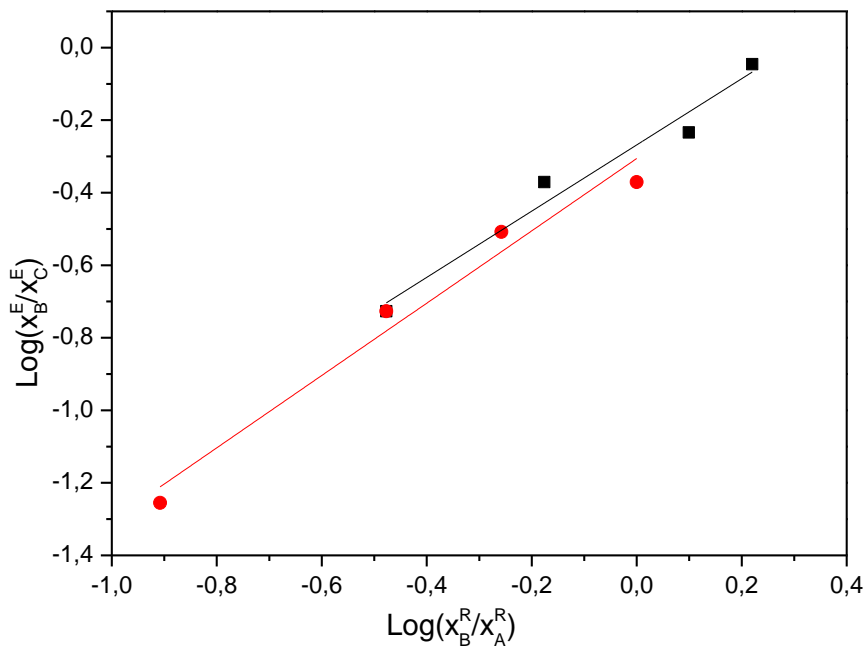


Figure V.8-b _ Corrélations de Hand- KCl

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 V.5**). Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 implique un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau V.5 : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.

Sel	Corrélation d'Othmer-Tobias			Corrélation de Hand		
	M	N	R^2	M'	N'	R^2
0% NaCl	0,49882	-0,36798	0,90635	0,57243	-0,25827	0,92874
5% NaCl	0,41863	-0,74363	0,97781	0,78721	-0,34755	0,88101
10% NaCl	0,81479	-0,47379	0,98841	0,81318	-0,22028	0,9895
5% KCl	0,83332	-0,6734	0,94254	0,91292	-0,26827	0,95429
10% KCl	0,96627	-0,70958	0,96852	0,99711	-0,30574	0,95994

CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide de système (Eau-Acide Formique -MIBK) en absence et présence du sel chlorure de sodium et chlorure potassium sur l'équilibre de chaque système.

L'effet «Salting-out» est présente dans le cas des deux sels NaCl et KCl, mais l'effet de sel KCl est meilleur par apport au sel NaCl.

La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

CHAPITRE :
CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

La connaissance des données physico-chimiques est un élément essentiel en génie des procédés, notamment celle des équilibres entre phases, phénomènes importants pour la conception et la simulation de beaucoup de procédés de séparation comme la distillation et l'extraction liquide-liquide.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide de système (eau - acide formique - MIBK), en absence et présence des sels tels que de chlorure de sodium et de potassium.

Des modifications de la solubilité de l'acide formique et MIBK dans l'eau consécutives à l'addition d'un sel à la solution ont été observées, ce phénomène est nommé « salting-out » lors d'une diminution de solubilité ou « salting in » lors d'une augmentation de solubilité, l'étude physico-chimique de ce phénomène a permis de recueillir quelques renseignements sur les interactions entre ions et molécules neutres et sur la structure de l'eau en tant que solvant de solutions électrolytiques et ce dans le cadre du « salting out ».

Nous avons constaté que l'addition du sel a bien favorisé l'extraction du soluté de la phase aqueuse vers l'autre phase organique ce qu'on peut l'expliquer qualitativement par la théorie d'hydratation: "les espèces ioniques du sel ont provoqué l'insuffisance des molécules d'eau autour des molécules organiques ce qui encourage la migration du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique".

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet «Salting-out» dans le cas des deux sels NaCl et KCl. Dans ce cas, l'effet du KCl est plus prononcé que celui du NaCl parce que le rayon ionique de KCl supérieur que NaCl, dont les effets sont de l'ordre suivant: $KCl > NaCl$

Finalement, les données d'équilibre de tie-line pour le système ternaire Eau - Acide formique -MIBK satisfaisants sont corrélées par les deux méthodes Othmer-Tobias et Hand. Les deux corrélations donnent des coefficients de corrélation proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

- [1] B.GUEZZEN, « LES LIQUIDES IONIQUES & LE D2EHPA/TBP DANS L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE DE Zn(II), Cd(II) & Hg(II) », Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, (2014).
- [2] H. GHANADZADEH Gilani, Syrous Noury, and Shain Asan, « Phase equilibrium data for aqueous solutions of formic acid with 2-ethyl-1-hexanol at $T=$ (298.2, 308.2, 318.2, and 328.2) K », *Korean J. Chem. Eng.*, 30(6), (2013), 1289-1294.
- [3] M. GUESS, A.Danner, R.P, and Nagvekar, M, « Thermodynamic Analysis of Vapor-Liquid Equilibria: Recommended models and a Standard Data Base », design institute for Physical property data, American Institute of Chemical Engineers, (1991).
- [4] A. MERZOUGUI, « Expérimentation, simulation et optimisation des équilibres de phases », Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (20xx).
- [5] Ranjan Kumar Sahoo, Tamal Banerjee, Syed Akhlaq Ahmad, A. Khanna, « Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations », *Fluid Phase Equilibria*, 239 (2006), 107–119.
- [6] S. AZZOUG, O. Arous, H. Kerdjoudj. *J. Soc. Alger. Chim.*, 20 (2), 73-82, (2010).
- [7] M. LONCIN, *Opérations unitaires du Génie Chimique*, Dunod, Paris, (1961).
- [8] Lo, T.C, Baird M.H.I, and Hanson, C, *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, New York, NY USA, (1983).
- [9] A. MERZOUGUI, «Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane +Toluène+Aniline», Mémoire de Magister, Université Mohamed Khider – Biskra.
- [10] Robert E Treybal, *Mass-Transfer Operations*, 3rd Edition, *McGraw –Hill*, (1981)
- [11] Warren L. Mc Cabe, Julian C. Smith, Peter Harriott «Unit Operations of Chemical Engineering », *McGraw- Hill, Inc*, Fifth Edition, (1993).
- [12] René Rhode; «Extraction liquide-liquide», *Cours*, Lycée Pradeau La Sède Tarbes, (1998).
- [13] Claude Poitrenand, *Technique de l'ingénieur*, Extraction liquide-liquide, P. 1425-1-1426 13,10, (1987).

- [14] G. M. RITCEY and A. W. Ashbook ;« Solvant Extraction Principales and Applications to Process Metallurgy », Part1, (1984).
- [15] J. P. WAUQUIER, « le raffinage de pétrole : procédés de séparation », tome 2, Ed. Technip, (1998), 65-67.
- [16] CUSACK RW. Solve Waste Water Problems with Liquid/Liquid Extraction, Chem Eng Prog (1996), April: 56-63.
- [17] N.LABED, «Expérimentation et modélisation des équilibres entre les phases liquides (Application de l'équation NRTL) », Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2018).
- [18] Z. NECIR, R. Baba arbi, « Etude expérimental d'équilibre liquide liqu», ide d'un système chimique », Mémoire de Master, Universite Kasdi Merbah-Ouargla, (2018).
- [19] Mr El HABIRI SID Ahmed, « Extraction liquide -liquide de Samarium (III) par le D2EHPA, TBP, TOP, D2EHPA/TBP & D2EHPA/TOP et du Cuivre(II) par le D2EHPA », Mémoire de Master, Université de Tlemcen-Alger, (2014), (2018).
- [20] J. A. ADAM, E. Booth and, J. D. H. Strickland, Anal. Chem, Acta, 6, 462 (1952).
- [21] Y. Marcus ET A. S. Kertes; «Ion Echange and Solvent Extraction of Metals Complexes, Willey Inter Science, New York (1969).
- [22] A. E. CHETTIR, « Effet de la force ionique sur l'extraction liquide- liquide du nickel par D2EHPA », Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, (2015).
- [23] A. AIDI «Etude Thermodynamique de L'extraction des Métaux de Transition par la Salicylidéneaniline », Thèse de Doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra, (2018).
- [24] TREYBAL RE, Liquide Extraction. 2nd Ed, New York: Mc Graw-Hill, (1963).
- [25] Azeddine Bouraqadi Idrissi, « Extraction Par Solvant : Étude Et Modelisation Du Systeme Tributylphosphate – Acides Monocarboxyliques », Thèse De Doctorat, Le Titre De Docteur De L'institut National Polytechnique De Toulouse, (2006).
- [26] CUSACK RW, GLATZ DJ, « Apply liquid-liquid Extraction to today's Problems », Chem Eng (1996), July: 94-103.

- [27] « Chapitre 9 Extraction liquide-liquide:Introduction et diagramme d'équilibre PDF », [En ligne] disponible sur le site : « <http://www.grandjean-bpa.com/distil/dist-chap9.pdf> », 22/03/2020, 15 :40.
- [28] « Extraction Liquide/Liquide colonnes Clean Elut », [En ligne] disponible sur le site : « <https://www.interchim.fr/cat/A60-A61-Extraction-Liquide.pdf> », 22/03/2020, 16 :45.
- [29] Emuri Abe, Stanilas Grassin Delyle, Jean Claude Alvarez, « Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés », Ann Toxicol Anal, 22(2), (2010), 51-59.
- [30] Ch. Derouiche, Kh. Hebbel, « Etude Experimental L'équilibre Thermodynamique Des Systemes Ternaires Eau-Alcool-Solvant », Mémoire De Master, Universite Echahid Hamma Lakdhar-El-Oeud, (2019).
- [31] J.P Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés, J1073.
- [32] J Vidal, Thermodynamique : Méthodes Appliquées au raffinage et au génie chimique, Tome 2, Ed. Technip, Paris, (1974).
- [33] PERRY RH, GREEN D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill, (1984).
- [34] 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).
- [35] J.L.Humphrey, G.E Keller, Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement, Ed. Dunod, P 105-108 ,112-114, (2001).
- [36] J.P.Wauquier, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, (1998).
- [37] RAYNIE DE. Extraction. Encyclopedia of Separation Science, Academic Press (a Hartcourt Science and Technology Company), vol 1, P 118-128, (2000).
- [38] ALDERS (L). Liquid Liquid Extraction. Elsevier Pub. Co, (1955).
- [39] Coulson, J.M.; Richardson, J.F., Chemical Engineering Particle Technology & Separation Processes, Volume 2, 4th edition, Butterworth Heinemann, Oxford, (1991).

- [40] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3^e édition, DUNOD, Paris, (2001, 2005, 2009).
- [41] D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge : définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression. Thèse Doctorat, Université de Nantes, (2004).
- [42] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + cyclohexanone) at several temperatures. J. Chem. Thermodynamics, 37, P 1288-1293, (2005).
- [43] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at T = 298.2 K. J. Chem. Thermodynamics, 49, P 39-45, (2012).
- [44] S. Ghizellaoui, Etude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique «liquide-liquide». Thèse Doctorat, Université de Constantine, (2012).
- [45] Pierre. Wuithier, Raffinage et Génie Chimique, Tome 1, Deuxième Edition Technique, Paris. France, (1972).
- [46] J.P.MOULIN, Génie des Procédés Génie Chimique, Opérations Unitaires Idéales, Extraction liquide-liquide, Distillation, Tome 2, Ecole centrale, Paris, (2004-2005).
- [47] Isamu Nagata, Karzuhiko Tamura, and Hideo Kataoka. Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for the Acetonitrile + 1 Propanol + Cyclohexane + Heptane System at 298,15 K Journal Chemical Engineering Data, 41, P 1346-1349, (1996).
- [48] J.P.Wauquier, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, (1998).
- [49] Jacques Schwartzenruber, Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, MAC. Couverture géographique, France, (26 juillet 2010).
- [50] Pierre Wuithier, Raffinage et Génie Chimique, Tome II. Edition TECHNIP, Paris, (1972).
- [51] J.P.WAUQUIER, Le raffinage du pétrole, procédé de séparation, Edition Technip, Paris, (1998).

- [52] Grover .P.K, Ryall. R.L, « Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences », *Chemical Reviews*, Vol. 105, No. 1., (2005).
- [53] Santos Fania S., d'Avila Saul G., Aznar Martin, « salt effect on liquid-liquid equilibrium of water + 1-butanol + acetone: experimental determination and thermodynamic modeling », *science direct, fluid phase equilibria*, 187-188, 265-274, (2010).
- [54] Hasseine A, Meniai A H, Korichi M, salting out effect of single salt NaCl and KCl on the LLE of the system (Water + acetone + toluene), (Water + cyclohexane + 2-propanol) and (Water + xylene + methanol), *science direct, Desalination* 242 (2009), 264-276.
- [55] Hasseine. A, Kabouche. A, Meniai. A.-H, M. Korichi. M, « Salting effect of NaCl and KCl on the liquid–liquid equilibria of water + ethyl acetate + ethanol system and interaction parameters estimation using the genetic algorithm », *Desalination and Water Treatment* 29 (2011)47–55.
- [56] Albright, P.S., Williams, J.W., *Trans.Faraday Soc.*, 33, p247, (1937).
- [57] Setschenow .J.Z, *Anorg. Allg. Chem.*, cf. ref 13. 158,25, (1926).
- [58] Debye .P, McAulay, *J. Phys. Z.*, 26, 22, (1925).
- [59] Buter .J.A.V, *J. Phys. Chem*, 33, 1015, (1929).
- [60] Tamman .G.Z, *Anorg. Allg. Chem.*, cf. ref 13, 158, 25, (1926).
- [61] Boukhalfa .N, « Validation d'un modele thermodynamique pour les electrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvant », thèse de Doctorat, Université Mentouri De Constantine, (2006).
- [62] Hribar .B, Southall .N.T, Vlachy .V and Dill .K.A, « How Ions Affect the Structure of Water », *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 12302.
- [63] Lee .S.H and Rasaiah .J.C, « Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility», *J. Phys. Chem.* , 100 (1996) 1420.
- [64] Govindarajan .M, Sabarathinam .P.L, « Salt effect on liquid-liquid equilibrium of the methyl isobutyl ketone-acetic acid-water system at 35°C », *Fluid Phase Equilibria* 108 (1995) 269-292.

- [65] Meissner, H.P., Stokes, C.A., Hunter, C.M. and Morrow, G.H., *Ind. Chem.* 36, 317, (1944).
- [66] Laiadi. D, Hasseine. A, Merzougui. A, Ababsa. A, « Salting-out effect of single salts Na_2SO_4 and NaNO_3 on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + Cyclohexane + ethanol or 2-propanol) and (water + xylene + methanol) », *Courrier du Savoir* – N°26, p473-480, (2018).
- [67] ROSE AH, *Economic Microbiology: Primary Products of Metabolism*, Vol 2, Academic Press, Inc. (1978) London/New York.
- [68] Acide formique, Fiche toxicologique synthétique, N° 149, Edition (2011).
- [69] Wisniewski.M, Pierzchalska.M. Recovery of Carboxylic Acids C1–C3 with Organophosphine Oxide Solvating Extractants, *J Chem Technol Biotechnol* 80:1425-1430, (2005).
- [70] 4-Méthylpentan-2-one, Fiche toxicologique synthétique N° 56, Edition (2006).
- [71] D.F. Othmer , P.E Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, 34 , 690-693,(1942).
- [72] D.B. Hand, *J. Phy. Chem.*, 34, 1961-2000, (1930).

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو توضيح و فهم تأثير إضافة الأملاح كلوريد الصوديوم (NaCl) و كلوريد البوتاسيوم (KCl) على عملية الاستخراج السائل- السائل لحمض الفورميك.

لوحظت تغيرات في قابلية ذوبان حمض الف - فورميك و ميثيل ايزو بيتيل كيتون بعد إضافة الملح إلى المحلول تسمى هذه الظاهرة أثناء انخفاض قابلية الذوبان « salting-out » أثناء زيادة قابلية الذوبان « salting in ».

تمت دراسة بيانات توازن السائل- السائل للنظام المؤقت (ماء - حمض الفورميك - ميثيل ايزو بيتيل كيتون) عند درجة حرارة ثابتة 20 ± 1 درجة مئوية و تحت ضغط الجوي , لمعرفة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طريقة أوتمار -توبياس و طريقة هاند لإثبات صحة هذه النتائج و من أجل تقييم كفاءة المذيب العضوي , قمنا بتحديد المعلمات مثل عامل الفصل و معامل التوزيع.

الكلمات المفتاحية: توازن السائل- السائل ، تأثير الأملاح ، الأحماض الكربوكسيلية ، النظام الثلاثي.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de ce travail consiste à expliciter et comprendre l'effet de l'addition des sels chlorure de sodium (**NaCl**) et chlorure potassium (**KCl**) sur le processus d'extraction liquide-liquide d'acide formique.

Des modifications de la solubilité de l'acide formique et MIBK dans l'eau consécutives à l'addition d'un sel à la solution ont été observées, ce phénomène est nommé « salting-out » lors d'une diminution de solubilité ou « salting in » lors d'une augmentation de solubilité.

Les données d'équilibre liquide-liquide pour le système ternaires (**EAU – ACIDE FORMIQUE – MIBK**) est étudié à température constante $20\pm 1^\circ\text{C}$ et pression atmosphérique. La fiabilité des données d'équilibre (conodale) a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Afin d'évaluer l'efficacité du solvant organique, nous avons déterminé les paramètres telle que, le facteur de séparation, coefficient de distribution.

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, effet de sel, acide carboxylique, système ternaire.

ABSTRACT

The main objective of this work is to elucidate and understand the effect of the addition of salts Sodium chloride (**NaCl**) and Potassium chloride (**KCl**) on the liquid-liquid extraction process of formic acid.

Change were observed in the solubility of formic acide and MIBK after adding salt to the solution. This phenomenon is called during the decrease of the solubility « salting-out » during the increase of solubility « salting in ».

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data of the ternary systems (WATER - FORMIC ACID-MIBK) Were is studied at constant temperature $20 \pm 1^\circ\text{C}$ and ambient pressure. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer-Tobias and Hand correlations. In order to assess the efficiency of the organic solvent, we defined parameters such as, separation factor, distribution coefficient.

Keywords : Liquid-liquid equilibrium, Salt effect, carboxylic acid, ternary systems.