

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



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

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en : Chimie Industrielle
Option : Génie Chimique

**Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet
du sel sur l'équilibre liquide-liquide
des systèmes ternaires
(Eau + Acide Acétique + Solvant)**

Présentée par :
AIDA OUI Ahleme épouse LOUDJANI

Soutenue publiquement le 11/10/2018

Devant le jury composé de :

| | | | |
|-------------------------|-----|--------------------|-----------------------|
| Mr. KORICHI Mourad | Pr | Président | Université de Ouargla |
| Mr. HASSEINE Abdelmalek | Pr | Directeur de thèse | Université de Biskra |
| Mr. MADANI Hakim | MCA | Examineur | Université de Batna |
| Mr. MERZOUGUI Abdelkrim | MCA | Examineur | Université de Biskra |

Dédicace

A mes chers **PAPA** et **MAMAN**

*Je vous dédie cette thèse qui concrétise votre rêve le plus cher grâce à vous je
deviens Docteur.*

A mon cher **Mari ABDELLATIF**

*Tu m'as toujours soutenu, compris et réconforté tu es et tu resteras toujours
ma source d'inspiration.*

A mon rayon de soleil qui éclaire ma vie

FARAH et **ABDERRAHMENE**

*J'espère que ma thèse sera pour vous une source de fierté, que Dieu vous garde et
protège.*

A toutes mes **Sœurs** et **Frères**

*Et tous les membres de ma famille surtout **Raphan***

*et le petit ange **Nuh Jugurtha**.*

Et à tous ceux que ma réussite leur tient à cœur.

Remerciements

Au Nom D'Allah, Le Clément, Le Miséricordieux, Le tout puissant pour la santé, la patience et la force de mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à remercier vivement Monsieur HASSEINE Abdelmalek professeur à l'Université de Biskra pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant la direction scientifique de mes travaux. Je lui suis reconnaissante de m'avoir fait bénéficier tout au long de ce travail de sa grande compétence, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse restera pour moi un exemple.

Je suis très honorée que Messieurs KORICHI Mourad professeur à l'Université de Ouargla, MADANI Hakim Maître de conférence à l'Université de Batna, MERZOUGUI Abdelkrim et NEDJAR Zohir Maîtres de conférence à l'université de Biskra d'avoir accepté d'être membres de jury. Merci pour les remarques, suggestions et critiques qui m'ont permis d'améliorer le contenu tout en me donnant de nouvelles voies de recherche pour l'avenir.

Mes sincères remerciements et ma gratitude vont aussi à Monsieur DEBABECHE Mahmoud professeur à l'Université de Biskra pour avoir accepté de juger ce travail et d'en présider le jury de soutenance. Que vous soyez assuré de mon entière reconnaissance.

Que tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Résumé

Etude expérimentale et modélisation de l'effet du sel sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau+Acide Acétique+Solvant)

Le travail présent concerne dans un premier temps l'étude de l'effet du solvant sur l'extraction de l'acide acétique à partir des milieux aqueux et pour le deuxième parti l'influence du sel sur les équilibres liquide-liquide. Les solvants utilisés sont le 1-octanol, l'acétate d'éthyle et le dichlorométhane et les sels sont le chlorure de sodium et le sulfate de sodium.

Les résultats obtenus en comparant les solvants utilisés (1-octanol, acétate d'éthyle et DCM) montrent que l'effet du solvant augmente avec sa polarité et c'est le cas pour le 1-octanol.

L'effet de NaCl et Na₂SO₄ sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes à une température ambiante de 20°C et une pression atmosphérique, est étudié expérimentalement dans ce travail. Les fractions massiques des sels dans le mélange global sont 5%, 10% et 20%. Il a été remarqué que l'équilibre entre phases est modifié en faveur de la phase extrait et le « *Salting-out* » dans le cas du Na₂SO₄ est le plus important que celui du NaCl. A partir des résultats expérimentaux, on peut conclure que lorsqu'on augmente le pourcentage du sel dans la solution aqueuse, l'équilibre entre phases est modifié en faveur de la phase extraite.

La fiabilité des données expérimentales obtenues a été vérifiée avec succès par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Les résultats expérimentaux ont été également exploités pour calculer des nouveaux paramètres d'interaction solvant-solvant et solvant-sel pour le modèle ELECNRTL en utilisant Aspen plus et ce modèle donne des meilleurs prédictions.

Mots clés: Equilibre liquide-liquide, Acide Acétique, l'effet du sel, salting-out, ELECNRTL model.

Abstract

Experimental and modeling study of the salting effect on the liquid liquid equilibrium of ternary systems (Water+ Acetic Acid+ Solvent)

The present work concerns firstly the study of the effect of the solvent on the extraction of acetic acid from aqueous solutions and for the second part the influence of salt on the liquid-liquid equilibrium. The solvents used are 1-octanol, ethyl acetate and dichloromethane and the salts are sodium chloride and sodium sulfate.

The results obtained by comparing the extractive capacity of used solvents (1-octanol, ethyl acetate and DCM) show that the effect of the solvent increases with its polarity and this is the case for 1-octanol.

The effect of NaCl and Na₂SO₄ on the liquid-liquid equilibrium of systems at an ambient temperature of 20 ° C and atmospheric pressure is studied experimentally in this work. The mass fractions of the salts in the overall mixture are 5%, 10% and 20%. It is noted that the equilibrium between phases is modified in favor of the extracted phase and the "*Salting-out*" in the case of Na₂SO₄ is the most important that of NaCl. From the experimental results, it can be concluded that when increasing the percentage of salt in the aqueous solution, the equilibrium between phases is modified in favor of the extracted phase.

The reliability of the experimental data obtained has been verified successfully by the application of the correlations of Othmer-Tobias and Hand. The experimental results were also used to calculate new solvent - solvent and solvent - salt interaction parameters for the ELECNRTL model using Aspen plus and this model gives better predictions.

Key-words: Liquid-Liquid Equilibrium, Acetic Acid, salting effect, salting-out, ELECNRTL model.

دراسة تجريبية و نموذجية لتأثير الملح على توازن سائل-الثلاثية

(+ مذيبي)

| يتعلق هذا | تأثير المذيب | الأسيتيك |
|--------------------------------------|-------------------------|--|
| 1- أسيتات الإيثيل وكبريتات الصوديوم. | تأثير ميثان | - . المذيبات ه هي كلوريد الصوديوم |
| أظهرت إيثيل | عليها تأثير المذيب يزيد | المذيبات (1- أسيتات إيثيل) ازداد قطبيته وهذا هو 1- |

تمت دراسة تأثير كلوريد الصوديوم و سولفات الصوديوم على التوازن سائل- 20°C ولوحظ انه يتم إزاحة التوازن لصالح . و التملح التدريجي في حالة سولفات الصوديوم يكون احسن منه كلوريد الصوديوم. من النتائج التجريبية، يمكن أن نستخلص أن زيادة نسبة الملح في المحلول المائي تؤدي إلى انزياح التوازن باتجاه المحلول المستخر .

موثوقية البيانات التجريبية عليها تطبيق نظريات -توبياس هاند . التجريبية الجديدة بين (مذيب-مذيب) (مذيب-) يعطي .

كلمات مفتاحية: - ، تأثير الملح، salting-out ، .ELECNRTL

SOMMAIRE

| | |
|---------------------------|-------------|
| <i>Remerciements</i> | |
| <i>Résumé</i> | <i>i</i> |
| <i>Abstract</i> | <i>ii</i> |
| | <i>iii</i> |
| <i>Sommaire</i> | <i>iv</i> |
| <i>Nomenclature</i> | <i>vii</i> |
| <i>Liste des figures</i> | <i>xii</i> |
| <i>Liste des tableaux</i> | <i>xvii</i> |

| | |
|------------------------------------|----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
|------------------------------------|----------|

CHAPITRE I EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

| | |
|--|----|
| I.1. Introduction..... | 6 |
| I.2. La règle des phases | 7 |
| I.3. Description des équilibres | 8 |
| I.3.1. Conditions d'équilibre..... | 8 |
| I.3.2. Activité et coefficient d'activité | 9 |
| I.4. Thermodynamiques des systèmes électrolytiques..... | 10 |
| I.5. Types des équilibres liquide-liquide | 11 |
| I.5.1. Equilibre liquide-liquide binaire..... | 11 |
| I.5.2. Equilibre liquide-liquide ternaire..... | 12 |
| I.5.3. Equilibre liquide-liquide pseudo-ternaire..... | 12 |
| I.6. Représentation graphique des ELL en mélanges ternaires..... | 12 |
| I.7. Techniques expérimentales de mesure des équilibres liquide-liquide..... | 14 |
| I.7.1. Construction de la courbe de solubilité..... | 14 |
| I.7.2. Construction des droites d'équilibre (conodales)..... | 15 |

CHAPITRE II PROCESSUS D'EXTRACTION PAR SOLVANT

| | |
|---|----|
| II.1. Introduction..... | 18 |
| II.2. Présentation d'extraction liquide-liquide..... | 19 |
| II.3. Mécanisme d'extraction liquide-liquide..... | 19 |
| II.4. Paramètres de suivi de l'extraction liquide-liquide..... | 20 |
| II.4.1. Coefficient de distribution..... | 20 |
| II.4.2. Sélectivité..... | 21 |
| II.4.3. Facteur de Séparation..... | 21 |
| II.5. Critères du choix du solvant..... | 22 |
| II.6. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide..... | 23 |

CHAPITRE III
ASPECTS GENERALS SUR L'EFFET DU SEL

| | |
|---|----|
| III.1. Introduction..... | 25 |
| III.2. Phénomène de solvatation des ions..... | 25 |
| III.2.1. L'eau comme solvant..... | 25 |
| III.2.2. Principe du phénomène..... | 26 |
| III.2.3. Structure solvatée d'un électrolyte..... | 26 |
| III.3. L'effet du sel sur les équilibres thermodynamiques..... | 27 |
| III.4. Caractérisation mathématique de l'effet du sel..... | 28 |
| III.5. Mécanisme de l'effet du sel..... | 30 |
| III.5.1. Théorie d'hydratation..... | 30 |
| III.5.2. Théorie de dipôle d'eau..... | 31 |
| III.5.3. Théorie électrostatique..... | 32 |
| III.5.4. Théorie de la pression interne..... | 33 |
| III.5.5. Théorie basée sur les forces de Van Der Waals..... | 34 |
| III.6. Application de l'effet de sel..... | 35 |
| III.6.1. Fermentation extractive..... | 35 |
| III.6.2. Cristallisation extractive..... | 36 |
| III.6.3. Déshydratation des solvants..... | 36 |
| III.6.4. Purification de l'acide phosphorique..... | 37 |
| III.6.5. Purification des biomolécules..... | 37 |
| III.6.6. Dessalement de l'eau de mer..... | 37 |
| III.7. Méthodes de prédiction des données d'équilibre en présence du sel..... | 38 |
| III.7.1. Les modèles théoriques..... | 38 |
| III.7.1.1. Primitif..... | 39 |
| a) Modèle Debye-Hückel..... | 39 |
| b) Modèle MSA..... | 41 |
| III.7.1.2. Non primitif..... | 42 |
| III.7.2. Les modèles empiriques et semi-empiriques..... | 42 |
| III.7.2.1. Modèle de Guggenheim (1955)..... | 42 |
| III.7.2.2. Modèle de Pitzer (1973)..... | 42 |
| III.7.2.3. Modèles de composition locale..... | 43 |
| a) Modèle NRTL-électrolyte..... | 44 |
| b) Modèle UNIQUAC-électrolyte..... | 44 |

CHAPITRE IV
MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

| | |
|-------------------------------|----|
| IV.1. Introduction..... | 47 |
| IV.2. Appareillages..... | 48 |
| IV.3. Produits chimiques..... | 48 |
| IV.3.1. Diluant..... | 48 |

| | |
|--|----|
| IV.3.2. Soluté..... | 48 |
| IV.3.3. Solvants | 49 |
| IV.3.4. Sels..... | 50 |
| IV.4. Techniques expérimentales..... | 51 |
| IV.4.1. Construction de la courbe de solubilité (binodale) | 52 |
| IV.4.2. Construction des courbes d'étalonnage..... | 52 |
| IV.4.3. Construction des droites d'équilibre (tie-lines)..... | 53 |

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|--|-----|
| V.1. Introduction..... | 55 |
| V.2. Résultats expérimentaux..... | 56 |
| V.2.1. Données d'équilibre liquide-liquide..... | 56 |
| V.2.1.1. Système {eau + acide acétique + 1-octanol}..... | 56 |
| V.2.1.1.1. Système {eau + acide acétique + 1-octanol} sans sel..... | 56 |
| V.2.1.1.2. Système {eau + acide acétique + 1-octanol} avec sel..... | 59 |
| V.2.1.2. Système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle}..... | 65 |
| V.2.1.2.1. Système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} sans sel..... | 66 |
| V.2.1.2.2. Système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} avec sel..... | 68 |
| V.2.1.3. Système {eau + acide acétique + DCM}..... | 74 |
| V.2.1.3.1. Système {eau + acide acétique + DCM} sans sel..... | 75 |
| V.2.1.3.2. Système {eau + acide acétique + DCM} avec sel..... | 75 |
| V.2.2. Coefficient de distribution et facteur de séparation..... | 77 |
| V.2.2.1. Système {eau + acide acétique + solvant} sans sel..... | 77 |
| V.2.2.2. Système {eau + acide acétique + solvant} avec sel..... | 79 |
| V.2.3. Discussion des résultats obtenus..... | 85 |
| V.3. Traitement empirique des données expérimentales | 88 |
| V.4. Résultats théoriques | 92 |
| V.4.1. Système ternaire {eau + acide acétique + solvant}..... | 92 |
| V.4.2. Système quaternaire {eau + acide acétique + solvant + sel}..... | 93 |
| CONCLUSION GENERALE | 106 |
| Références bibliographiques | 109 |
| <i>Annexe I</i> | 117 |
| <i>Annexe II</i> | 119 |
| <i>Annexe III</i> | 124 |
| <i>Annexe IV</i> | 131 |
| Publications réalisées au cours de la thèse | 133 |

NOMENCLATURE

Lettres Latines :

| Symbole | Description |
|----------------|--|
| a | Activité. |
| a' | Distance minimale d'approche. |
| A | Diluant. |
| A_{ij} | Paramètre ajustable du modèle NRTL. |
| A^{DH} | Constante de Debye-Hückel dépend de T et c . |
| A_0, B_0 | Constante de corrélation de Hand |
| B | Soluté. |
| B^{DH} | Constante de Debye-Hückel dépend de T et D . |
| C | Solvant. |
| c | Nombre de constituants. |
| c | Concentration molaire. |
| D | Coefficient de distribution. |
| D | Constante diélectrique. |
| DH | Debye-hückel. |
| e | La charge de l'électron. |
| E | Phase extraite. |
| f | Fugacité. |
| F | Energie libre. |
| F | Force de Coulomb. |
| g | Enthalpie libre molaire. |
| g_{ji} | L'énergie d'interaction entre les espèces i et j . |
| G | Enthalpie libre (énergie de Gibbs). |

| | |
|-----------|--|
| G^E | Energie libre d'excès |
| G_j^* | Fonction standard de Gibbs pour l'ion j |
| G^m | L'énergie libre de Gibbs du mélange |
| G^{id} | L'énergie libre de Gibbs à l'état idéal |
| g_{ij} | L'énergie d'interaction entre les constituant j et i |
| H | Enthalpie. |
| i | Constituant. |
| I | Force ionique. |
| K | Kelvin |
| k_s | Constante dépend du sel. |
| L_0 | Phase aqueuse initiale. |
| \ln | Logarithme népérien. |
| l | Distance entre deux ions |
| m | Masse. |
| M | Masse molaire. |
| n | Nombre de mole |
| n_D | Indice de réfraction |
| N | Nombre de constituant. |
| N_{av} | Nombre d'Avogadro. |
| N_i | Nombre de moles d'ion. |
| N_p | Nombre de phase à l'équilibre. |
| N_s | Nombre de moles de solvant. |
| N_{sel} | Nombre de moles en sel. |
| N_t | Nombre de tie-lines. |
| OF | Fonction objective |
| P | Pression. |

| | |
|----------------------|---|
| q_i | Paramètre de taille du corps pur correspondant à la surface. |
| r | Rayon ionique. |
| r | Distance séparant les deux ions de centre à centre. |
| r_e | Rayon de la sphère d'eau. |
| r_i | Paramètre de taille du corps pur correspondant au volume. |
| R | Phase raffinat. |
| R | Constante universelle des gaz parfaits. |
| R^2 | Coefficient de régression |
| RMSE | Root mean square error. |
| S | Entropie. |
| S | Selectivité |
| S_0 | Phase solvant pur. |
| T | Température. |
| u_{ji} et u_{ii} | Energies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle. |
| U | Energie interne. |
| U | L'énergie potentielle du système biparticulaire. |
| € | Nombre de degré de liberté du système. |
| V | Volume. |
| w_i | Fraction massique du constituant (i). |
| x_i | Fraction molaire du constituant (i). |
| x_{sAqu} | Concentration du sel dans la phase aqueuse |
| X | Concentration du soluté dans la phase sans solvant |
| y_i | Titre en soluté dans la phase extrait |
| Z^\pm | Nombre de charges porté par chaque ion. |

Lettres Grecques :

| Symbole | Description |
|-------------------|---|
| r_{ji} | Une constante caractérisant la répartition non aléatoire de la molécule j autour de la molécule i |
| | Facteur de séparation |
| ν | Le constant diélectrique du milieu. |
| w | Nombre de phases. |
| | Coefficient d'activité. |
| x_{\pm} | Coefficient d'activité moyen. |
| μ | Potentiel chimique. |
| $\tilde{\mu}_i^K$ | Potentiel chimique du constituant (<i>i</i>) dans la phase (<i>K</i>). |
| ϵ^{\pm} | Coefficients stœchiométriques. |
| \dagger_{ji} | Paramètre ajustable du modèle NRTL. |

Exposant :

| Symbole | Description |
|----------------|--------------------|
| ° | Etat sans sel. |
| - | Anion. |
| + | Cation. |
| <i>Aqu</i> | Phase aqueuse. |
| <i>Org</i> | Phase organique. |
| <i>id</i> | Idéal. |

Abréviations

| | |
|----------|---------------------------|
| cal | calcul |
| Exp | Expérimentale |
| ELECNRTL | Electrolyte NRTL |
| LLE | Liquid-Liquid Equilibrium |

| | |
|---------|---|
| NRTL | Non Random Two Liquids |
| RMSE | Root Mean Square Error |
| UNIQUAC | Universal Quasi Chemical |
| UNIFAC | UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient |

Indice :

| Symbole | Description |
|----------------|--------------------|
| <i>1</i> | Diluant. |
| <i>2</i> | Soluté. |
| <i>3</i> | Solvant. |
| <i>4</i> | Sel |
| <i>a</i> | Anion |
| <i>c</i> | Cation |
| <i>s</i> | Solvant. |

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

| | | |
|-------------------|--|-----------|
| Figure I-1 | Schéma représentatif de l'équilibre de phase. | 9 |
| Figure I-2 | Diagramme de phases de l'ELL binaire. | 11 |
| Figure I-3 | Triangles utilisés pour la représentation des données d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires. | 12 |
| Figure I-4 | Illustration d'un diagramme ternaire à température fixée pour les équilibres liquide-liquide : démixtion du point D. | 13 |
| Figure I-5 | Formes des diagrammes ternaires et influence de la température pour les équilibres liquide-liquide. | 14 |
| Figure I-6 | Détermination du diagramme de phases par la méthode de titrage. | 15 |
| Figure I-7 | Cellule thermostatée pour mesurer les équilibres "liquide-liquide". | 15 |
| Figure I-8 | Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible. | 16 |

Chapitre II

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Figure II-1 | Schéma du processus d'extraction liquide-liquide. | 19 |
| Figure II-2 | Courbe de distribution ou de partage. | 20 |

Chapitre III

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Figure III-1 | Structure de la molécule d'eau. | 26 |
| Figure III-2 | Phénomène de la solvatation d'un solide ionisé. | 27 |
| Figure III-3 | Représentation schématique de la théorie d'hydratation. | 31 |
| Figure III-4 | Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau. | 32 |
| Figure III-5 | Représentation schématique de la théorie électrostatique. | 33 |
| Figure III-6 | Représentation schématique de la théorie de la pression interne. | 34 |
| Figure III-7 | Représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals. | 35 |
| Figure III-8 | Processus de la cristallisation extractive d'un sel inorganique. | 38 |

Chapitre V

| | | |
|--------------------|--|-----------|
| Figure V-1 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} sans sel. | 57 |
| Figure V-2 | Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} à T= 293,15 K. | 58 |
| Figure V-3 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 5% NaCl. | 59 |
| Figure V-4 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 10% NaCl. | 60 |
| Figure V-5 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 20% NaCl. | 60 |
| Figure V-6 | Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + 1-Octanol+ NaCl} avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%. | 62 |
| Figure V-7 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 5% Na ₂ SO ₄ . | 63 |
| Figure V-8 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 10% Na ₂ SO ₄ . | 63 |
| Figure V-9 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 20% Na ₂ SO ₄ . | 64 |
| Figure V-10 | Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + 1-Octanol+ Na ₂ SO ₄ } avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20% | 65 |
| Figure V-11 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} sans sel. | 66 |
| Figure V-12 | Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} à T= 293,15 K. | 67 |
| Figure V-13 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 5% NaCl. | 68 |
| Figure V-14 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 10% NaCl. | 69 |
| Figure V-15 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 20% NaCl. | 69 |

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Figure V-16 | Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + Acétate d'éthyle + NaCl} avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%. | 71 |
| Figure V-17 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 5% Na ₂ SO ₄ . | 72 |
| Figure V-18 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 10% Na ₂ SO ₄ . | 72 |
| Figure V-19 | Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 20% Na ₂ SO ₄ . | 73 |
| Figure V-20 | Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + Acétate d'éthyle + Na ₂ SO ₄ } avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%. | 74 |
| Figure V-21 | Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) représentant la courbe de solubilité et les droites d'équilibre | 75 |
| Figure V-22 | Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + DCM + NaCl} avec 5%, 10% et 20% du sel. | 76 |
| Figure V-23 | Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane+ Na ₂ SO ₄ } à 5%, 10% et 20% du sel | 77 |
| Figure V-24 | Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + solvant} à T= 293,15 K. | 78 |
| Figure V-25 | Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + solvant} à T= 293,15 K | 79 |
| Figure V-26 | Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + 1-octanol} à T= 293,15 K. | 82 |
| Figure V-27 | Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + 1-octanol} à T= 293,15 K. | 82 |
| Figure V-28 | Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} à T= 293,15 K. | 83 |
| Figure V-29 | Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} à T= 293,15 K. | 83 |

| | | |
|--------------------|---|------------|
| Figure V-30 | Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + DCM} à T= 293,15 K. | 84 |
| Figure V-31 | Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + DCM} à T= 293,15 K. | 84 |
| Figure V-32 | Schéma représentatif d'une liaison hydrogène dans un acide carboxylique [87]. | 86 |
| Figure V-33 | Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel}. | 89 |
| Figure V-34 | Corrélation de Hand pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel}. | 89 |
| Figure V-35 | Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel}. | 90 |
| Figure V-36 | Corrélation de Hand pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel}. | 90 |
| Figure V-37 | Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + DCM (3) + sel}. | 91 |
| Figure V-38 | Corrélation de Hand pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + DCM (3) + sel}. | 91 |
| Figure V-39 | Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + 1-octanol + sel} à T=293,15 K. a) 5% NaCl, b) 10% NaCl, c) 20% NaCl. | 100 |
| Figure V-40 | Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + 1-octanol + sel} à T=293,15 K. a) 5% Na ₂ SO ₄ , b) 10% Na ₂ SO ₄ , c) 20% Na ₂ SO ₄ . | 101 |
| Figure V-41 | Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + sel} à T=293,15 K. a) 5% NaCl, b) 10% NaCl, c) 20% NaCl. | 102 |
| Figure V-42 | Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + sel} à T=293,15 K. a) 5% Na ₂ SO ₄ , | 103 |

b) 10% Na₂SO₄, c) 20% Na₂SO₄.

Figure V-43 Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + DCM + sel} à T=293,15 K. a) 5% NaCl, b) 10% NaCl, c) 20% NaCl. **104**

Figure V-44 Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + sel} à T=293,15 K. a) 5% Na₂SO₄, b) 10% Na₂SO₄, c) 20% Na₂SO₄. **105**

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| Tableau II-1 | Applications de l'extraction liquide-liquide. | 23 |
|---------------------|---|-----------|

Chapitre IV

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Tableau IV-1 | Caractéristiques physico-chimiques de l'acide acétique à 20°C. | 49 |
| Tableau IV-2 | Caractéristiques physico-chimiques de 1-octanol à 20°C. | 49 |
| Tableau IV-3 | Caractéristiques physico-chimiques d'acétate d'éthyle à 20°C. | 50 |
| Tableau IV-4 | Caractéristiques physico-chimiques de dichlorométhane à 20°C. | 50 |
| Tableau IV-5 | Caractéristiques physico-chimiques des sels. | 51 |

Chapitre V

| | | |
|--------------------|---|-----------|
| Tableau V-1 | Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} à T= 293,15 K. | 57 |
| Tableau V-2 | Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} à T= 293,15 K. | 58 |
| Tableau V-3 | Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec NaCl. | 61 |
| Tableau V-4 | Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec Na ₂ SO ₄ . | 64 |
| Tableau V-5 | Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} à T= 293,15 K. | 66 |
| Tableau V-6 | Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) du | 67 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| | système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} | |
| | à T= 293,15 K | |
| Tableau V-7 | Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec NaCl. | 70 |
| Tableau V-8 | Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec Na ₂ SO ₄ . | 73 |
| Tableau V-9 | Coefficients de distribution et facteurs de séparation du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (3)} à T= 293,15 K. | 78 |
| Tableau V-10 | L'effet du NaCl sur les coefficients de distribution et facteurs de séparation du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (3)} à T= 293,15 K. | 80 |
| Tableau V-11 | Les coefficients de distribution (D ₂ , D ₁) et facteurs de séparation (S) du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (3)} à T= 293,15 K. | 81 |
| Tableau V-12 | Classement des solvants selon leur polarité. | 85 |
| Tableau V-13 | Caractéristiques des ions. | 87 |
| Tableau V-14 | Coefficients des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes étudiés. | 88 |
| Tableau V-15 | Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes ternaires à T=293,15 K (modèle NRTL). | 93 |
| Tableau V-16 | Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel (4)} à T=293,15 K (modèle ELECNRTL). | 94 |
| Tableau V-17 | Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel (4)} à T=293,15 K (modèle ELECNRTL). | 95 |
| Tableau V-18 | Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + DCM (3) + sel (4)} à T=293,15 K (modèle ELECNRTL). | 96 |
| Tableau V-19 | Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les systèmes {eau (1) + acide acétique (2) + | 97 |

| | | |
|---------------------|---|-----------|
| | 1-octanol (3) + sel (4)} à T= 293,15 K. | |
| Tableau V-20 | Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les systèmes {eau (1) + acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel (4)} à T= 293,15 K. | 98 |
| Tableau V-21 | Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les systèmes {eau (1) + acide acétique (2) + DCM (3) + sel (4)} à T= 293,15 K. | 99 |

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

1. Introduction :

Les procédés de séparation (la distillation, l'extraction, l'absorption, la cristallisation, l'adsorption, les processus membranaires,... etc) ont une grande importance dans des divers secteurs industriels (chimiques, pharmaceutiques, pétrochimiques, raffinage,...). La séparation ou l'élimination des résidus organiques des flux de déchets rejetés par les industries a été importante du point de vue de la lutte contre la pollution et de la récupération des matériaux utiles. L'élimination des eaux usées contenant les acides organiques industriels les plus largement utilisés tels que l'acide acétique et l'acide propanoïque a été reconnue comme une dépense importante pour l'industrie et l'environnement.

Dans les industries chimiques, l'extraction liquide-liquide est un processus industriel qui joue un rôle important et rentable en tant que processus de séparation et qui dépend des propriétés physiques et chimiques du solvant pour effectuer la séparation des mélanges liquides complexes, comme la récupération et la concentration des éléments métalliques, la purification des produits de valeur et l'élimination des contaminants dans les effluents. Cette technique séparative utilise la différence de concentration entre deux courants différents ou des phases différentes pour effectuer la séparation.

Les solvants sélectifs (entraîneurs) ont pour tâche de modifier les coefficients de partage de manière à obtenir des facteurs de séparation et des sélectivités élevés pour les différents équilibres de phase, équilibre liquide-liquide (ELL). Comme le coût total de ces procédés de séparation est fortement influencé par la sélectivité du solvant, la recherche de nouveaux et meilleurs solvants est importante et a été une priorité pendant de nombreuses décennies. Les données d'équilibre liquide-liquide ternaires sont également importantes pour

une bonne compréhension du processus d'extraction par solvant ainsi que des conceptions expérimentales.

La recherche des moyens qui peut altérer la distribution du soluté entre les deux phases extrait et raffinat est l'une des préoccupations dans ce domaine. Parmi ces moyens pour changer cette distribution dans un chemin désirable est l'effet du sel « *Salting-effect* » qui fait l'objet de ce travail.

En effet, la présence d'un sel dissous dans un système liquide-liquide peut avoir une influence importante sur les compositions des phases en équilibre et peut causer une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit de molécules d'eau, privant l'hydratation des molécules organiques. Par conséquent, il peut s'agir d'une augmentation ou d'une diminution de la solubilité d'un non-électrolyte avec l'augmentation de la concentration de l'électrolyte ajouté, ces effets sont connus comme « *salting-in* » et « *salting-out* », respectivement.

2. Objectifs de ce travail :

Ce travail s'intéresse à déterminer les données d'équilibre de l'effet du solvant sur le système ternaire {eau + acide acétique + solvant} en s'appuyant sur un travail expérimental au laboratoire. Les solvants utilisés sont le 1-octanol (alcool) et l'acétate d'éthyle (ester) comme on a ajouté un système qui déjà fait pour faire une comparaison de l'effet du solvant (solvant chloré) avec les solvants utilisés.

Le deuxième objectif concerne l'étude de l'effet de l'addition d'un sel (électrolyte) à différentes concentrations (5%, 10% et 20%) aux systèmes ternaires pour améliorer l'extraction de l'acide acétique à partir des milieux aqueux, les deux sels utilisés sont le chlorure de sodium $NaCl$ et le sulfate de sodium Na_2SO_4 .

Et le troisième objectif s'appuie sur l'ajustement des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques (NRTL et ELECNRTL) envisagés pour la détermination du coefficient d'activité et donc accéder au calcul des compositions des phases à l'équilibre.

3. Plan de la thèse :

Le présent manuscrit sanctionnant ce travail est commencé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème abordé, tout en soulignant les objectifs visés.

- Le chapitre I et chapitre II seront consacrés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide (diagramme ternaire, isotherme de solubilité, courbe de distribution et courbe de sélectivité) et aussi le processus de l'extraction liquide-liquide et ses applications.
- Dans le chapitre III, nous mètrons l'accent sur les aspects théoriques et quantitatifs de l'effet du sel sur les équilibres des phases ainsi que les modèles thermodynamiques les plus utilisés, concernant les électrolytes.
- Le chapitre IV mentionnera les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre liquide-liquide pour différents systèmes étudiés.
- Le dernier chapitre regroupe les résultats expérimentaux et théoriques obtenus ainsi que leur discussion.

La conclusion générale récapitule tous les résultats auxquels cette étude a aboutis ainsi que des perspectives pouvant être envisagées pour développer le travail.

Chapitre I

EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE

I.1. Introduction

Les propriétés thermodynamiques et les équations jouent un rôle important dans les processus de séparation dans les industries chimiques. L'équilibre de phase présente un intérêt particulier pour le génie chimique, car les procédés de séparation tels que la distillation, l'extraction, la lixiviation, l'adsorption et l'absorption impliquent une mise en contact de phase [1].

La connaissance des équilibres liquide-liquide est essentielle pour la conception et l'évaluation des procédés d'extraction car ces données éliminent non seulement la nécessité d'essais pilotes coûteux, mais donnent également une indication économique de l'utilisation des solvants, c'est-à-dire la capacité du solvant [2]. Les compositions à l'équilibre de deux phases sont généralement très différentes les unes des autres et cette différence permet de séparer les mélanges par des opérations de mise en contact de phase.

La composition de la phase d'équilibre dépend de plusieurs propriétés telles que la température, la pression, la nature chimique et les concentrations des substances dans le mélange. La thermodynamique d'équilibre de phase cherche à établir les relations entre ces propriétés qui prévalent lorsque deux phases ou plus atteignent un état d'équilibre [3].

Concernant ces équilibres, on va voir dans ce chapitre comment les calculer et comment les représenter.

I.2. La règle des phases

La règle des phases est une relation importante pour déterminer le nombre de degrés de liberté d'un système thermodynamique, c'est-à-dire le nombre de variables indépendantes que l'on peut fixer et qui vont déterminer l'état thermodynamique du milieu. Cette règle peut s'écrire de la manière suivante :

Donc selon la règle des phases introduite par Gibbs :

$$F = N - \Phi + 2 - R \quad (\text{I.1})$$

Où :

F : le nombre de degré de liberté,

N : le nombre de composants,

Φ : le nombre de phases misent,

R : le nombre de contraintes (relations additionnelles, comme une composition fixe, une réaction chimique, un azéotrope...).

En l'absence de contraintes du système, on obtient la forme plus simple et plus classique :

$$F = N - \Phi + 2 \quad (\text{I.2})$$

Un système ternaire liquide-liquide ($\Phi = 2$ phase) constitué d'un soluté, diluant, et solvant ($N= 3$ composants) présente trois degrés de liberté ($F= 3$). 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 un seul variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants [4].

I.3. Description des équilibres

I.3.1. Conditions d'équilibre

Dans des systèmes hétérogènes comprenant de N composantes et de phases, les conditions d'équilibre thermodynamique peuvent s'écrire comme suit:

$$\left. \begin{aligned} T_{(1)} = T_{(2)} = T_{(3)} = \dots = T_{(i)} \\ P_{(1)} = P_{(2)} = P_{(3)} = \dots = P_{(i)} \\ \mu_{(1)} = \mu_{(2)} = \mu_{(3)} = \dots = \mu_{(i)} \end{aligned} \right\} i=1, \dots, N \quad \text{(I.3)}$$

Où μ_i le potentiel chimique du composant i , qui est lié à l'énergie libre de Gibbs de n'importe quelle phase :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j^\alpha} \quad \text{(I.4)}$$

À une température et une pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [6]. Une conséquence de cette condition est :

$$dG = 0 \quad \text{(I.5)}$$

Pour un système ternaire à deux phases (R et E), si sa température et sa pression sont fixées on peut écrire :

$$dG = \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R} \right)_{T, P, n_2^R, n_3^R} dn_1^R + \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R} \right)_{T, P, n_1^R, n_3^R} dn_2^R + \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R} \right)_{T, P, n_1^R, n_2^R} dn_3^R + \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E} \right)_{T, P, n_2^E, n_3^E} dn_1^E + \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E} \right)_{T, P, n_1^E, n_3^E} dn_2^E + \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E} \right)_{T, P, n_1^E, n_2^E} dn_3^E \quad \text{(I.6)}$$

Pour un système isolé $dn_1^R + dn_1^E = 0$;

Donc :

$$dG = \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R} \right)_{T, P, n_2^R, n_3^R} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E} \right)_{T, P, n_2^E, n_3^E} \right] dn_1^R + \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R} \right)_{T, P, n_1^R, n_3^R} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E} \right)_{T, P, n_1^E, n_3^E} \right] dn_2^R + \left[\left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R} \right)_{T, P, n_1^R, n_2^R} - \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E} \right)_{T, P, n_1^E, n_2^E} \right] dn_3^R \quad \text{(I.7)}$$

Pour $dG=0$:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_1^R} \right)_{T,P,n_2,n_3} &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_1^E} \right)_{T,P,n_2,n_3} \\ \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_2^R} \right)_{T,P,n_1,n_3} &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_2^E} \right)_{T,P,n_1,n_3} \\ \left(\frac{\partial G^R}{\partial n_3^R} \right)_{T,P,n_1,n_2} &= \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_3^E} \right)_{T,P,n_1,n_2} \end{aligned} \right\} \quad \text{(I.8)}$$

D'après l'équation (I.4) le système d'équations (I.8) peut s'écrire sous la forme :

$$\left. \begin{aligned} \tilde{\sim}_1^R &= \tilde{\sim}_1^E \\ \tilde{\sim}_2^R &= \tilde{\sim}_2^E \\ \tilde{\sim}_3^R &= \tilde{\sim}_3^E \end{aligned} \right\} \quad \text{(I.9)}$$

Alors que la condition thermodynamique d'équilibre d'un quelconque des constituants entre les deux phases liquides s'écrit :

$$\boxed{\tilde{\sim}_i^E = \tilde{\sim}_i^R} \quad \text{(I.10)}$$

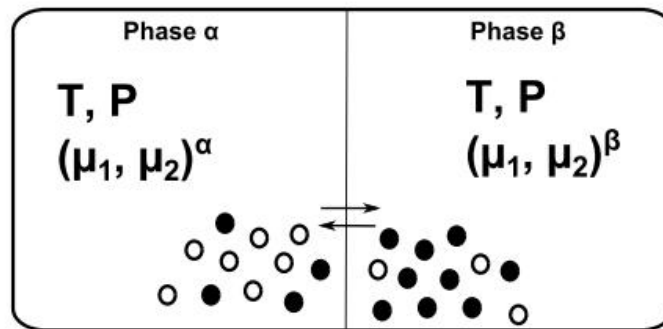


Figure I-1 : Schéma représentatif de l'équilibre de phase [4].

I.3.2. Activité et coefficient d'activité

Dans la pratique, pour faciliter l'écriture des relations d'équilibre, il est usuel d'introduire et d'utiliser de nouvelles fonctions, comme l'activité et la fugacité [7]. Cette dernière grandeur peut d'ailleurs se substituer au potentiel chimique, et les équilibres thermodynamiques s'écriront également sous la forme :

$$f_i^E = f_i^R \quad (\text{I.11})$$

L'activité d'un composé exprime en quelque sorte à quel point ce dernier est "actif" par rapport à son état de référence. L'équation suivante montre que l'activité permet d'exprimer un écart de potentiel chimique à une température fixée (isotherme) :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{I.12})$$

Si on rapporte les potentiels chimiques à l'état de référence habituel (corps pur, pression et température du système, état liquide), on voit qu'il y a aussi égalité des activités :

$$a_i^E = a_i^R \quad (\text{I.13})$$

L'activité étant reliée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression (I.13) devient :

$$x_i^E x_i^E = x_i^R x_i^R \quad i=1,2,3. \quad (\text{I.14})$$

I.4. Thermodynamiques des systèmes électrolytiques

Le potentiel chimique d'une espèce ionique est une grandeur thermodynamique nécessaire pour les équilibres des phases, pour le cas d'un ion j , l'égalité des potentiels chimiques dans chaque phase s'écrira :

$$G_j^{*1} + RT \ln(x_j^1 \gamma_j^{*1}) = G_j^{*2} + RT \ln(x_j^2 \gamma_j^{*2}) \quad (\text{I.15})$$

$$x_j^1 \gamma_j^{*1} \exp\left(\frac{G_j^{*1} - G_j^{*2}}{RT}\right) = x_j^2 \gamma_j^{*2} \quad (\text{I.16})$$

Puisque la fonction standard de Gibbs G_j^* est la fonction de la composition du solvant, alors G_j^{*1} n'est pas égale à G_j^{*2} et donc il est nécessaire de connaître la variation de G_j^* pour pouvoir calculer la distribution de l'ion j entre les deux phases. Ceci est la différence fondamentale entre les cas sans électrolytes et avec électrolytes.

Cependant dans ce travail, les espèces ioniques ont tendance à rester dans la phase aqueuse et leur migration vers la phase organique n'est pas très importante. Par conséquent et comme suggéré par Sander et al. [8], on peut supposer l'énergie libre de Gibbs exprimée en fonction des fractions molaires, comme indépendante de la composition de la phase solvant. Ceci a l'avantage de rendre le processus de calcul de l'équilibre de phases plus

maîtrisable mathématiquement, vu que le terme exponentiel de l'équation (I.16), peut être négligé pour aboutir au critère classique suivant :

$$x_i^1 \gamma_i^{*1} = x_i^2 \gamma_i^{*2} \tag{I.17}$$

La condition d'électroneutralité dans chaque phase doit être satisfaite dans le calcul des équilibres "liquide-liquide" avec électrolytes mais pour ce cas spécifique, elle est implicitement remplie puisque les espèces ioniques restent pratiquement dans la phase aqueuse et il n'y a pas d'autres réactions créant de nouvelles espèces ioniques.

I.5. Types des équilibres liquide-liquide

Il existe généralement deux types d'équilibres liquide-liquide dans la littérature. Le premier type est l'ELL des mélanges binaires et le second est l'ELL des mélanges ternaires à température fixe.

I.5.1. Equilibre liquide-liquide binaire

Ce type d'équilibre des mélanges binaires est représenté au moyen d'un diagramme rectangulaire en fonction de la température, à laquelle une solution de composition donnée passe d'un état monophasique homogène à un mélange de deux phases liquides en équilibre [9,10]. Il peut trouver son utilisation dans la distillation azéotrope où le distillat forme deux phases lors de la condensation. La figure I-2 représente les trois types de diagramme de phases de ce type d'équilibre.

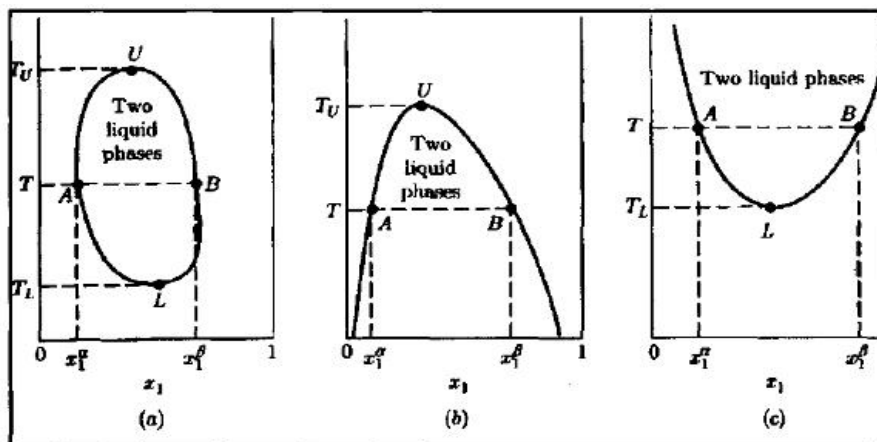


Figure I-2 : Diagrammes de phases de l'ELL binaire : (a) courbe fermé « island-curve »
 (b) courbe convexe (c) courbe concave [11].

I.5.2. Equilibre liquide-liquide ternaire

Ce type d'équilibre est plus applicable à l'extraction liquide-liquide. ELL ternaire est généralement représenté sur un graphique triangle équilatéral connu sous le nom d'un diagramme de phase ternaire ou sur un diagramme de Janecke (cordonnées rectangulaires) figure I-3 [12,13], nous limiterons notre étude au diagramme triangulaire.

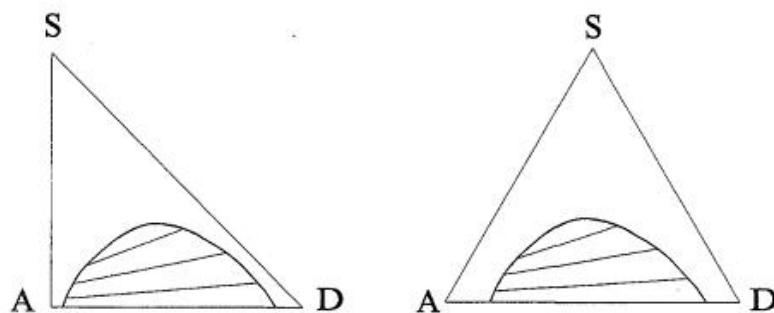


Figure I-3 : Triangles utilisés pour la représentation des données d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires.

I.5.3. Equilibre liquide-liquide pseudo-ternaire

Dans les systèmes ternaires, l'un des composants peut être considéré comme un solvant, alors que dans les systèmes pseudo-ternaires en général un mélange de deux composants est considéré comme un solvant mixte [14].

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper les constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires.

I.6. Représentation graphique des ELL en mélanges ternaires

Dans cette section, on prendra l'exemple de l'extraction d'un soluté B depuis un solvant C par un solvant A (mélange initial BC \rightarrow mélange AB faible en C + phase riche en C). Pour travailler sur ce type d'équilibre, les équations de la section précédente sont utilisées afin de tracer le diagramme d'équilibre ternaire. Ce diagramme prend la forme d'un triangle avec la zone de miscibilité, d'immiscibilité, et les courbes d'équilibres.

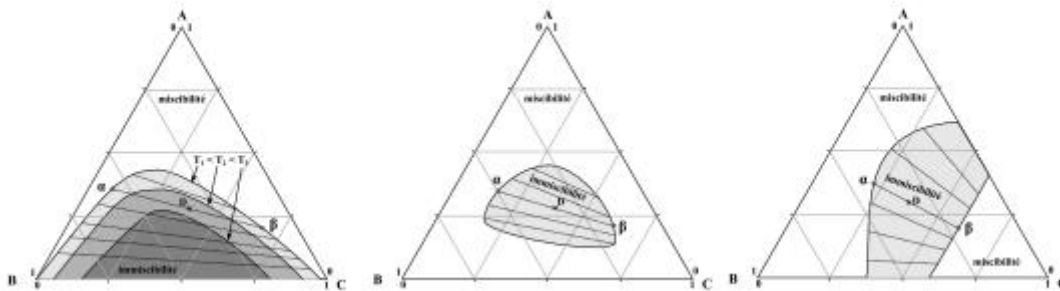


Figure I-5 : Formes de diagrammes ternaires et influence de la température pour les équilibres liquide-liquide [4].

I.7. Techniques expérimentales de mesure des équilibres liquide-liquide

Il existe différentes techniques permettant d'obtenir des informations sur la composition des équilibres entre phases, les méthodes de mesure peuvent être différenciées par la manière de déterminer la composition des phases, on distingue alors les techniques synthétiques et les techniques analytiques.

Pour les techniques synthétiques, la composition globale du mélange est connue a priori, permettant parfois à l'aide de bilans de matière et d'équations d'états, de déterminer la composition des phases à l'équilibre. Dans le cas des techniques analytiques, la composition des phases en équilibre est mesurée via un appareil de mesure (spectroscopie, chromatographie...) [16,17].

I.7.1. Construction de la courbe de solubilité

Pour construire la courbe de solubilité d'un système ternaire on utilise la méthode du point de trouble (turbidimétrie), le principe de cette méthode repose sur l'apparition et la disparition du point de trouble résultant de la séparation des phases. L'apparition de la seconde phase est due soit à un changement de température à composition constante, soit à l'ajout dans le système de l'un des deux composants à une température constante.

La méthode de titrage massique peut être utilisée pour construire les courbes de miscibilité des systèmes ternaires. Cette méthode consiste à titrer, avec un constituant ou même un mélange de constituants du système, un mélange biphasique ou une solution de départ pour obtenir respectivement un mélange monophasique (solution) ou biphasique (facilement perceptible à cause du phénomène de trouble) [18], comme le montre

la figure I-6. Les équilibres de phases ont donc été déterminés par la méthode du point de trouble.

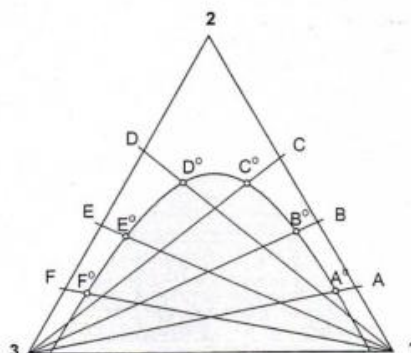


Figure I-6: Détermination du diagramme de phases par la méthode de titrage.

I.7.2. Construction des droites d'équilibre (conodales)

Le mélange est placé dans un vase fermé en verre, sous vive agitation pendant plusieurs heures, et thermostaté à une température où le système est démixé. L'agitation est ensuite arrêtée de manière à obtenir deux phases bien distinctes tout en maintenant la température du système constante. Après décantation, l'équilibre entre les deux phases est atteint et un échantillon de chacune des phases est prélevé afin de déterminer sa composition, le principe de l'expérience est illustré par la Figure I-7 [19,20].

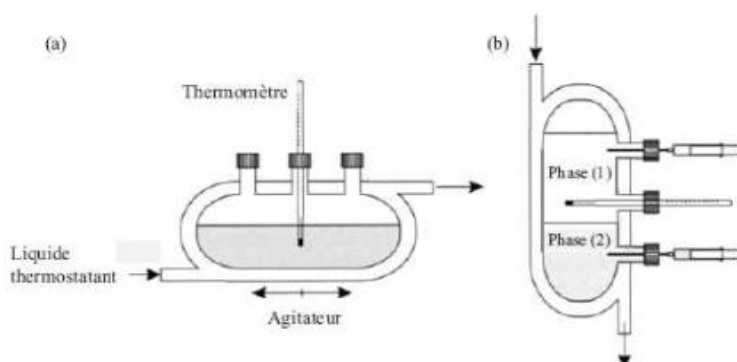


Figure I-7 : Cellule thermostatée pour mesurer les équilibres "liquide-liquide"[20].

(a) : mise en équilibre du système (b) : séparation des phases.

Différentes techniques peuvent ensuite être utilisées pour déterminer la composition des phases : la chromatographie en phase gazeuse ou liquide, ou la titration Karl-Fischer dans le cas où l'un des deux composants est l'eau. D'autres propriétés physiques comme l'indice de réfraction ou la densité peuvent aussi être employées pour une détermination analytique.

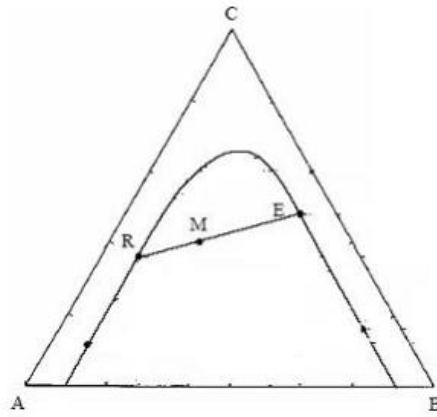


Figure I-8: Droite d'équilibre (droite de conjugaison ou conodale) d'un système ternaire partiellement miscible.

CHAPITRE I

Equilibre liquide-liquide

Chapitre II

PROCESSUS D'EXTRACTION PAR SOLVANT

II.1. Introduction

La séparation de phases implique le transfert de substances d'une phase à un autre. Lorsque deux phases sont mises en contact, elles ont tendance à échanger leurs constituants jusqu'à ce que la composition de chaque phase atteigne une valeur constante et lorsque cet état est atteint, les phases sont dites en équilibre. La composition en équilibre de deux phases est habituellement différente l'une de l'autre et cette différence permet de séparer les mélanges par distillation, extraction et autres procédés de mise en contact de phase.

Une manière de séparer efficacement un mélange de deux composés consiste à ajouter au mélange un troisième composé habituellement un composé polaire tel que l'acétate d'éthyle. La sélectivité résultante relative de l'espèce dans le mélange peut être utilisée pour concevoir des procédures de séparation via une extraction liquide-liquide. Alors que dans l'extraction liquide-liquide, des solvants sélectifs sont également requis, qui sont partiellement miscibles avec le mélange liquide à séparer [21-23].

II.2. Présentation d'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique qui consiste à séparer un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. D'autre part, elle permet de transférer le soluté d'une phase liquide (L_0) vers une autre phase liquide non miscible (S_0), est une opération de transfert de matière sans transfert de chaleur [24].

On utilise le phénomène de la solubilité différente envers deux phases liquides, étant en général une solution aqueuse s'appauvrit en soluté, elle est alors appelée raffinat (R) et l'autre une solution organique s'enrichit en soluté, elle est alors appelée extrait (E). Généralement, la densité des deux phases liquides sortantes est différente et elles peuvent donc être séparées par décantation [25-27].

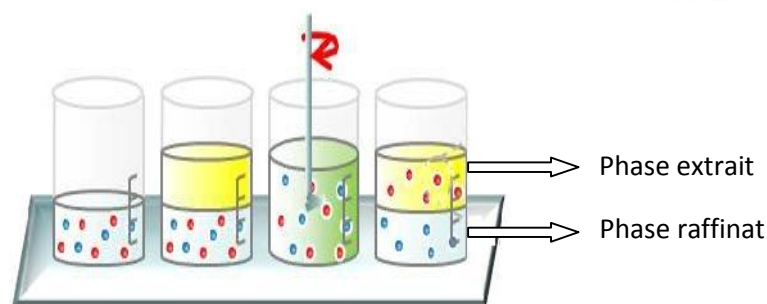


Figure II-1 : Schéma du processus d'extraction liquide-liquide [28].

II.3. Mécanisme d'extraction liquide-liquide

Dans cette opération, il est essentiel que la solution d'alimentation et le solvant soient au moins partiellement si pas totalement non-miscibles et, essentiellement, trois étapes soient impliquées [29]:

- Mettre le mélange d'alimentation et le solvant en contact intime dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs);
- Séparation des deux phases résultantes par décantation gravimétrique ou centrifuge;
- Déplacement et récupération du solvant dans chaque phase.

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

que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase [25].

La décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur rassemblement en une phase continue distincte de l'autre [7].

II.4. Paramètres de suivi de l'extraction liquide-liquide

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

II.4.1. Coefficient de distribution

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution D_i qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [30]. Ce coefficient varie avec la nature des constituants en présence, leurs concentrations et la température.

$$D_i = \frac{y_B}{x_B} \quad (\text{II.1})$$

Où :

y_B et x_B : sont les titres en soluté dans les deux phases extrait et raffinat respectivement.

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La relation $y=f(x)$ est représentée par une courbe appelée *courbe de distribution* mentionnée dans la figure (II-2).

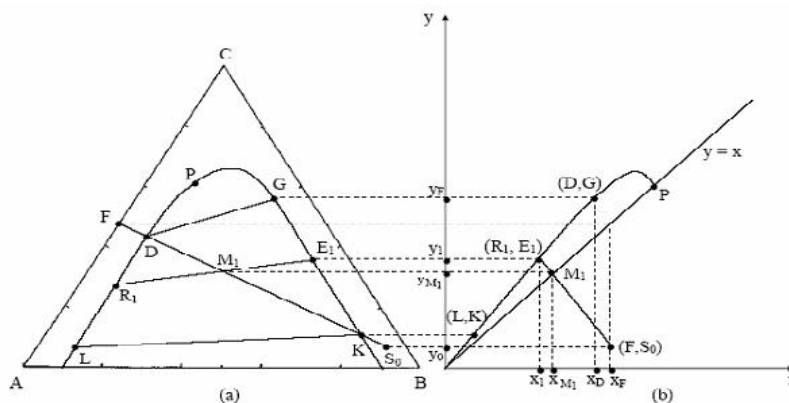


Figure II-2: Courbe de distribution ou de partage.

La courbe de distribution traduit la relation entre la teneur en soluté de l'extrait et celle du raffinat en équilibre. Il peut arriver que la courbe de distribution coupe la première bissectrice, on dit alors qu'il y a une solutropie.

Chaque point de la courbe représente un équilibre et se déduit de la position des droites d'équilibre sur le diagramme triangulaire [31].

II.4.2. Sélectivité

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté B et du diluant A, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant [32]. 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 :

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \text{ et } X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B} \quad (\text{II.2})$$

Ou plus simplement :

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

- Le solvant est sélectif pour le constituant B (l'extrait s'enrichit en soluté) si : $D_B > D_A$ donc $S > 1$.
- Le solvant est sélectif pour le constituant A (le raffinat s'enrichit en soluté) si : $D_B < D_A$ 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 [33].

II.4.3. 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 :

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} \quad (\text{II.4})$$

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 [13].

II.5. Critères du choix du solvant

En extraction la sélection du solvant est l'étape clé. Elle s'appuie sur les critères suivants qui sont généralement déterminés suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques [25,27,34,35]:

- Un fort *coefficient de distribution* indique une affinité importante du solvant pour le soluté, affinité qui permet de diminuer les rapports solvant /alimentation ;
- Une faible *solubilité* du solvant ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), 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 *masse volumique* de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée ;
- 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, pompe, ...). Car les viscosités élevés conduisent à des difficultés pour le pompage et la dispersion et réduisent la vitesse de transfert de matière ;
- La *tension interfaciale* joue un rôle important puisque elle détermine aussi l'efficacité de la dispersion. Une faible tension interfaciale favorise la dispersion des phases et augmente l'efficacité du contact. Les systèmes à faible tension interfaciale sont dites des systèmes « faciles ». D'un autre côté, la coalescence y est lente et ils peuvent nécessiter des temps de contact plus longs pour la séparation des phases ;
- Une *disponibilité* et *coût*, on doit s'assurer que le solvant qui convient est disponible dans le commerce. Son coût peut constituer une dépense conséquente, tant pour la charge initiale du procédé, que pour le remplacement des pertes de solvant lors du fonctionnement de celui-ci ;
- Une *stabilité physico-chimique* du solvant est à prendre en compte, surtout si celui-ci a tendance à se décomposer ou à se polymériser, ou encore s'il tend à réagir avec certains constituants de l'alimentation ;
- 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 charge. Seuls les solvants peu volatiles 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 importants au regard du rendement de l'extraction.

II.6. Applications industrielles de l'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction 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 [34].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie alimentaire, pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique, Le tableau ci-dessous donne une vue schématique des différentes applications dans les industries.

Tableau II-1 : Applications de l'extraction liquide-liquide [34].

| <i>Industrie</i> | <i>Applications</i> |
|---|---|
| <i>Pétrochimique</i> | <ul style="list-style-type: none"> ○ Production d'aromatiques ○ Purification du pétrole ○ Alkylation |
| <i>Chimique</i> | <ul style="list-style-type: none"> ○ Synthèse de polymères, fibres, pesticides, herbicides ... |
| <i>Alimentaire et Pharmaceutique</i> | <ul style="list-style-type: none"> ○ Récupération des antibiotiques et vitamines ○ Purification des produits génétiques |
| <i>Métallurgique</i> | <ul style="list-style-type: none"> ○ Récupération et purification des métaux |
| <i>Nucléaire</i> | <ul style="list-style-type: none"> ○ Traitement des déchets |
| <i>Environnementales</i> | <ul style="list-style-type: none"> ○ Traitement des eaux polluées ○ Récupération et recyclage de sous-produits |

CHAPITRE II

Processus d'extraction par solvant

Chapitre III

ASPECTS GENERALS SUR L'EFFET DU SEL

III.1. Introduction

La présence des électrolytes dans les solutions dans divers processus industrielles met en évidence l'intérêt de l'étude de ces systèmes particuliers. Cette particularité provient d'une part de la réaction de dissociation des sels en ions et des différentes interactions que cela induit et d'autre part de la réaction de solvatation de ces particules chargées par les molécules de solvant [36].

Nous exposerons, brièvement, dans ce chapitre l'état des connaissances de la structure moléculaires des solutions. Puis, nous rappelleront le comportement des ions en présence de l'eau. Nous allons également résumer les principales modèles thermodynamiques des solutions d'électrolytes.

III.2. Phénomène de solvation des ions

III.2.1. L'eau comme solvant

L'eau a la remarquable propriété d'être à la fois ionisante (formation d'ions à partir d'un électrolyte) et dissociante (les ions formés sont dispersés et indépendants). Ces particularités proviennent de sa structure moléculaire. Dans celle-ci, l'atome d'oxygène est lié aux deux atomes d'hydrogène par des liaisons covalentes mettant en jeu un doublet d'électrons. L'angle **H-O-H** est voisin de $104,7^\circ$ (figure III-1). La molécule est électriquement neutre mais elle est polarisée.

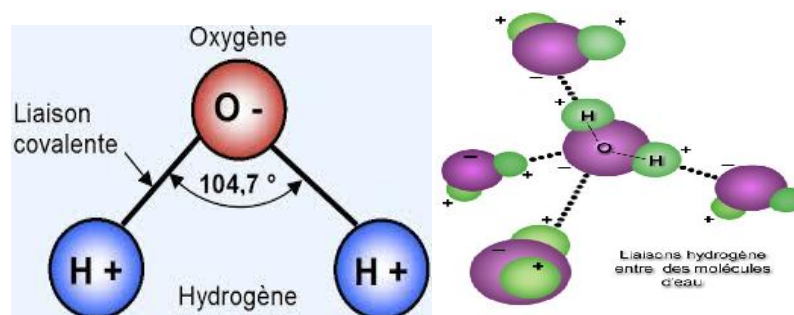


Figure III-1 : Structure de la molécule d'eau.

En effet, grâce à sa polarité est considéré un excellent solvant. 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 [37].

III.2.2. Principe du phénomène

Les sels se dissolvent dans un solvant lorsque leur molécules ou leurs ions sont attirés 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*.

Alors que, la solvation correspond aux interactions énergétiques qui s'exercent entre l'ion et l'ensemble des molécules de solvant qui l'entourent (interactions ion-solvant). L'énergie mise en jeu lors de ces interactions est appelée énergie de solvation.

Pour qu'un soluté soit soluble, il faut que l'énergie de solvation dépasse l'énergie de cohésion dans l'état où le soluté se trouve avant dissolution [38].

III.2.3. Structure solvatée d'un électrolyte

La figure suivante (III-2) est un schéma explicite du 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 ne sont d'autres que les différentes couches de solvation.

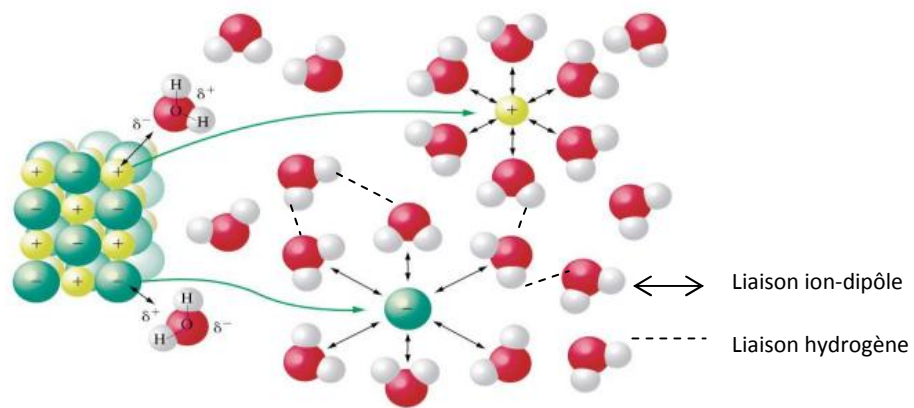


Figure III-2: Phénomène de la solvation d'un solide ionisé.

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).

La solvation 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. Les données de la littérature ont montré que l'effet des cations est plus important que l'effet des anions sur la structure de l'eau autour d'eux [39,40].

III.3. L'effet du sel sur les équilibres thermodynamiques

L'effet du sel est un phénomène connu sous le nom de «*salting effect*». En effet, on peut définir ce phénomène comme l'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) qui peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ou bien une certaine dynamique au niveau moléculaire où les ions présents dans la solution sont généralement hydratés, engendrant ainsi un déficit

de molécules d'eau, privant l'hydratation des molécules organiques. Par conséquent, ces derniers sont encouragées à migrer hors du milieu aqueux donnant ce qui connu comme étant le phénomène de « *salting-out* ». Inversement, par ajout d'un solvant polaire, les cages de solvation (hydratation) peuvent être détruites, créant une certaine disponibilité de molécules d'eau pour les molécules organiques qui deviennent hydratées, donnant cette fois l'effet « *salting-in* » [41,42].

III.4. Caractérisation mathématique de l'effet du sel:

Mathématiquement, l'influence de l'électrolyte sur la solubilité d'un non-électrolyte peut être exprimée par l'équation physique suivante qui est généralement connue sous le nom d'équation de Setschenow [43]:

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^{\circ}}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} \quad (\text{III.1})$$

Où :

x_{2Aqu} et x_{2Aqu}° : les concentration du non-électrolyte (soluté) dans la phase aqueuse avec et sans sel, respectivement, en équilibre avec la même concentration du soluté dans la phase organique.

x_{sAqu} : la concentration du sel dans la phase aqueuse.

k_s : une constante dépend du sel.

Une valeur positive pour cette constante indique le «*salting-out*», et une valeur négative indique le «*salting-in*».

Il doit noter que l'équation du Setschenow tient compte seulement pour des solutions contenant des concentrations élevées d'électrolyte (supérieur à 2 ou 3 M).

Des études initiales par Brønsted ont montré la valeur numérique de la constante du sel (k_s), qu'elle peut-être égale au produit de ses composants cationique et anionique, mais plus tard, le travail de Larsson et Gross a prouvé que cette constante être:

$$k_s = k^+ + k^- \quad (\text{III.2})$$

Où : k^+ et k^- sont les constantes cationique et anionique du sel, respectivement.

Puisque les différents cations et anions ont des constantes du sel différentes, leurs combinaisons (tel que les différents sels) sont différenciées selon leurs propensions pour provoquer l'effet «*salting-out*». Ceci est dû à leur structure variable, leur taille,

leur densité, hydratation et le constant diélectrique (également connu comme la polarisabilité) des sels [41]. L'efficacité de quelques cations communs comme des agents de «salting-out» est donnée comme suit : sodium (Na⁺)> potassium (K⁺)> lithium (Li⁺)> barium (Ba⁺)> rubidium (Rd⁺)> calcium (Ca⁺²)> nickel (Ni⁺)>

Pour les anions est : hydroxyde (OH⁻)> sulfate (SO₄⁻²) et carbonate (CO₃⁻²)> chlorate (ClO₃⁻)> chlorure (Cl⁻)> acétate (CH₃COO⁻)>

L'équation (I.1) de Setchenow est utilisée par Swabb et Morgan [44] pour exprimer l'effet du sulfate de sodium sur la distribution de l'acide acétique entre le benzène et l'éther isopropyl:

$$\ln \left[\frac{(W_{2Aqu} / W_{1Aqu})^\circ}{(W_{2Aqu} / W_{1Aqu})} \right] = k_s \frac{W_{sAqu}}{W_{1Aqu}} \quad \text{(III.3)}$$

$\frac{W_{2Aqu}}{W_{1Aqu}}$: rapport des fractions massiques du soluté par le diluant dans la phase aqueuse.

$\frac{W_{sAqu}}{W_{1Aqu}}$: rapport des fractions massiques du sel par le diluant dans la même phase.

k_s : une constante.

Sur la base de considérations thermodynamiques, d'autres expressions empiriques ont été aussi dérivées, dont l'une des plus importantes est celle de McDevit et Long [45] et qui est exprimée comme suit :

$$\ln \frac{x_{2Aqu}^\circ}{x_{2Aqu}} = k_s x_{sAqu} + k_c (x_{2Aqu} - x_{2Aqu}^\circ) \quad \text{(III.4)}$$

k_c et k_s sont des constantes.

On remarque qu'on trouve la même équation proposée par Setchenow si l'un des deux termes suivants k_c ou $(x_{2Aqu} - x_{2Aqu}^\circ)$ est négligeable.

La corrélation des données d'équilibre pour les systèmes ternaires tombe dans deux catégories générales graphiques et mathématiques, les méthodes graphiques récapitulées par Treybal [46] exigent beaucoup de données pour leurs applications réussies. Des corrélations mathématiques [47-50] permettent d'exprimer les données d'équilibre comme fonction linéaire de deux variables de concentration. Cependant, la corrélation de Hand [51] introduit la distribution du soluté comme variable :

$$\log \left(\frac{x_{2Org}}{x_{3Org}} \right) = \log A_0 + B_0 \log \frac{x_{2Aqu}}{x_{1Aqu}} \quad \text{(III.5)}$$

Avec x_{2Aqu} et x_{1Aqu} sont les concentrations du soluté et de l'eau respectivement dans la phase aqueuse.

x_{2Org} et x_{3Org} Sont les concentrations du soluté et du solvant dans la phase organique.

En exprimant les constants logarithmiques A_0 et B_0 comme des fonctions linéaires de la concentration en sel.

Eisen et Joffe [52] ont repris cette dernière corrélation en l'exprimant comme suit pour les systèmes quaternaires en présence de sel :

$$\log \left(\frac{x_{2Org}}{x_{3Org}} \right) = a + bx_s + (c + dx_s) \ln \left(\frac{x_{2Aqu}}{x_{1Aqu}} \right) \quad (\text{III.6})$$

x_s : la concentration du sel exprimé en (mole sel/mole d'eau), a , b , c et d sont des constantes qui dépendent de la nature du soluté et du sel ainsi que la température, ils sont indépendantes de la concentration du sel.

III.5. Mécanisme de l'effet du sel

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 [53-55].

Plusieurs théories qualitatives et quantitatives accentuent les différents interactions intermoléculaires ont été présentés dans ce qui suit:

III.5.1. 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 par conséquent sont entourés par une couche des molécules d'eau, généralement ce processus désigné sous le nom d'hydratation ionique [53].

Quand un électrolyte (sel) est ajouté à une solution d'un non-électrolyte (soluté), ils se disputent entre eux sur les molécules d'eau. Comme prévu, 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-3).

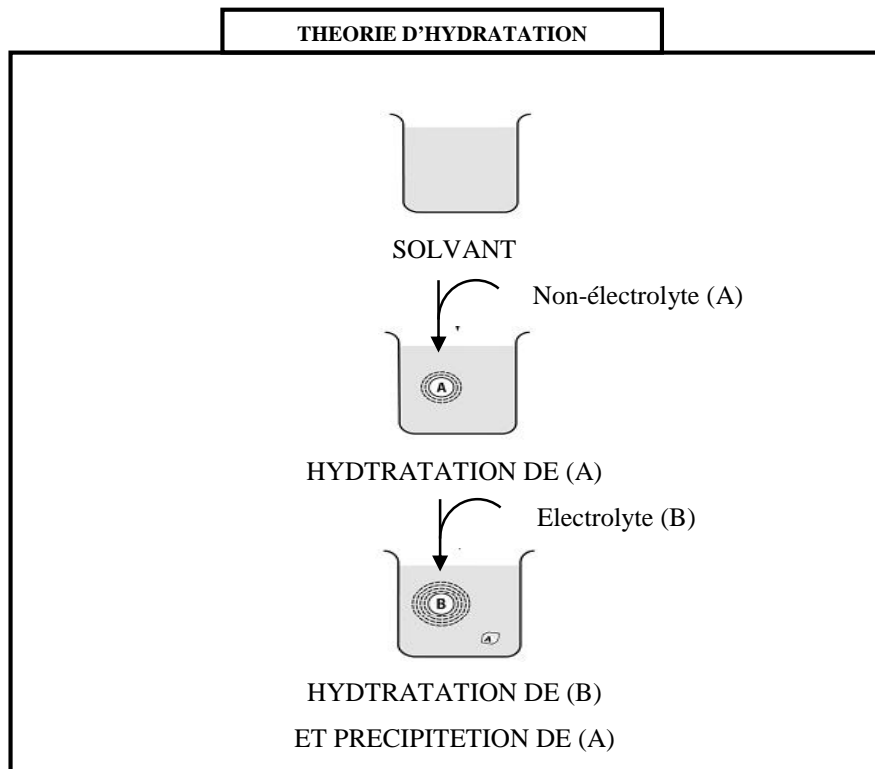


Figure III-3: Représentation schématique de la théorie d'hydratation.

III.5.2. Théorie de dipôle d'eau

Pour surmonter le problème de «*salting-in*», Kruyt et Robinson en 1926 [56] ont suggéré que la structure du solvant joue un rôle important dans la détermination des effets du sel, un facteur qui a reçu très peu d'attention jusqu'en 1945. La théorie a été en grande partie ignorée jusqu'en 1981, quand elle a été encore développée par Treiner [57], mais plus tard a été étendue dans les années 90 par autre chercheurs. Ils sont montrés que les variations des effets spécifiques des sels aux différents non-électrolytes pourraient résulter du fait

que les dipôles d'eau autour un ion sont orientés. Ainsi, s'il y a une orientation préférée des molécules d'eau vers un soluté polaire, alors les ions du même signe devraient avoir une tendance de favoriser sa solubilité «*salting-in*», tandis que ceux du signe opposé, qui devrait orienter les molécules d'eau défavorablement, devraient avoir une tendance pour diminuer sa solubilité «*salting-out*». Ce modèle est illustré sur la figure (III-4). Il est également possible que la structure de l'électrolyte elle-même pu jouer un rôle axial en déterminant l'effet de sel.

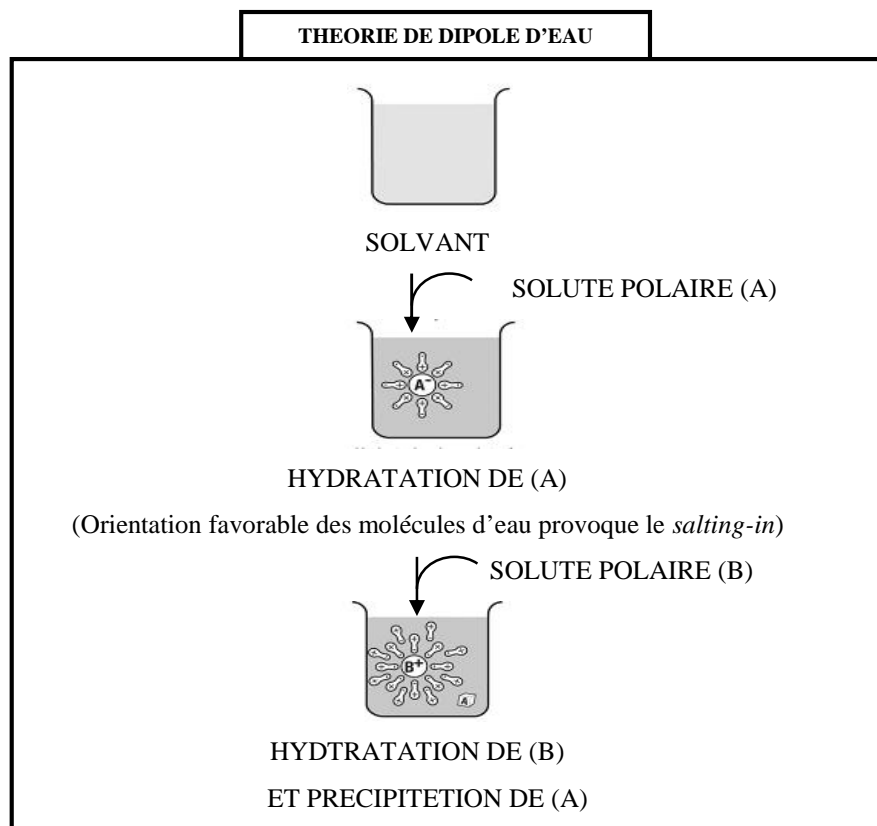


Figure III-4: Représentation schématique de la théorie de dipôle d'eau.

III.5.3. Théorie électrostatique

La théorie électrostatique explique les effets du sel en basant sur le changement du constant diélectrique de la solution. Debye et McAulay [58,59] 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-5).

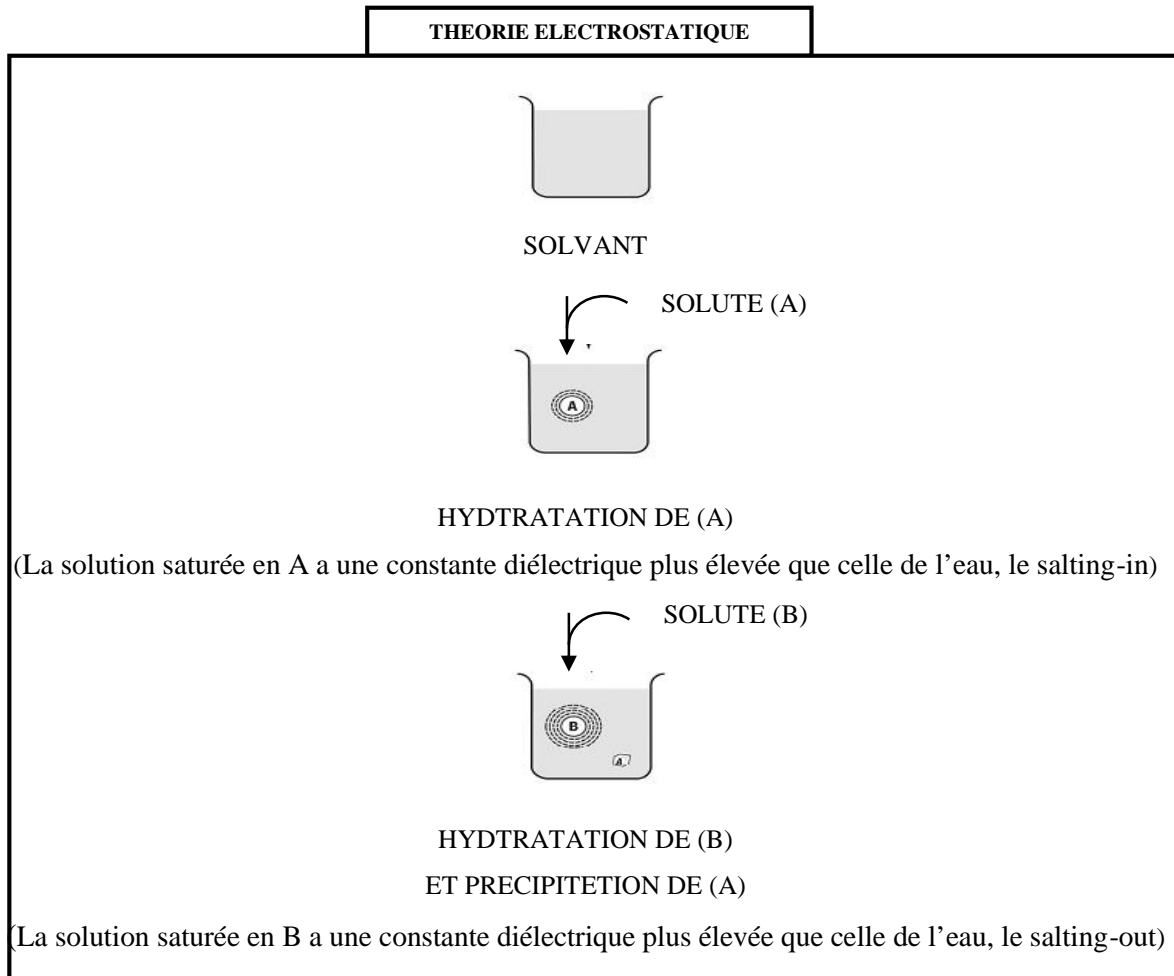


Figure III-5: Représentation schématique de la théorie électrostatique.

III.5.4. Théorie de la pression interne

En 1899, Euler [60] 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 [61,62] et appliqué par McDevit et Long [45], 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-6).

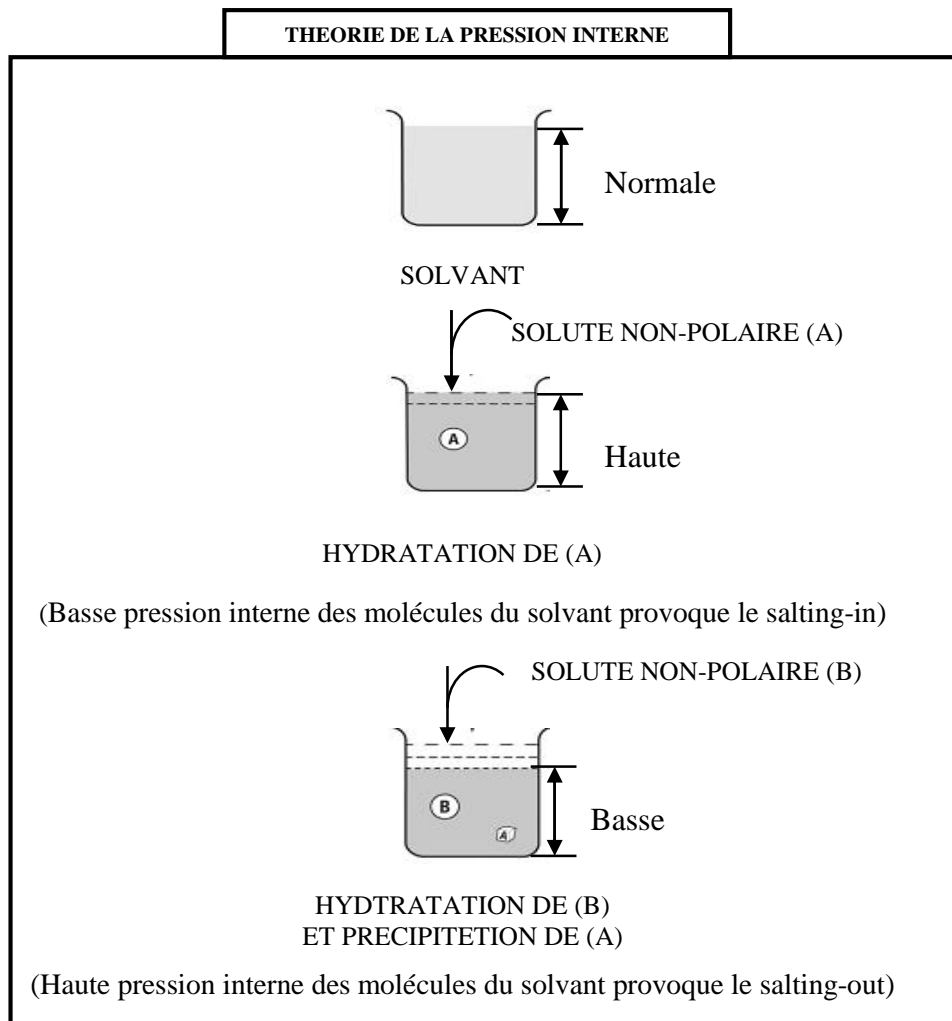


Figure III-6: Représentation schématique de la théorie de la pression interne.

III.5.5. Théorie basée sur les forces de Van Der Waals

Cette théorie se base sur des interactions électrostatiques résultant entre les ions et les molécules neutres. Des telles interactions intermoléculaires, lesquelles connues par les forces de Van Der Waals, peuvent être groupées en deux types : attractives et dispersives. Ces derniers ont été suggérés pour jouer un rôle appréciable dans l'effet du sel. Une représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals est présentée sur le schéma (III-7).

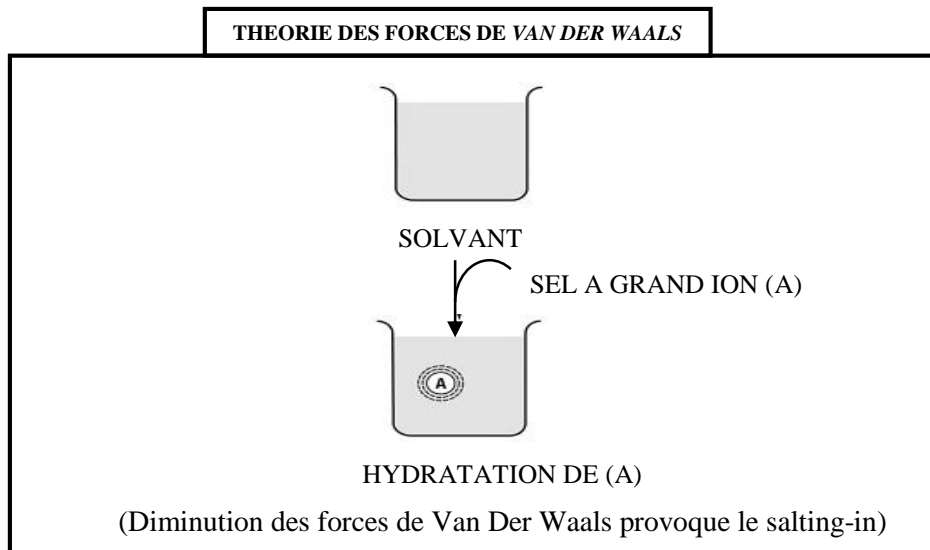


Figure III-7: Représentation schématique de la théorie des forces de Van Der Waals.

Le concept des forces de Van Der Waals est soutenu par le fait qui a prévu l'effet «*salting-in*» des ions (également connu sous le nom d'hydrotropisme). Pour expliquer plus loin l'effet «*salting-in*», Desnoyer et al [63] ont démontré que la dissolution des sels à grands ions augmente la structure d'eau, diminue l'entropie du système, laquelle augmente la solubilité, et par conséquent cause le «*salting-in*».

III.6. Application de l'effet de sel

L'effet du sel a été appliqué dans des divers domaines, parmi lesquels: la fermentation extractive, la cristallisation extractive, la déshydratation des solvants, la purification de l'acide phosphorique, la purification des biomolécules et même dans certains travaux scientifiques son application possible dans le dessalement de l'eau de mer est citée [64-68].

III.6.1. Fermentation extractive

Dans les années quatre-vingt, un intérêt renouvelé pour les processus de fermentation pour la production d'éthanol et de butanol, principalement pour son application possible dans le domaine des carburants. L'éthanol peut être mélangé avec de l'essence, en obtenant un carburant avec une teneur en octane et en oxygène plus élevée. Le butanol peut être mélangé au gasoil, car il est complètement miscible même à basse température. Le butanol a également été cité comme co-solvant pour les mélanges méthanol-essence. Les procédés de fermentation pour obtenir des alcools ont généralement les problèmes suivants:

- Inhibition de la réaction par la présence des produits finaux dans le bouillon de culture.
- Les produits finaux sont obtenus en solution aqueuse fortement diluée (1-10% en poids du produit final).

La fermentation extractive et l'extraction liquide-liquide sont des alternatives, économiquement plus favorables, aux procédés de distillation conventionnels. Les observations expérimentales montrent que l'addition de sels améliore l'extraction de l'alcool par l'effet de salting-out.

III.6.2. Cristallisation extractive

La plupart des sels inorganiques sont produits industriellement par cristallisation à partir de leurs solutions aqueuses. Si la solubilité du sel dans une solution aqueuse varie sensiblement avec la température, le chauffage ou le refroidissement de la solution saturée provoque la précipitation du sel solide. Si la solubilité du sel n'est pas très sensible aux changements de température, le sel peut être précipité par évaporation de l'eau. L'évaporation simple est économiquement prohibitive en raison du coût énergétique élevé. Les coûts du processus sont réduits si des évaporateurs à effets multiples sont utilisés, mais même ainsi, la dépense énergétique est élevée. Pour réduire drastiquement les coûts d'énergie, il est souhaitable de précipiter le sel sans évaporer l'eau. La cristallisation extractive est une alternative économiquement plus favorable en raison de l'économie d'énergie substantielle du procédé.

La cristallisation extractive consiste l'addition d'un solvant organique à la solution aqueuse du sel, ce qui provoque sa précipitation. Comme l'addition d'un électrolyte diminue la solubilité d'un solvant organique dans l'eau par effet de salting-out, l'addition d'un solvant organique à une solution saline aqueuse diminue la solubilité du sel, provoquant sa précipitation.

Intuitivement les molécules du solvant organique "capturent" certaines molécules d'eau laissant moins de molécules disponibles pour solvater le sel.

III.6.3. Déshydratation des solvants

Le problème de l'élimination de l'eau des solutions aqueuses de solvants organiques est très fréquent dans l'industrie. Généralement, les procédés de distillation ou de cristallisation de l'eau sont utilisés par refroidissement et filtration subséquente pour obtenir la déshydratation du solvant.

Une autre procédure de déshydratation, plus utilisée en laboratoire que dans l'industrie, est l'addition d'un sel inorganique. Le sel va provoquer l'apparition de deux phases, une phase riche en eau et une autre riche en solvant organique (salting-out). La quantité minimale d'eau dans la phase organique (degré maximal de déshydratation) sera obtenue lorsque la phase aqueuse est saturée en sel.

III.6.4. Purification de l'acide phosphorique

La prise en compte de l'effet du sel est fondamentale dans la purification de l'acide phosphorique obtenu par voie humide au moyen d'une extraction liquide-liquide. Ceci est dû à la présence d'impuretés salines provenant de l'attaque de la roche phosphatée par des acides (HCl ou HNO₃). Ces impuretés salines modifient l'équilibre Eau + Acide Phosphorique + Solvant.

III.6.5. Purification des biomolécules

L'extraction liquide-liquide est une méthode largement utilisée pour l'extraction de molécules biologiques: les biomolécules sont dénaturalisées dans des solvants organiques. Par conséquent, la technique utilisée consiste à ajouter deux polymères hydrophiles structurellement différents ou un polymère et un sel (par exemple du polyéthylène glycol et du phosphate de potassium) à la phase aqueuse homogène dans laquelle se trouve le biomolécule. Ainsi, deux phases largement aqueuses sont formées et, par conséquent, les biomolécules se trouvent dans un environnement approprié pendant l'extraction. Les protéines et les enzymes peuvent être purifiés en utilisant ce type de systèmes à retenir principalement dans l'une des phases. La séparation des protéines par le salting-out est l'une des méthodes les plus simples qui puissent être utilisées à cette fin, et elle était déjà utilisée au milieu de 1850 pour séparer les protéines du sang dans différentes fractions.

III.6.6. Dessalement de l'eau de mer

L'extraction avec des solvants a été proposée comme une méthode possible de dessalement de l'eau de mer. La procédure serait similaire à celle décrite dans la cristallisation extractive. Le solvant "humide" obtenu après la précipitation du sel par effet de salting-out, doit être récupéré (séché) pour être réintroduit dans le cristallisateur. La séparation de l'eau est obtenue par la formation de deux phases liquides (eau et solvant) par variation de température (Figure III-8). Les solvants étudiés pour une telle application ont été: des alcools et des amines de basse masse moléculaire. En particulier,

le 1-butanol a été mis en évidence comme l'alcool le plus approprié, bien que sa sélectivité soit inférieure à celle de certaines amines secondaires et tertiaires.

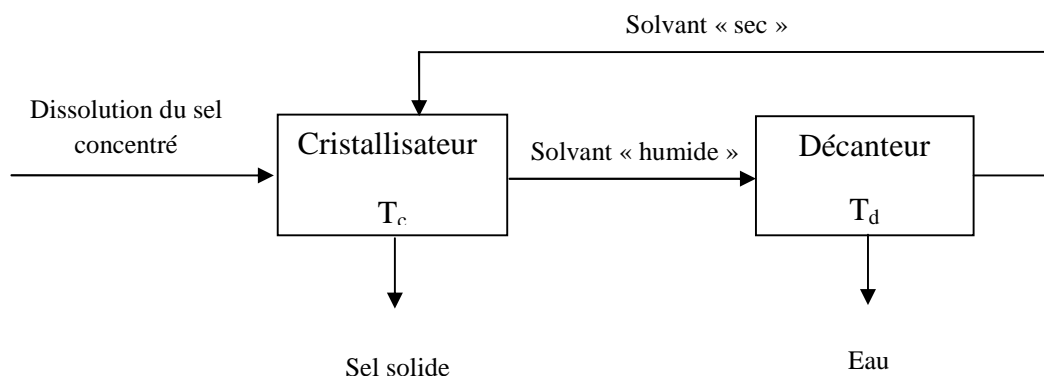


Figure III-8: Processus de la cristallisation extractive d'un sel inorganique [68].

Cependant, le phénomène inverse « salting-in » est également utilisé dans des applications industrielles importantes. La fabrication des détergents, la polymérisation en émulsion (caoutchouc) et la concentration d'antibiotiques et des vitamines à partir de solutions aqueuses dépendent, à un moment donné de leur fabrication, de l'effet de salting-in.

III.7. Méthodes de prédiction des données d'équilibre en présence du sel

Le développement de la modélisation des solutions d'électrolytes s'est fait suivant plusieurs approches que l'on peut classer en deux catégories à savoir une approche théorique et les méthodes empiriques, bien que cette distinction soit arbitraire. Les méthodes empiriques peuvent avoir une base théorique (le modèle de Pitzer par exemple) et les modèles dits théoriques peuvent être utilisés en incorporant des hypothèses et approximations qui les rapprochent des méthodes semi-empiriques [69]. Dans ces modèles, il est habituel d'admettre deux contributions:

- une résultante des forces à longue distance ;
- l'autre résulte des forces à courte distance [36].

III.7.1. Les modèles théoriques

Dans ce type d'approche, les représentations des propriétés thermodynamiques reposent sur la considération des forces d'interactions intermoléculaires qui tiennent compte,

notamment des interactions électrostatiques. Ces modèles utilisent les propriétés physiques propres aux espèces composant la solution telles que les rayons ioniques, les constantes diélectriques, les moments dipolaires..., pour prédire les propriétés macroscopiques de ces systèmes.

Nous pouvons différencier deux grands types de modèles théoriques, en fonction du type de potentiel intermoléculaire utilisé :

III.7.1.1. Primitif

Dans cette approche le solvant est considéré comme un milieu continu caractérisé uniquement par sa constance diélectrique, le modèle primitif décrit donc les interactions de répulsions (type sphère dures : forces résultantes de la distance minimale à laquelle des molécules peuvent se rapprocher) et électrostatiques induites par ce milieu continu sur les ions de la solution sous la forme d'un potentiel d'interaction longue distance.

Les modèles primitifs les plus courants sont les modèles de Debye-Hückel et les modèles MSA.

a) Modèle Debye-Hückel:

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Hückel [70]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions, qui est physiquement raisonnable dans le cas des solutions dilués mais cela n'est pas vraie lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Dans la version initiale de ce modèle, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles dans un milieu continu où leurs interactions sont définies par un potentiel électrostatique. Dans le cadre de ce modèle, le coefficient d'activité moyen s'exprime par:

$$\ln \gamma_{\pm} = -Z_+ Z_- A^{DH} \sqrt{I} \quad (\text{III.7})$$

Où :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2 \quad (\text{III.8})$$

I : est la force ionique de la solution, exprimée en concentration.

Z_i : est charge portée par les ions.

c_i : est la concentration de l'ion i .

A^{DH} : est la constante de Debye-Hückel dépendante de la température et de la constante diélectrique D_s du solvant, cette constante est donnée par la formule suivante :

$$A^{DH} = \sqrt{\frac{2f N_{av}}{1000}} \frac{e^2}{2,303(k_B D_s T)^{\frac{3}{2}}} \quad (\text{III.9})$$

e : est la charge électronique ($1,602 \cdot 10^{-19} C$)

N_{av} : est le nombre d'Avogadro ($6,0225 \cdot 10^{23}$)

T : est la température.

Les hypothèses émises sont:

- Les électrolytes se dissocient complètement dans l'eau sous forme ionique.
- Les ions sont assimilés à des sphères dures non polarisables.
- La seule force prise en compte est d'origine électrostatique.
- La répartition des ions est désordonnée.
- Le solvant eau est considéré comme un milieu diélectrique continu.

La validité de ce modèle a été démontrée pour les très fortes dilutions, cependant ce modèle appelé loi limite de Debye-Hückel n'est, dans la pratique, valable que dans un domaine de concentration très faible. Il a été ensuite étendu en tenant compte du diamètre des ions, par l'intermédiaire d'un paramètre " a' " appelé distance minimale d'approche.

La valeur de ce paramètre correspond généralement au rayon hydraté des ions, pour intégrer finalement l'influence de la solvation. Ce qui permet de déterminer le coefficient d'activité moyen des sels dans l'échelle des molarités. On a alors :

$$\ln \chi_{\pm} = \frac{-Z_+ Z_- A^{DH} \sqrt{I}}{1 + B^{DH} a' \sqrt{I}} \quad (\text{III.10})$$

B^{DH} : constante dépendante de la température et de la concentration.

En utilisant la forme générale (III.10), on peut étendre le domaine de validité jusqu'à 0,05 m avec un diamètre approprié. Au delà, le modèle prévoit, contrairement aux résultats expérimentaux, une déviation négative par rapport à l'idéalité [71,72].

A très forte dilution, le terme $B^{DH}\sqrt{I}$ devient négligeable devant 1, ce qui conduit à la loi limite de Debye-Hückel. L'intérêt de la loi limite de Debye-Hückel n'est donc pas dans son application en tant que telle, mais plutôt dans le fait que tout modèle thermodynamique cohérent doit tendre, à dilution infinie, vers cette expression. Elle sert donc de référence pour tous les modèles.

b) Modèle MSA

Le modèle MSA (Mean Spherical Approximation) est un modèle issu des méthodes de la thermodynamique statistique qui présente notamment comme avantage de prendre en compte de façon explicite la taille des ions. Plusieurs versions de cette famille de modèles existent, en fonction du potentiel de paires utilisé et d'hypothèses supplémentaires telles que la variation de la taille des ions en fonction de la concentration en électrolyte.

Dans ce paragraphe nous nous contenterons de donner quelques éléments concernant le modèle non primitif développé par Planche et Renon (1981) [73] ce modèle ayant ensuite été modifié par Ball et al. (1985) [74].

$$u_{ij}(r_{ij}) = \infty \text{ pour } r_{ij} < \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{III.11}$$

$$u_{ij}(r_{ij}) = -\frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 T D r_{ij}} + \frac{w_{ij}}{2\pi r_{ij} N} \delta' \left(r_{ij} - \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \right) \text{ pour } r_{ij} > \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{III.12}$$

L'équation de base du modèle est une expression de l'énergie libre dérivée de l'approximation MSA appliqué à un potentiel de paires u_{ij} prenant en compte trois contributions :

- une contribution des forces coulombiennes à longue distance.
- une contribution des forces de répulsion à courte distance.
- une contribution des interactions attractives, ou de contact, définie par un paramètre w_{ij} .

III.7.1.2. Non primitif

Dans ce cas le solvant n'est plus considéré comme un milieu continu mais comme un ensemble de molécules qui vont interagir avec les ions, des termes supplémentaires sont alors ajoutés.

La complexité mathématique de ces modèles les rend parfois difficiles à utiliser pour des systèmes autres que des systèmes binaires à un solvant et des solutions peu concentrées. Des simplifications ont donc été apportées mais celles-ci restreignent leurs applications.

III.7.2. Les modèles empiriques et semi-empiriques

La complexité des solutions d'électrolytes présentes dans les procédés industriels ne permettant pas en général une bonne représentation par les modèles théoriques. Des modèles semi-empiriques dérivant de modèles théoriques et de modèles empiriques ont été développés parallèlement. Ces modèles sont généralement construits en ajoutant au terme électrostatique (souvent Debye-Hückel) des termes pour tenir compte de façon, souvent, implicite des phénomènes de solvation.

III.7.2.1. Modèle de Guggenheim (1955)

Ce modèle est une extension du modèle de Debye-Hückel. Il comprend en plus du terme de Debye-Hückel, un terme empirique représenté par une expansion du Viriel au second ordre, tenant compte ainsi des interactions à courte distance entre les ions [75]. Pour une solution contenant w_s kg de solvant avec une molalité m_i , l'enthalpie libre d'excès G^E s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{G^E}{w_s RT} = \left(\frac{G^E}{n_w RT} \right)_{DH} + \sum_c \sum_a B_{ca} m_c m_a \quad (\text{III.13})$$

Les indices c et a correspondent aux cations et anions respectivement et B_{ca} est un paramètre binaire, ajustable à partir des données expérimentales ou évalué à partir des caractéristiques des ions [34]. Son application est limitée à la représentation des solutions aqueuses contenant un sel dans un domaine de concentrations ne dépassant pas 0,1 kg/mol de solvant.

III.7.2.2. Modèle de Pitzer (1973)

Ce modèle peut être considéré comme une reformulation et une extension du modèle de Guggenheim. En s'appuyant sur des bases théoriques, il montre que les paramètres introduits par Guggenheim représentant les interactions à courte distance entre deux espèces ioniques, dépendent de la force ionique de la solution et de la température. De plus, il introduit un terme du Viriel au troisième ordre pour tenir compte des interactions à courte distance entre trois solutés distincts. L'enthalpie libre d'excès devient :

$$\frac{G^E}{w_s} = F(I) + \sum_{ij} \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_{ijk} \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (\text{III.14})$$

Avec $F(I)$ la forme simplifiée du terme de Debye-Hückel et w_s est la masse de solvant (kg), tandis que m_i , m_j et m_k sont les molalités des ions i , j et k . λ_{ij} et μ_{ijk} représentent les paramètres d'interaction binaire. Contrairement aux paramètres λ_{ij} , la dépendance des paramètres μ_{ijk} en fonction de la force ionique est négligée. Ces deux types de paramètres sont symétriques et ajustables à partir des données expérimentales, ils représentent les interactions à courte distance.

Cette équation a été utilisée avec succès pour différents systèmes de solutions aqueuses. Cependant, le nombre de paramètres à déterminer et les paramètres ternaires limitent la capacité du modèle dans le domaine de l'extrapolation [76,77].

III.7.2.3. Modèles de composition locale

Le concept de composition locale a été introduit par Wilson (1964). Dans la littérature on trouve principalement deux extensions de modèles de ce type au cas des solutions ioniques. Il s'agit du modèle NRTL-électrolyte et du modèle UNIQUAC-électrolyte.

Si on désire traiter des solutions ioniques contenant plusieurs espèces moléculaires (par exemple des solvants mixtes), il est préférable d'utiliser des modèles reposant sur un formalisme de non-électrolytes. Les modèles de composition locale supposent que la répartition spatiale des espèces n'est pas aléatoire, du fait des différences entre les énergies d'interaction [78].

De manière générale, ces modèles décrivent l'enthalpie libre d'excès comme une somme de contributions :

$$G^E = G_{ELEC}^E + G_{NRTL}^E \text{ ou } G^E = G_{ELEC}^E + G_{UNIQUAC}^E \quad (\text{III.15})$$

Où G_{ELEC}^E représente une contribution propre aux ions contenant, au minimum, un terme de type Debye-Hückel.

a) Modèle NRTL-électrolyte

Ce modèle a été développé à partir des modèles de composition locale, qui sont appréciés pour leur capacité à représenter, entre autre, des propriétés d'équilibres liquide-vapeur des systèmes non électrolytiques. Le terme de composition locale utilisé

dans ce modèle, permet de tenir compte des interactions à courte distance entre les ions, les solutés moléculaires et les molécules du solvant. Ce terme est une modification du modèle NRTL exprimé par :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} G_{ji} \quad (\text{III.16})$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} G_{ji} = \exp(-r_{ji} \dagger_{ji}) \\ \dagger_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \end{cases}$$

g_{ji} : représente l'énergie d'interaction entre les espèces i et j .

x_i : la fraction molaire globale du composé i .

\dagger_{ji} et r_{ji} : sont des paramètres ajustables du modèle.

r_{ji} : est un paramètre qui tient compte du caractère non aléatoire de la distribution de i et j autour de i .

L'extension du modèle aux électrolytes a été proposée par Austgen [79]. Il fait intervenir un nombre important des paramètres à ajuster, pour tenir compte de toutes les interactions au sein de la solution. Des hypothèses ont été émises pour simplifier cette approche et réduire le nombre de paramètres ajustables, comme c'est le cas dans les travaux de Cruz et Renon et Ball et al [74,80].

b) Modèle UNIQUAC-électrolyte

Ce modèle développé à partir de la théorie de composition locale [81], a été étendu pour représenter des solutions d'électrolytes forts en solution aqueuse et en solvants mixtes. L'expression de l'enthalpie libre molaire d'excès fait intervenir un terme d'électrolyte pour représenter les interactions à longue distance dues aux ions, et un terme dérivé du modèle UNIQUAC pour représenter les interactions à courte distance entre toutes les espèces au sein de la solution. Ainsi, l'enthalpie libre molaire d'excès totale s'écrit :

$$g^E = g_{ELEC}^E + g_{UNIQUAC}^E \quad (\text{III.17})$$

Le terme UNIQUAC est la somme de deux contributions énergétiques différentes :

- Une contribution qui tient compte des différences de taille entre les particules (terme combinatoire) :

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\substack{\text{UNIQUAC} \\ \text{combinatoire}}} = \sum_i x_i \ln \frac{w_i}{x_i} + \frac{Z}{2} \ln \frac{n_i}{w_i} \quad \text{(III.18)}$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} n_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \\ w_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \end{cases}$$

r_i et q_i sont des paramètres de taille du corps pur correspondant, respectivement, au volume et à la surface.

- La deuxième contribution tient compte des interactions entre les divers composés. Elle est exprimée par le terme résiduel suivant :

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{\substack{\text{UNIQUAC} \\ \text{résiduel}}} = - \sum_i x_i q_i \ln \left(\sum_j n_j \mathfrak{E}_{ji} \right) \quad \text{(III.19)}$$

$$\text{Avec : } \mathfrak{E}_{ji} = \exp\left(\frac{-a_{ji}}{T}\right) \quad \text{Et : } a_{ji} = u_{ji} - u_{ii}$$

u_{ji} et u_{ii} sont des énergies d'interaction, considérés comme des paramètres binaires du modèle.

Ce modèle a été étendu initialement pour représenter l'influence d'électrolytes forts sur les équilibres de solvants purs et de mélanges de solvants. La représentation des coefficients d'activité moyens des espèces ioniques, et l'activité de l'eau dans des solutions binaires d'électrolytes forts est satisfaisante [8]. L'inconvénient de ce modèle est que le terme UNIQUAC fait intervenir beaucoup de paramètres binaires, dont certains dépendent de la température.

CHAPITRE III

Aspects généraux sur l'effet du sel

Chapitre IV

MATERIELS ET METHODES

D'ANALYSE

IV.1. Introduction

Ce chapitre représente une description des différents appareillages et produits chimiques utilisées ainsi que les techniques expérimentales pour la détermination des données des équilibres liquide-liquide des systèmes étudiés {eau + acide acétique + solvant (1-octanol, acétate d'éthyle ou dichlorométhane) en présence des deux sels (NaCl, Na₂SO₄) à une température ambiante de 20°C et une pression atmosphérique. La méthode d'analyse utilisée pour la détermination des courbes de solubilité est la méthode du point trouble et pour déterminer les droites d'équilibre on a basé sur la courbe d'étalonnage représentant la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration des constituants.

IV.2. Appareillages

Les appareils utilisés pour la détermination des données expérimentales sont :

- Un agitateur magnétique de type Nahita model 690 type, pour l'agitation des systèmes ternaires lors de la construction des courbes de solubilité et les droites d'équilibre.
- Une balance analytique de modèle Nahita 5034/200, avec une précision de $\pm 0,0001$ g pour déterminer les masses.
- Un réfractomètre de type WYA Abbe refractometer 2WA-J. Les fractions de chaque phase sont déterminées à l'aide d'un réfractomètre analogique couplé avec un appareil maintenu à la température de fonctionnement (dans l'annexe A.I vous trouverez le principe de fonctionnement d'un réfractomètre Abbe).

IV.3. Produits chimiques

Lors de l'étude des équilibres de phases de ce type des systèmes, on a besoin de trois composants : le soluté qui est l'acide acétique dissout dans un milieu aqueux (l'eau distillée comme diluant) et pour le solvant on a choisi trois solvants de différents fonction organique (alcool = 1-octanol, ester = acétate d'éthyle, solvant chloré = dichlorométhane). Pour les sels on a choisi le chlorure et le sulfate de sodium. Dans ce que suit on détaillera quelques caractéristiques physico-chimiques des constituants utilisés [82].

IV.3.1. Diluant

L'eau distillée est choisi comme le diluant pour tous les systèmes presque à cause de leur grande affinité et miscibilité, surtout pour notre cas avec les sels.

IV.3.2. Soluté

- Acide acétique :

L'acide acétique ou acide éthanoïque est un acide carboxylique avec une chaîne carbonée théorique en C2. C'est un solvant protique hydrophile (polaire), similaire à l'éthanol et l'eau. Ces propriétés de solvant et sa miscibilité font qu'il est largement utilisé dans l'industrie chimique.

Tableau IV-1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'acide acétique à 20°C.

| | |
|-----------------------------------|--|
| Formule brute | C ₂ H ₄ O ₂ |
| Provenance | BIOCHEM |
| Pureté (%) | 99,9 |
| Masse molaire (g/mol) | 60,052 |
| Densité (g/cm³) | 1,049 |
| Moment dipolaire (D) | 1,70 ± 0,03 |
| Solubilité dans l'eau | Miscible |
| Indice de réfraction | 1,3720 |

IV.3.3. Solvants

- 1-Octanol :

L'octan-1-ol ou n-octanol est un alcool linéaire de formule brute C₈H₁₈O. Il est produit à partir de l'éthanol. C'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines de (parfumerie, cosmétique, solvants, anti-écume, émulsifiants et agents de dispersion).

Tableau IV-2 : Caractéristiques physico-chimiques de 1-octanol à 20°C.

| | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Formule brute | C ₈ H ₁₈ O |
| Provenance | Fluca |
| Pureté (%) | > 96,0 |
| Masse molaire (g/mol) | 130,23 |
| Densité (g/cm³) | 0,825 |
| Moment dipolaire (D) | 1,76 |
| Solubilité dans l'eau (25 °C) | 0,540 g.l ⁻¹ |
| Indice de réfraction | 1,4276 |

- Acétate d'éthyle :

L'acétate d'éthyle (éthanoate d'éthyle) est un liquide, à l'odeur caractéristique fruitée. C'est un ester résultant de l'éthanol et de l'acide acétique utilisé principalement comme solvant. On le trouve, à l'état naturel, en faibles quantités dans le rhum et dans les raisins endommagés par la grêle. L'acétate d'éthyle est un solvant de polarité moyenne, peu toxique et non hygroscopique, qui possède une grande volatilité.

Tableau IV-3 : Caractéristiques physico-chimiques d'acétate d'éthyle à 20°C.

| | |
|------------------------------------|--|
| Formule brute | C ₄ H ₈ O ₂ |
| Provenance | BIOCHEM |
| Pureté (%) | 99,8 |
| Masse molaire (g/mol) | 88,11 |
| Densité (g/cm³) | 0,901 |
| Moment dipolaire (D) | 1,78 ± 0,09 |
| Solubilité dans l'eau | 87 g·l ⁻¹ |
| Indice de réfraction (25°C) | 1,3698 |

- Dichlorométhane:

Le dichlorométhane ou chlorure de méthylène est un composé chimique se présentant à température ambiante comme un liquide incolore et volatil émettant une odeur douceâtre relativement forte. Il est surtout utilisé comme solvant de composés organiques.

Tableau IV-4 : Caractéristiques physico-chimiques de dichlorométhane à 20°C.

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| Formule brute | CH ₂ Cl ₂ |
| Provenance | BIOCHEM |
| Pureté (%) | Min 99,0 |
| Masse molaire (g/mol) | 85 |
| Densité (g/cm³) | 1,326 |
| Moment dipolaire (D) | 1,14 |
| Solubilité dans l'eau | Non miscible |
| Indice de réfraction | 1,4210 |

IV.3.4. Sels

- Chlorure de sodium :

Le chlorure de sodium est un composé chimique ionique de formule NaCl. On l'appelle plus communément *sel de table* ou *sel de cuisine*, ou tout simplement *sel* dans le langage courant. Cette roche évaporite a l'aspect d'une matière cristalline, sèche et solide très soluble dans l'eau. Il s'agit une matière première de base, est utilisé dans l'industrie chimique pour produire de la soude, du chlore, puis de la soude caustique et de l'hydrogène.

Le chlorure de sodium est utilisé pour faciliter la séparation des huiles, le procédé est appelé « relargage par les sels ». Il est utilisé avec des huiles essentielles lors de leur extraction car son usage les rend moins solubles dans l'eau, facilitant ainsi leur récupération dans le processus de fabrication de la majorité des savons.

- Sulfate de sodium :

Le sulfate de sodium est un composé chimique courant formé d'un ion sulfate et de deux ions sodium. Lorsqu'il est à l'état anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule chimique Na_2SO_4 dont la forme naturelle est la thénardite des minéralogistes.

Les principales utilisations du sulfate de sodium concernent la fabrication de détergents et dans le procédé kraft le traitement de la pâte à papier. La moitié de la production mondiale provient de l'extraction de mirabilite ou de thénardite naturelles, et l'autre moitié de productions secondaires, notamment par sa récupération, dans des procédés de l'industrie chimique.

Tableau IV-5 : Caractéristiques physico-chimiques des sels.

| sels | Chlorure de sodium | sulfate de sodium |
|------------------------------|-------------------------|--|
| Formule brute | NaCl | Na_2SO_4 |
| Provenance | BIOCHEM | BIOCHEM |
| Pureté (%) | 99,5 | 99,0 |
| Masse molaire (g/mol) | 58,5 | 142,042 |
| Solubilité dans l'eau | 358,5 g·L ⁻¹ | 47,6 g·kg ⁻¹ (eau, 0 °C) |
| Système cristallin | cubique | monoclinique, orthorhombique ou hexagonal |

IV.4. Techniques expérimentales

Pour construire les courbes binodales ou les isothermes de la solubilité en utilisant la méthode du « point trouble » (Cloud point) décrite par Letcher et Siswana [83]. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et sont utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des conodale.

Les droites d'équilibres ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite par Briggs et Comings [84].

IV.4.1. Construction de la courbe de solubilité (binodale)

D'une manière générale, on détermine les points de la courbe binodale en rajoutant à un binaire hétérogène le troisième produit jusqu'à atteindre l'homogénéité. On repère le volume versé, et on calcule la composition du mélange.

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

➤ La première partie :

On doit préparer une série des mélanges binaires homogènes (eau saline + soluté) de masses connues. L'eau utilisée est mélangée avec des quantités bien déterminées du sel (5%, 10% et 20% en masse). Ensuite, les mélanges préparés ont été titré par du solvant à l'aide d'une burette. Les mélanges ont été maintenu dans un état d'agitation constante par un agitateur de type (Nahita Modèle 690) jusqu'à l'apparition de la turbidité au point trouble. On mesure le poids total du mélange quaternaire obtenu et à partir des bilans de matière on peut calculer la masse du solvant ajouté.

$$\sum_i m_i = m_T \quad \text{où : } i=1,2,3$$

➤ La deuxième partie :

Il s'agit de suivre les mêmes étapes précédentes, mais cette fois les mélanges binaires initiaux sont (solvant + eau saline), on ajoute le troisième élément (soluté) par titrage jusqu'à la disparition du trouble. On note les masses de chaque constituant.

IV.4.2. Construction des courbes d'étalonnage

Pour chaque système, des mélanges ternaires de masses connus des deux constituants miscibles et le sel sont préparés. Le quatrième constituant (le solvant) est ajouté progressivement au mélange à l'aide d'une burette jusqu'à l'apparition d'une turbidité et à l'aide d'une micropipette, une petite quantité de la solution est prise afin de mesurer l'indice de réfraction de chaque échantillon préparé à l'aide d'un réfractomètre Abbe.

L'ensemble des résultats obtenus sont représentés sous forme des courbes d'étalonnage qui sont construites à partir des données expérimentales obtenues précédemment, en traçant la variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions massiques du diluant et du solvant

pour chaque système (voir le chapitre V). Ces courbes ont servi pour déterminer les compositions inconnues des deux phases nécessaires à la construction des droites d'équilibres.

Les fractions massiques de chaque constituant sont obtenues à partir des masses initiales et la masse totale par la relation suivante :

Avec:

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

w_i : La fraction massique du constituant (i).

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

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

IV.4.3. Construction des droites d'équilibre (tie-lines)

En ajoutant des quantités du sel bien déterminés aux mélanges ternaires du (solvant + soluté + diluant) de masse égale à 10g mais avec des concentrations différentes, de telle façon à obtenir des systèmes quaternaires avec des pourcentages massiques en sel égaux à 5%, 10% et 20%.

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 3 heures jusqu'à dissolution complète du sel et afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 250 mL toute la nuit.

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 obtenues précédemment. Les résultats obtenus pour les droites d'équilibre seront illustrés dans le chapitre suivant.

Remarque :

Pour les systèmes ternaires sans sel on obtient les différentes courbes (solubilité, étalonnage et droites d'équilibre) en suivant les mêmes étapes précédentes sans ajouter le sel.

CHAPITRE IV

Matériels et méthodes d'analyse

Chapitre V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Introduction

Dans ce chapitre toutes les résultats expérimentaux des équilibres liquide-liquide obtenus pour les systèmes ternaires considérés (Eau+Acide Acétique+1-Octanol) et (Eau+Acide Acétique+Acétate d'éthyle) en absence et en présence des deux sels (NaCl, Na₂SO₄) sont présentés en utilisant différentes représentations graphiques. Aussi, une étude comparative de l'effet du solvant et l'effet du sel ajouté sur la récupération de l'acide acétique à partir des milieux aqueux est présentée en utilisant un autre système qui est déjà fait auparavant (Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane). Ensuite, les données expérimentales ont été soumises à un traitement empirique afin de tester leurs fiabilités par les corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand.

A la fin de ce chapitre, les paramètres d'interactions des modèles NRTL et ELECNRTL ont été calculés à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide du logiciel « Aspen Plus[®] ».

V.2. Résultats expérimentaux

V.2.1. Données d'équilibre liquide-liquide

Les systèmes suivants sont étudiés sous une pression atmosphérique et à une température ambiante de 293,15 K, et à différentes pourcentages massiques (5%, 10% et 20%) du sel:

- Eau+Acide Acétique+1-Octanol ;
- Eau+Acide Acétique+1-Octanol +Sel (NaCl, Na₂SO₄);
- Eau+Acide Acétique+Acétate d'éthyle ;
- Eau+Acide Acétique+Acétate d'éthyle + Sel (NaCl, Na₂SO₄);
- Eau+ Acide Acétique+Dichlorométhane ;
- Eau+ Acide Acétique+Dichlorométhane + Sel (NaCl, Na₂SO₄).

Selon la procédure expérimentale décrite précédemment, les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux et les figures ci-dessous. La complexité de ces mesures expérimentales a toujours été un facteur stimulant pour trouver des moyens théoriques permettant d'obtenir ces données. Par conséquent deux différentes corrélations rapportées dans la littérature (Othmer- Tobias et Hand) ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes ternaires à trois différents pourcentages d'un des deux sels (NaCl, Na₂SO₄) et leurs performances respectives comparées.

V.2.1.1. Système {eau + acide acétique + 1-octanol}:

Les données expérimentales pour le système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} en absence et en présence des deux sels (NaCl et Na₂SO₄) sont représentées sous forme d'une courbe de solubilité et des droites d'équilibres et sont indiqués dans les tableaux (V-1 jusqu'à V-4) respectivement. Les mêmes résultats obtenus ont été tracés dans un diagramme de phase triangulaire qui a été représenté sur les figures (V-2, V-6 et V-10).

V.2.1.1.1. Système {eau + acide acétique + 1-octanol} sans sel:

a) Courbe d'étalonnage

La figure suivante V-1 représente la courbe d'étalonnage qui est construit par la variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions massiques de l'eau et le 1-octanol.

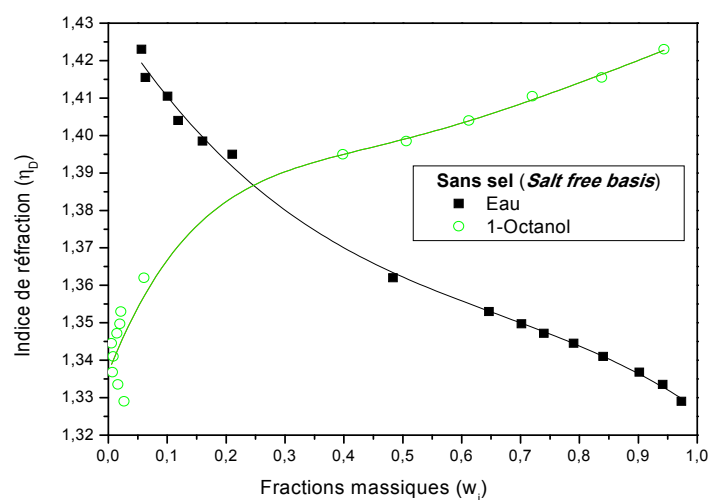


Figure V-1: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} sans sel.

b) Courbe de solubilité

Tableau V-1: Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} à T= 293,15 K.

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|--------|--------|--------|--------|
| 0,9733 | 0,0000 | 0,0267 | 1,3290 |
| 0,9413 | 0,0422 | 0,0164 | 1,3335 |
| 0,9016 | 0,0912 | 0,0070 | 1,3368 |
| 0,8402 | 0,1513 | 0,0085 | 1,3410 |
| 0,7902 | 0,2043 | 0,0054 | 1,3445 |
| 0,7394 | 0,2459 | 0,0145 | 1,3472 |
| 0,7017 | 0,2785 | 0,0197 | 1,3497 |
| 0,6465 | 0,3321 | 0,0213 | 1,3530 |
| 0,5742 | 0,4115 | 0,0141 | 1,3585 |
| 0,4835 | 0,4558 | 0,0605 | 1,3620 |
| 0,2105 | 0,3913 | 0,3981 | 1,3950 |
| 0,1600 | 0,3339 | 0,5059 | 1,3985 |
| 0,1185 | 0,2690 | 0,6123 | 1,4040 |
| 0,1005 | 0,1793 | 0,7201 | 1,4105 |
| 0,0630 | 0,0989 | 0,8380 | 1,4155 |
| 0,0564 | 0,0000 | 0,9436 | 1,4230 |

c) Droites d'équilibre

Tableau V-2: Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} à T= 293,15 K.

| Phase Aqueuse | | | Phase Organique | | |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₁ | W ₂ | W ₃ |
| 0,9228 | 0,0639 | 0,0133 | 0,0582 | 0,0664 | 0,8754 |
| 0,8767 | 0,1158 | 0,0075 | 0,0652 | 0,0842 | 0,8506 |
| 0,8402 | 0,1550 | 0,0048 | 0,0747 | 0,1068 | 0,8185 |
| 0,7969 | 0,1890 | 0,0141 | 0,0825 | 0,1243 | 0,7932 |
| 0,7497 | 0,2265 | 0,0238 | 0,0895 | 0,1395 | 0,7710 |
| 0,7081 | 0,2596 | 0,0323 | 0,0945 | 0,1506 | 0,7549 |

La représentation graphique des données des deux tableaux (V-1 et V-2) est montrée dans la figure suivante :

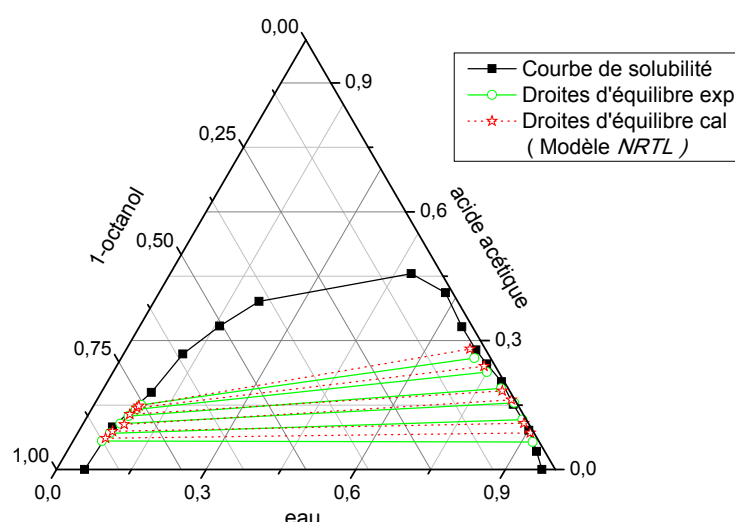


Figure V-2: Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} à T= 293,15 K.

D'après cette figure, on peut observer que le système étudié est de type I, et l'allure des droites d'équilibre, la solubilité de l'acide acétique dans l'eau est plus que celle dans le 1-octanol.

V.2.1.1.2. Système {eau + acide acétique + 1-octanol} avec sel:

Les tableaux (V-3 et V-4) présentent les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} et cela en présence du NaCl et Na₂SO₄ aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 20%. Alors que, les figures (V-6 et V-10) montrent les différentes courbes de solubilité (binodales) correspondantes.

▪ Avec NaCl:

Dans cette partie on a examiné le système {Eau+Acide Acétique +1-Octanol} en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium *NaCl*. Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5%, 10% et 20% en sel sont montrés dans la section suivante.

a) Courbe d'étalonnage

Les figures ci-dessous (V-3, V-4 et V-5) représentent les courbes d'étalonnage du système {Eau+Acide Acétique +1-Octanol + NaCl} à différents pourcentages du sel (5%, 10% et 20%). Ces courbes sont construites à partir des indices de réfractons des différentes fractions massiques de l'eau et du solvant en ajoutant un pourcentage bien défini du sel.

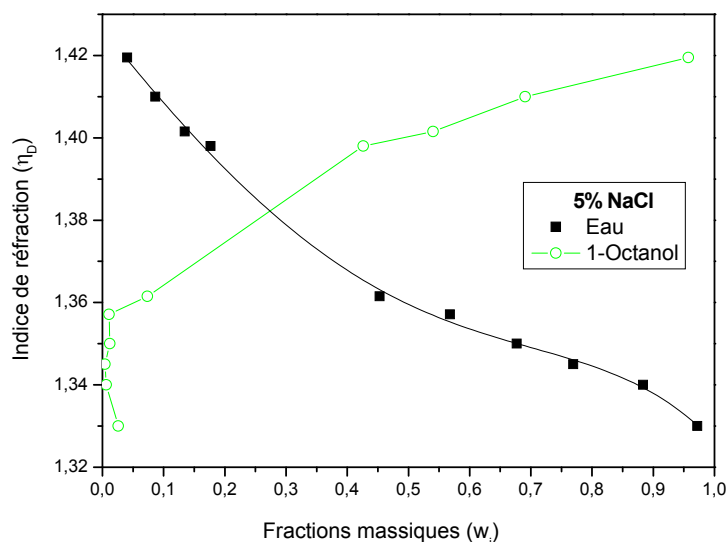


Figure V-3: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 5% NaCl.

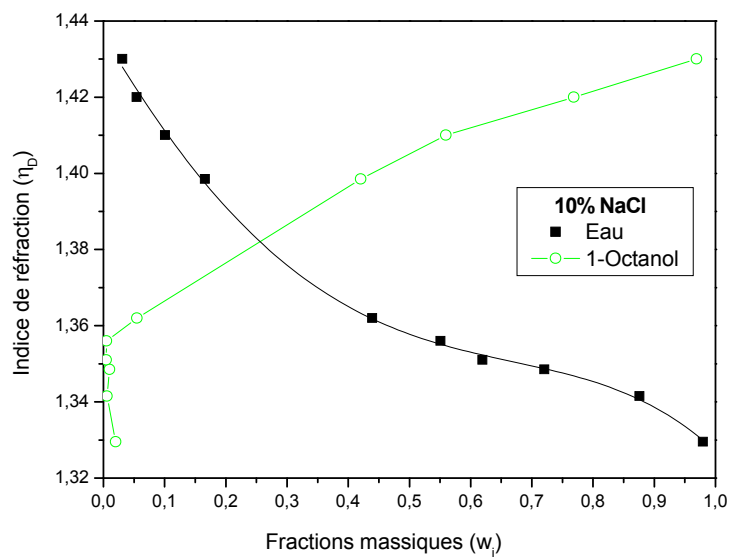


Figure V-4: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 10% NaCl.

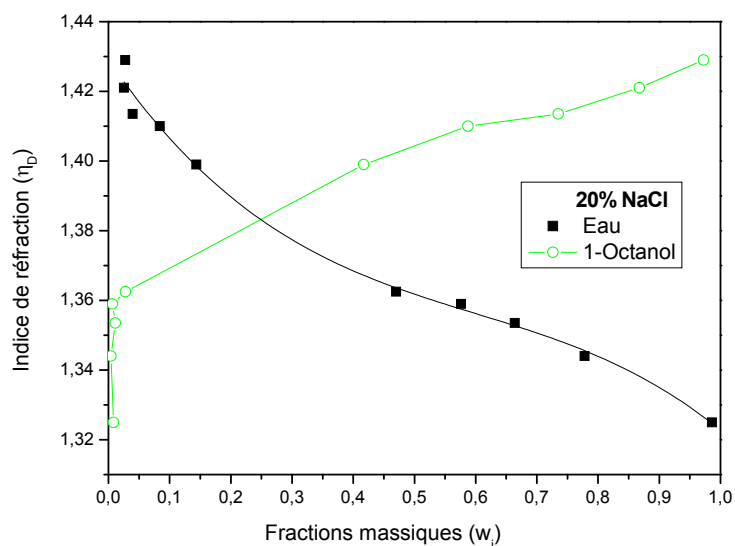


Figure V-5: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol(3)} avec 20% NaCl.

*b) Courbe de solubilité***Tableau V-3:** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système
{Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec NaCl.

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|-----------------|--------|--------|--------|
| <i>5% NaCl</i> | | | |
| 0,9721 | 0,0019 | 0,0260 | 1,3300 |
| 0,8834 | 0,1102 | 0,0064 | 1,3400 |
| 0,7695 | 0,2265 | 0,0040 | 1,3450 |
| 0,6768 | 0,3110 | 0,0122 | 1,3500 |
| 0,5679 | 0,4211 | 0,0110 | 1,3571 |
| 0,4531 | 0,4732 | 0,0737 | 1,3615 |
| 0,1768 | 0,3971 | 0,4261 | 1,3980 |
| 0,1347 | 0,3249 | 0,5404 | 1,4015 |
| 0,0867 | 0,2225 | 0,6908 | 1,4100 |
| 0,0406 | 0,0019 | 0,9575 | 1,4195 |
| <i>10% NaCl</i> | | | |
| 0,9797 | 0,0001 | 0,0202 | 1,3295 |
| 0,8760 | 0,1182 | 0,0058 | 1,3415 |
| 0,7204 | 0,2695 | 0,0101 | 1,3485 |
| 0,6192 | 0,3764 | 0,0044 | 1,3510 |
| 0,5506 | 0,4444 | 0,0050 | 1,3560 |
| 0,4394 | 0,5058 | 0,0548 | 1,3620 |
| 0,1661 | 0,4134 | 0,4205 | 1,3985 |
| 0,1007 | 0,3397 | 0,5596 | 1,4100 |
| 0,0543 | 0,1771 | 0,7686 | 1,4200 |
| 0,0310 | 0,0001 | 0,9689 | 1,4300 |
| <i>20% NaCl</i> | | | |
| 0,9861 | 0,0056 | 0,0083 | 1,3250 |
| 0,7783 | 0,2177 | 0,0040 | 1,3440 |
| 0,6640 | 0,3249 | 0,0111 | 1,3535 |
| 0,5764 | 0,4170 | 0,0066 | 1,3590 |
| 0,4701 | 0,5019 | 0,0280 | 1,3625 |
| 0,1437 | 0,4392 | 0,4171 | 1,3990 |
| 0,0840 | 0,3284 | 0,5876 | 1,4100 |
| 0,0397 | 0,2252 | 0,7351 | 1,4135 |
| 0,0253 | 0,1073 | 0,8674 | 1,4210 |
| 0,0276 | 0,0001 | 0,9723 | 1,4290 |

Les données de ce tableau sont figurées dans la figure (V-6).

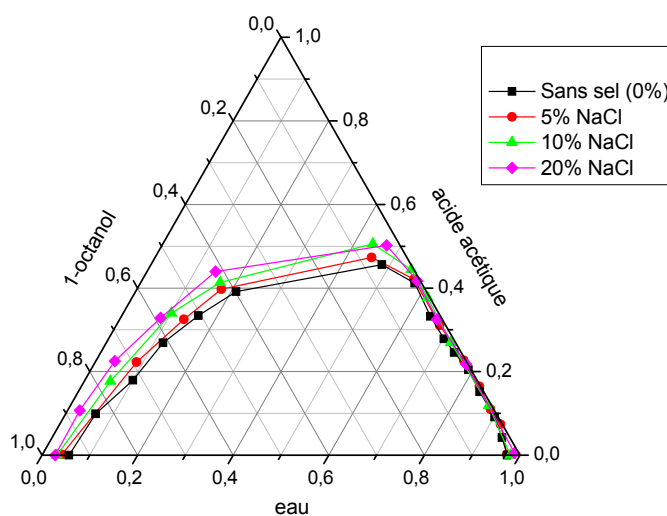


Figure V-6: Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + 1-Octanol+ NaCl} avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%.

D'après cette figure on peut observer que le système étudié reste toujours de type I et ne changera pas avec l'addition du sel monovalent mais cet ajout du sel provoque un changement dans la zone hétérogène qui s'élargit avec l'augmentation de la concentration du chlorure de sodium dans le milieu aqueux. En plus il n'y a pas de changement de la forme de la courbe de démixtion.

▪ Avec Na_2SO_4 :

Le même système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} est examiné en présence d'un sel bivalent et qui est le sulfate de sodium Na_2SO_4 . Les résultats obtenus sont montrés dans les tableaux suivants.

a) Courbe d'étalonnage

Les figures suivantes (V-7 jusqu'à V-9) représentent les courbes d'étalonnage du système {Eau+Acide Acétique +1-Octanol + Na_2SO_4 } à différents pourcentages du sel (5%, 10% et 20%).

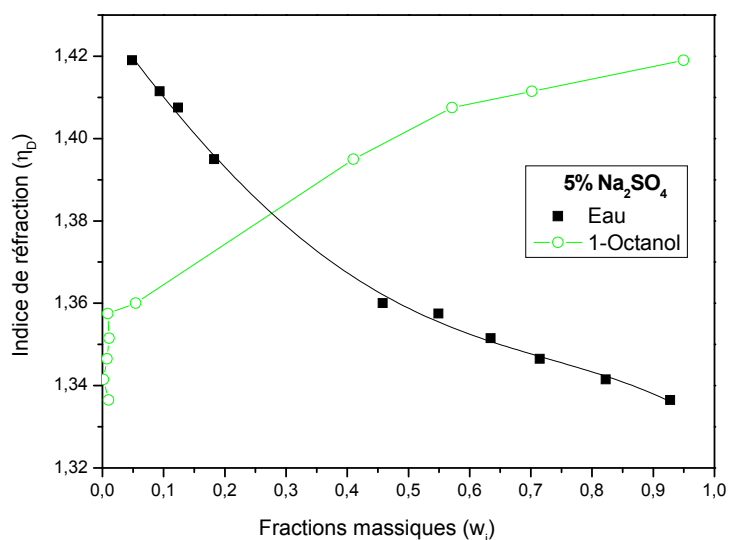


Figure V-7: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec 5% Na_2SO_4 .

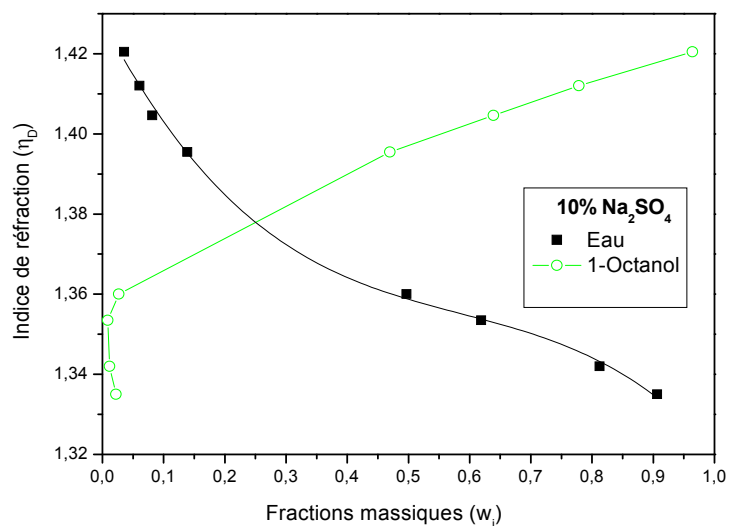


Figure V-8: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec 10% Na_2SO_4 .

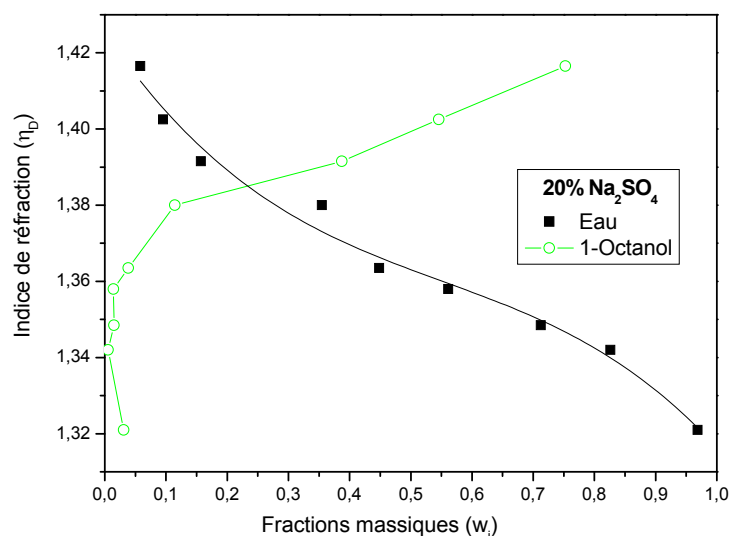


Figure V-9: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec 20% Na_2SO_4 .

b) Courbe de solubilité

Tableau V-4: Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec Na_2SO_4 .

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|--|--------|--------|--------|
| 5% Na_2SO_4 | | | |
| 0,9276 | 0,0622 | 0,0102 | 1,3365 |
| 0,8687 | 0,1298 | 0,0015 | 1,3415 |
| 0,8223 | 0,1759 | 0,0018 | 1,3465 |
| 0,7145 | 0,2781 | 0,0074 | 1,3515 |
| 0,6342 | 0,3551 | 0,0107 | 1,3575 |
| 0,5493 | 0,4419 | 0,0088 | 1,3600 |
| 0,4578 | 0,4880 | 0,0542 | 1,3950 |
| 0,1828 | 0,4072 | 0,4100 | 1,4075 |
| 0,1239 | 0,3050 | 0,5711 | 1,4115 |
| 0,0938 | 0,2047 | 0,7015 | 1,4190 |
| 0,0483 | 0,0024 | 0,9493 | 1,3365 |
| 10% Na_2SO_4 | | | |
| 0,9062 | 0,0717 | 0,0221 | 1,3350 |
| 0,8123 | 0,1759 | 0,0118 | 1,3420 |
| 0,6944 | 0,2953 | 0,0103 | 1,3535 |
| 0,6188 | 0,3726 | 0,0086 | 1,3600 |
| 0,4969 | 0,4765 | 0,0266 | 1,3955 |
| 0,4153 | 0,5094 | 0,0753 | 1,4046 |
| 0,1387 | 0,3918 | 0,4695 | 1,4120 |
| 0,0813 | 0,2799 | 0,6388 | 1,4205 |
| 0,0607 | 0,1606 | 0,7787 | 1,3350 |
| 0,0357 | 0,0004 | 0,9639 | 1,3420 |

| <i>20% Na₂SO₄</i> | | | |
|---|--------|--------|--------|
| 0,9685 | 0,0004 | 0,9685 | 1,3210 |
| 0,8261 | 0,1683 | 0,8261 | 1,3420 |
| 0,7126 | 0,2722 | 0,7126 | 1,3485 |
| 0,5614 | 0,4244 | 0,5614 | 1,3580 |
| 0,4485 | 0,5132 | 0,4485 | 1,3635 |
| 0,3547 | 0,5306 | 0,3547 | 1,3800 |
| 0,1571 | 0,4555 | 0,1571 | 1,3915 |
| 0,0952 | 0,3589 | 0,0952 | 1,4025 |
| 0,0582 | 0,1893 | 0,0582 | 1,4165 |
| 0,0508 | 0,0004 | 0,0508 | 1,3210 |

Ces résultats expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :

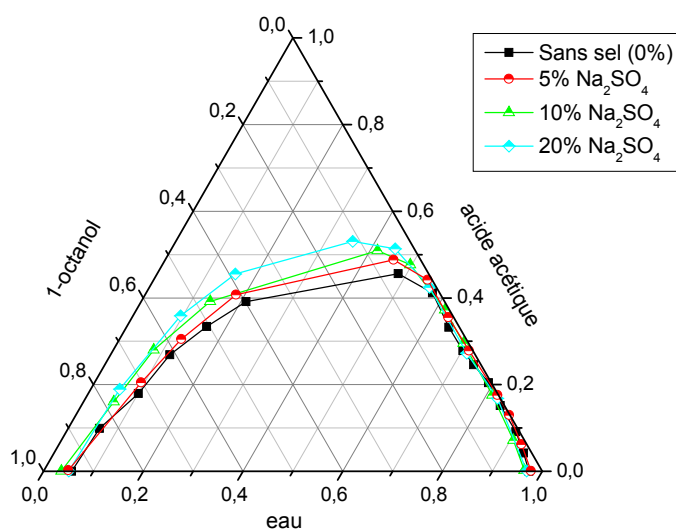


Figure V-10: Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + 1-Octanol+ Na₂SO₄} avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%.

Dans la figure ci-dessus, on peut voir que le système étudié est toujours de type I et ne changera pas avec l'addition du sel bivalent. La forme de la courbe de solubilité ne change pas mais la phase hétérogène s'élargie avec l'augmentation de la concentration du sulfate de sodium dans le milieu.

V.2.1.2. Système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle}:

Les données expérimentales pour le système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} en absence et en présence des deux sels (NaCl et Na₂SO₄) sont représentées sous forme d'une courbe de solubilité et des droites d'équilibres et sont indiqués dans les tableaux (V-5 jusqu'à V-8) respectivement. Les mêmes résultats obtenus ont été

tracés dans un diagramme de phase triangulaire qui a été représenté sur les figures (V-12, V-16 et V-20).

V.2.1.2.1. Système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} sans sel:

a) Courbe d'étalonnage

La figure suivante (V-11) représente la courbe d'étalonnage qui est construit par la variation de l'indice de réfraction en fonction des fractions massiques de l'eau et l'acétate d'éthyle.

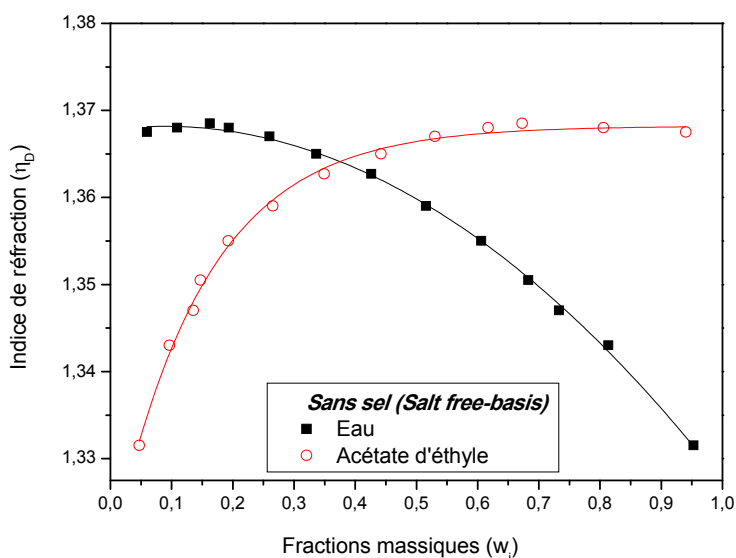


Figure V-11: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} sans sel.

b) Courbe de solubilité

Tableau V-5: Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} à $T= 293,15$ K.

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|--------|--------|--------|--------|
| 0,9526 | 0,0000 | 0,0474 | 1,3315 |
| 0,8137 | 0,0896 | 0,0967 | 1,3430 |
| 0,7330 | 0,1317 | 0,1353 | 1,3470 |
| 0,6829 | 0,1702 | 0,1470 | 1,3505 |
| 0,6057 | 0,2016 | 0,1927 | 1,3550 |
| 0,5158 | 0,2189 | 0,2653 | 1,3590 |
| 0,4263 | 0,2245 | 0,3492 | 1,3627 |

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| 0,3363 | 0,2217 | 0,4420 | 1,3650 |
| 0,2600 | 0,2096 | 0,5304 | 1,3670 |
| 0,1625 | 0,1647 | 0,6728 | 1,3680 |
| 0,1090 | 0,0852 | 0,8058 | 1,3685 |
| 0,0596 | 0,0000 | 0,9404 | 1,3675 |

c) Droites d'équilibre

Tableau V-6: Données expérimentales d'équilibre (droites d'équilibre) du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} à T= 293,15 K

| Phase Aqueuse | | | Phase Organique | | |
|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₁ | W ₂ | W ₃ |
| 0,8519 | 0,0653 | 0,0828 | 0,0891 | 0,0312 | 0,8797 |
| 0,7937 | 0,0996 | 0,1067 | 0,1002 | 0,1084 | 0,7914 |
| 0,7522 | 0,1227 | 0,1251 | 0,1451 | 0,1392 | 0,7157 |
| 0,6962 | 0,1522 | 0,1516 | 0,1769 | 0,1780 | 0,6452 |
| 0,6289 | 0,1841 | 0,187 | 0,2389 | 0,1900 | 0,5711 |

La représentation graphique des données des deux tableaux (V-5 et V-6) est montrée dans la figure suivante :

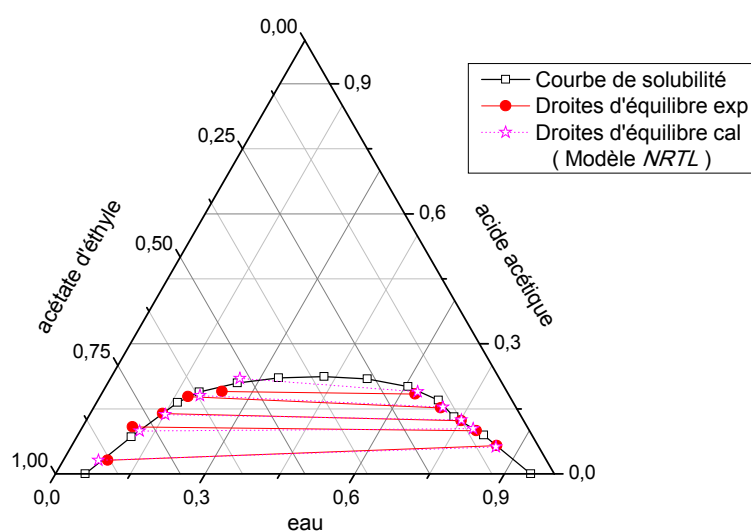


Figure V-12: Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} à T= 293,15 K.

D'après la figure V-12 ci-dessus, le système étudié est de type I, et la pente des droites d'équilibre montre que la solubilité de l'acide acétique dans l'eau est un peu plus que celle dans l'acétate d'éthyle.

V.2.1.2.2. Système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} avec sel:

Les tableaux (V-7 et V-8) présentent les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle(3)} et cela en présence du NaCl et Na₂SO₄ aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 20%. Alors que, les figures (V-16 et V-20) montrent les différentes courbes de solubilité (binodales) correspondantes.

▪ Avec NaCl:

Dans cette partie on a examiné le système {Eau+Acide Acétique +Acétate d'éthyle} en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium *NaCl*. Les résultats expérimentaux pour différents pourcentages massiques de 5%, 10% et 20% en sel sont montrés dans la section suivante.

a) Courbe d'étalonnage

Les figures ci-dessous (V-13, V-14 et V-15) représentent les courbes d'étalonnage du système {Eau+Acide Acétique +Acétate d'éthyle + NaCl} à différents pourcentages du sel (5%, 10% et 20%). Ces courbes sont construites à partir des indices de réfractons des différentes fractions massiques de l'eau et du solvant en ajoutant un pourcentage bien défini du sel.

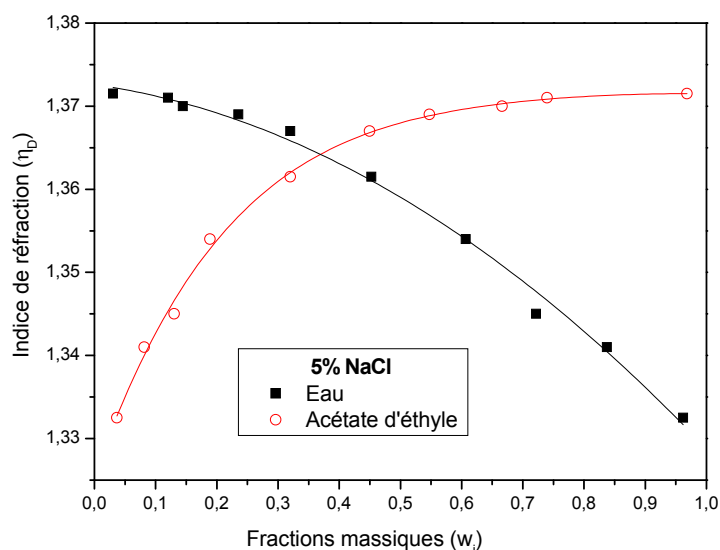


Figure V-13: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 5% NaCl.

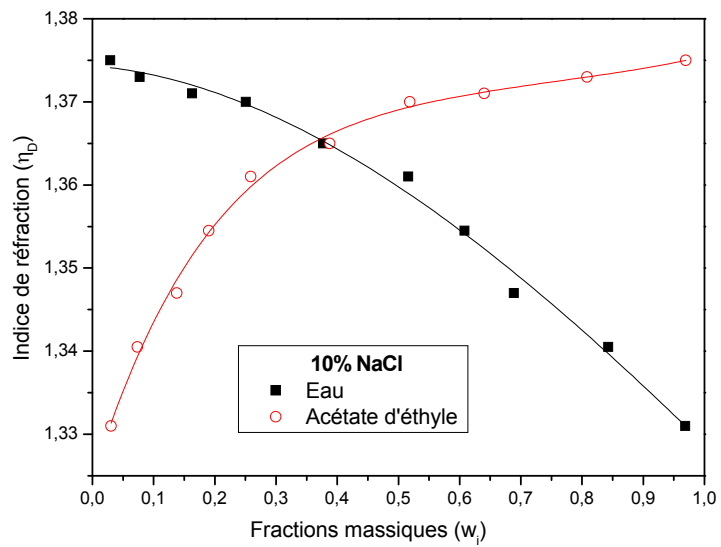


Figure V-14: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 10% NaCl.

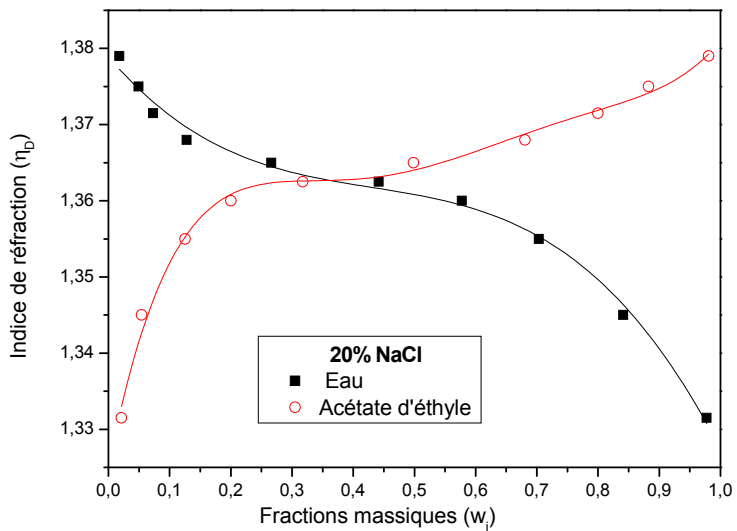


Figure V-15: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 20% NaCl.

*b) Courbe de solubilité***Tableau V-7:** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système
{Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec NaCl.

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|-----------------|--------|--------|--------|
| <i>5% NaCl</i> | | | |
| 0,9619 | 0,0012 | 0,0369 | 1,3325 |
| 0,8373 | 0,0811 | 0,0816 | 1,3410 |
| 0,7216 | 0,1480 | 0,1304 | 1,3450 |
| 0,6068 | 0,2045 | 0,1887 | 1,3540 |
| 0,4525 | 0,2276 | 0,3199 | 1,3615 |
| 0,3199 | 0,2303 | 0,4498 | 1,3670 |
| 0,2351 | 0,2173 | 0,5476 | 1,3690 |
| 0,1446 | 0,1891 | 0,6663 | 1,3700 |
| 0,1202 | 0,1400 | 0,7398 | 1,3710 |
| 0,0306 | 0,0011 | 0,9683 | 1,3715 |
| <i>10% NaCl</i> | | | |
| 0,9686 | 0,0011 | 0,0303 | 1,3310 |
| 0,8428 | 0,0835 | 0,0737 | 1,3405 |
| 0,6888 | 0,1735 | 0,1377 | 1,3470 |
| 0,6080 | 0,2019 | 0,1901 | 1,3545 |
| 0,5162 | 0,2250 | 0,2588 | 1,3610 |
| 0,3770 | 0,2354 | 0,3876 | 1,3650 |
| 0,2509 | 0,2303 | 0,5188 | 1,3700 |
| 0,1628 | 0,1968 | 0,6404 | 1,3710 |
| 0,0773 | 0,1145 | 0,8082 | 1,3730 |
| 0,0294 | 0,0011 | 0,9695 | 1,3750 |
| <i>20% NaCl</i> | | | |
| 0,9776 | 0,0012 | 0,0212 | 1,3315 |
| 0,8414 | 0,1042 | 0,0544 | 1,3500 |
| 0,7034 | 0,1711 | 0,1255 | 1,3550 |
| 0,5775 | 0,2223 | 0,2002 | 1,3595 |
| 0,4418 | 0,2404 | 0,3178 | 1,3615 |
| 0,2661 | 0,2353 | 0,4986 | 1,3645 |
| 0,1278 | 0,1915 | 0,6807 | 1,3680 |
| 0,0730 | 0,1273 | 0,7997 | 1,3715 |
| 0,0492 | 0,0681 | 0,8827 | 1,3755 |
| 0,0181 | 0,0011 | 0,9808 | 1,3800 |

Les données de ce tableau sont tracées dans le diagramme triangulaire dans la figure (V-16).

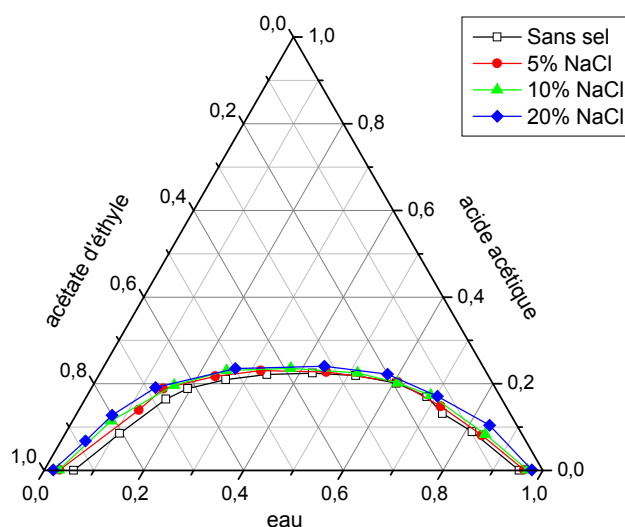


Figure V-16: Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + Acétate d'éthyle + NaCl} avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%.

D'après cette figure on peut observer que le système étudié reste toujours de type I et ne changera pas avec l'addition du sel monovalent, mais cet ajout du sel provoque un changement dans la zone hétérogène qui s'élargie avec l'augmentation de la concentration du chlorure de sodium dans le milieu aqueux. En plus, il n'y a pas de changement de la forme de la courbe de démixtion.

▪ **Avec Na_2SO_4 :**

Le même système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} est examiné en présence d'un sel bivalent et qui est le sulfate de sodium Na_2SO_4 . Les résultats obtenus sont montrés dans les figures suivantes.

a) Courbe d'étalonnage

Les figures suivantes (V-17 jusqu'à V-19) représentent les courbes d'étalonnage du système {Eau+Acide Acétique +1-Octanol + Na_2SO_4 } à différents pourcentages du sel (5%, 10% et 20%).

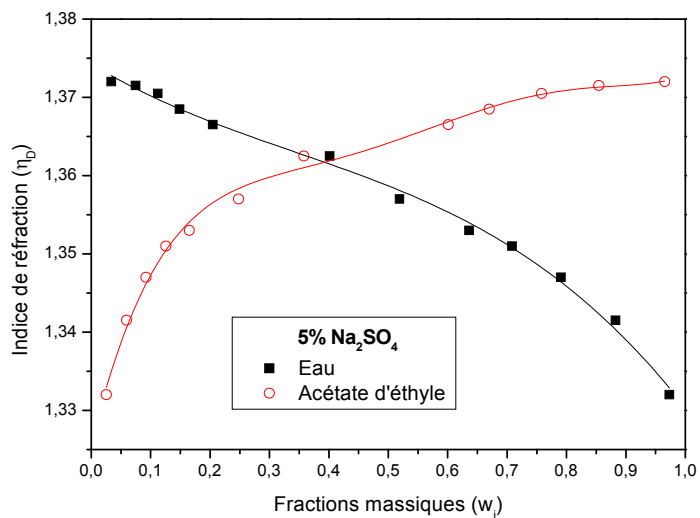


Figure V-17: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 5% Na_2SO_4 .

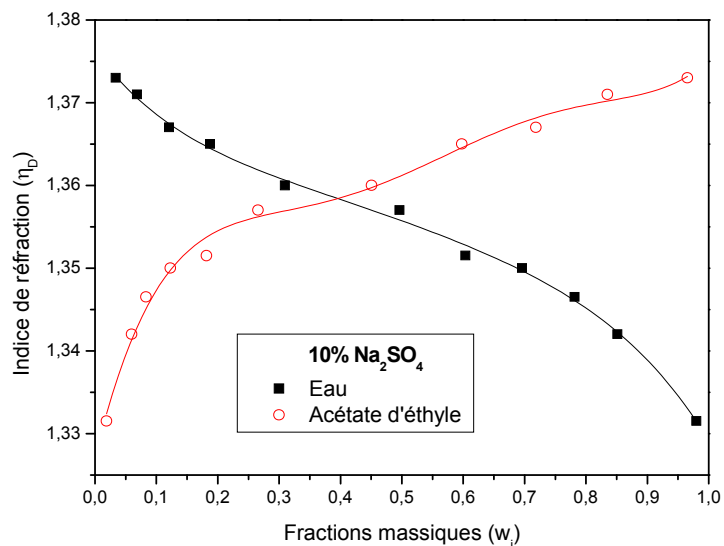


Figure V-18: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 10% Na_2SO_4 .

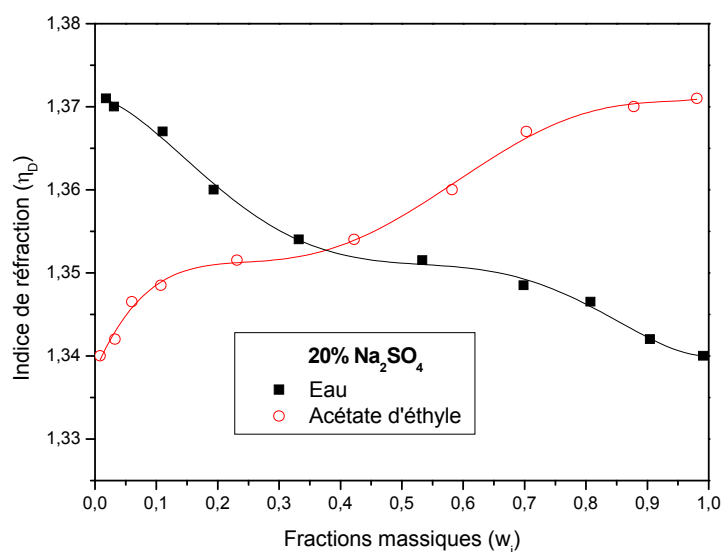


Figure V-19: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec 20% Na_2SO_4 .

b) Courbe de solubilité

Tableau V-8: Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec Na_2SO_4 .

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|--|--------|--------|--------|
| 5% Na_2SO_4 | | | |
| 0,9732 | 0,0012 | 0,0256 | 1,3320 |
| 0,8825 | 0,0580 | 0,0595 | 1,3415 |
| 0,7907 | 0,1169 | 0,0924 | 1,3470 |
| 0,7083 | 0,1658 | 0,1259 | 1,3510 |
| 0,6360 | 0,1992 | 0,1648 | 1,3530 |
| 0,5190 | 0,2327 | 0,2483 | 1,3570 |
| 0,4015 | 0,2404 | 0,3581 | 1,3625 |
| 0,2045 | 0,1946 | 0,6009 | 1,3665 |
| 0,1486 | 0,1812 | 0,6702 | 1,3685 |
| 0,1119 | 0,1299 | 0,7582 | 1,3705 |
| 0,0746 | 0,0707 | 0,8547 | 1,3715 |
| 0,0337 | 0,0011 | 0,9652 | 1,3720 |
| 10% Na_2SO_4 | | | |
| 0,9799 | 0,0011 | 0,0190 | 1,3315 |
| 0,8514 | 0,0888 | 0,0598 | 1,3420 |
| 0,7817 | 0,1350 | 0,0833 | 1,3465 |
| 0,6960 | 0,1811 | 0,1229 | 1,3500 |
| 0,6036 | 0,2146 | 0,1818 | 1,3515 |
| 0,4963 | 0,2380 | 0,2657 | 1,3570 |
| 0,3094 | 0,2400 | 0,4506 | 1,3600 |
| 0,1875 | 0,2146 | 0,5979 | 1,3650 |
| 0,1208 | 0,1607 | 0,7185 | 1,3670 |

| | | | |
|--------|---|--------|--------|
| 0,0684 | 0,0965 | 0,8351 | 1,3710 |
| 0,0337 | 0,0011 | 0,9652 | 1,3730 |
| | 20% Na₂SO₄ | | |
| 0,9907 | 0,0011 | 0,0082 | 1,3400 |
| 0,9043 | 0,0630 | 0,0327 | 1,3420 |
| 0,8074 | 0,1323 | 0,0603 | 1,3465 |
| 0,6985 | 0,1942 | 0,1073 | 1,3485 |
| 0,5333 | 0,2353 | 0,2314 | 1,3515 |
| 0,3322 | 0,2457 | 0,4221 | 1,3540 |
| 0,1933 | 0,2250 | 0,5817 | 1,3600 |
| 0,1103 | 0,1865 | 0,7032 | 1,3670 |
| 0,0310 | 0,0911 | 0,8779 | 1,3700 |
| 0,0181 | 0,0011 | 0,9808 | 1,3710 |

Ces résultats expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :

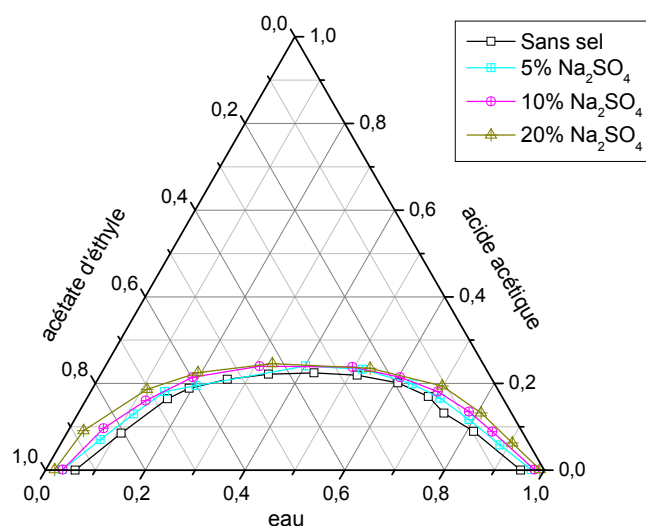


Figure V-20: Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + Acétate d'éthyle + Na₂SO₄} avec fractions massiques du sel 5%, 10% et 20%.

Dans la figure ci-dessus on peut voir que le système étudié est toujours de type I et ne changera pas avec l'addition du sel bivalent. La forme de la courbe de solubilité ne change pas mais la phase hétérogène s'élargit avec l'augmentation de la concentration du sulfate de sodium dans le milieu.

V.2.1. 3. Système {eau + acide acétique + DCM}:

Les données expérimentales pour le système ternaire {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} en absence et en présence des deux sels (NaCl et Na₂SO₄) sont représentées sous forme d'une courbe de solubilité et des droites d'équilibres et sont indiqués dans des tableaux

qui sont présentés dans l'annexe (voir annexe A.III). Les mêmes résultats obtenus ont été tracés dans un diagramme de phase triangulaire qui a été représenté sur les figures (V-21, V-22 et V-23).

V.2.1.3.1. Système {eau + acide acétique + DCM} sans sel:

La figure suivante représente la courbe de solubilité et les droites d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle NRTL:

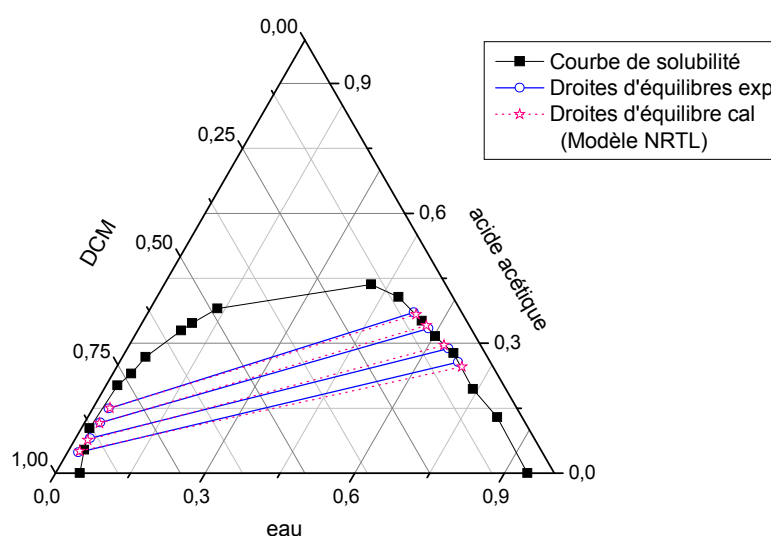


Figure V-21: Diagramme d'équilibre du système ternaire (Eau + Acide Acétique + Dichlorométhane) représentant la courbe de solubilité et les droites d'équilibre.

Dans la figure IV-21, on peut observer que le système étudié est de type I, et l'allure des droites d'équilibre montre que la solubilité de l'acide acétique dans le dichlorométhane est plus que celle dans l'eau.

V.2.1.3.2. Système {eau + acide acétique + DCM} avec sel:

Les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système {Eau + Acide Acétique + DCM} et cela en présence du NaCl et Na₂SO₄ aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 20% alors que les figures (V-22 et V-23) montrent les différentes courbes de solubilité (binodales) correspondantes.

- **Avec NaCl:**

Dans cette partie on a examiné le système {Eau + Acide Acétique + DCM} en présence d'un sel monovalent, le chlorure de sodium. Les résultats expérimentaux pour

différents pourcentages massiques de 5%, 10% et 20% en sel sont montrés dans la figure suivante.

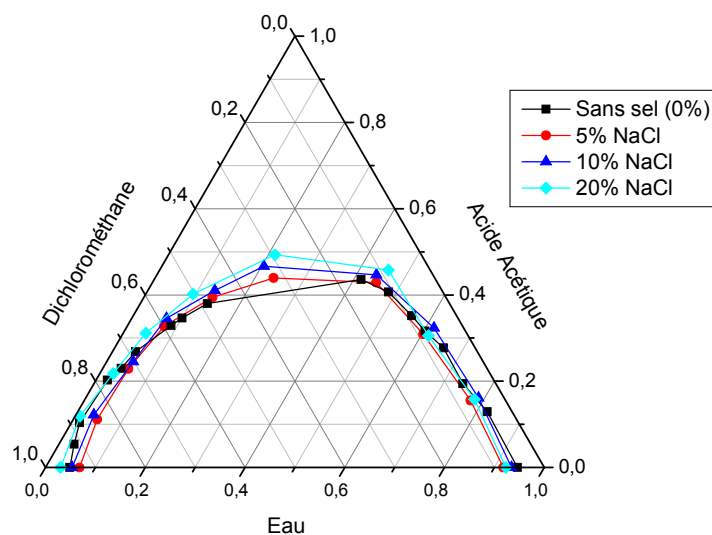


Figure V-22: Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau + Acide Acétique + DCM + NaCl} avec 5%, 10% et 20% du sel.

▪ **Avec Na_2SO_4 :**

Le même système {Eau (1) +Acide Acétique (2) +Dichlorométhane (3)} est examiné en présence d'un sel bivalent qui est le sulfate de sodium à différents pourcentages (5% et 10%). A 20% du Na_2SO_4 , nous n'obtenons pas des données d'équilibre car à cette concentration il se produit une précipitation du sel ce qui engendre l'obtention d'une troisième phase c'est la phase solide. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure V-24.

Dans les deux figures (V-22 et V-23), les courbes de solubilité sont de type I et la zone hétérogène augmente avec l'augmentation du pourcentage du sel ajouté.

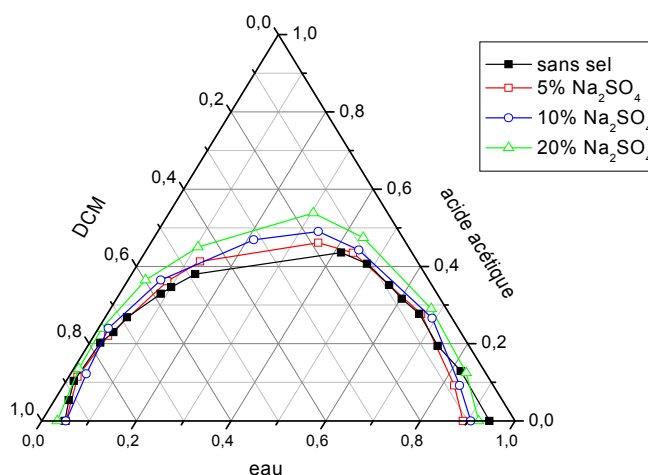


Figure V-23: Comparaison des courbes de solubilité du système quaternaire {Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane+ Na_2SO_4 } à 5%, 10% et 20% du sel.

V.2.2. Coefficient de distribution et facteur de séparation

Pour plus d'exploitation des résultats de l'effet du solvant et l'effet de l'addition des sels sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (1-Octanol, Acétate d'éthyle ou DCM) (3)} on va utiliser le terme de coefficient de distribution et le facteur de séparation. Les résultats obtenus sont présentés par la courbe de distribution et la courbe de sélectivité dans les figures suivantes.

V.2.2.1. Système {eau + acide acétique + solvant} sans sel:

Le tableau ci-dessous résume les coefficients de distribution et les facteurs de séparation des systèmes ternaires étudiés {eau + acide acétique + solvant (1-octanol, acétate d'éthyle et dichlorométhane)}. Les données de ce tableau sont tracées dans la figure V-24 qui présente la courbe de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide acétique dans la phase aqueuse, et dans la figure V-25 qui présente le facteur de séparation en fonction de la fraction massique de l'acide acétique dans la phase aqueuse.

Tableau V-9: Coefficients de distribution et facteurs de séparation du système
 {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (3)} à T= 293.15 K.

| Système | D ₁ | D ₂ | S |
|---|----------------|----------------|---------|
| Eau + Acide acétique + 1-Octanol | 0,0631 | 1,0391 | 16,4760 |
| | 0,0744 | 0,7271 | 9,7770 |
| | 0,0889 | 0,6890 | 7,7500 |
| | 0,1035 | 0,6577 | 6,3527 |
| | 0,1194 | 0,6159 | 5,1591 |
| | 0,1335 | 0,5801 | 4,3469 |
| Eau + Acide acétique + Acétate d'éthyle | 0,1046 | 0,4781 | 4,5712 |
| | 0,1262 | 1,0885 | 8,6227 |
| | 0,1929 | 1,1344 | 5,8811 |
| | 0,2541 | 1,1692 | 4,6019 |
| | 0,3799 | 1,0321 | 2,7166 |
| Eau + Acide acétique + DCM | 0,0323 | 0,1864 | 5,7793 |
| | 0,0451 | 0,2805 | 6,2261 |
| | 0,0542 | 0,3495 | 6,4431 |
| | 0,0601 | 0,4017 | 6,6878 |

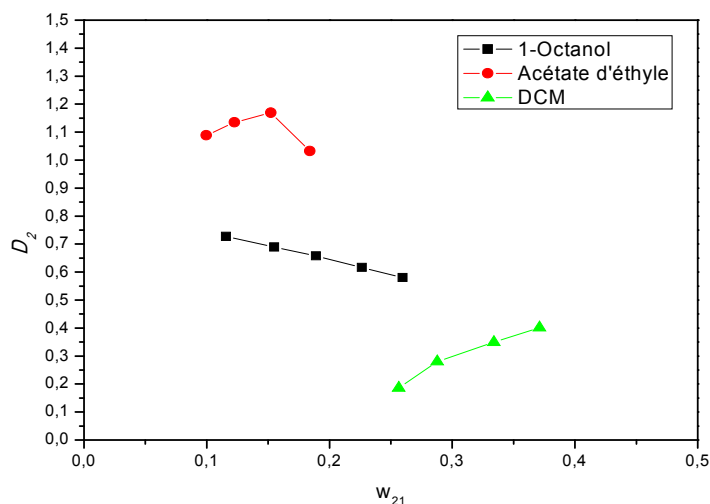


Figure V-24 : Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + solvant} à T= 293.15 K.

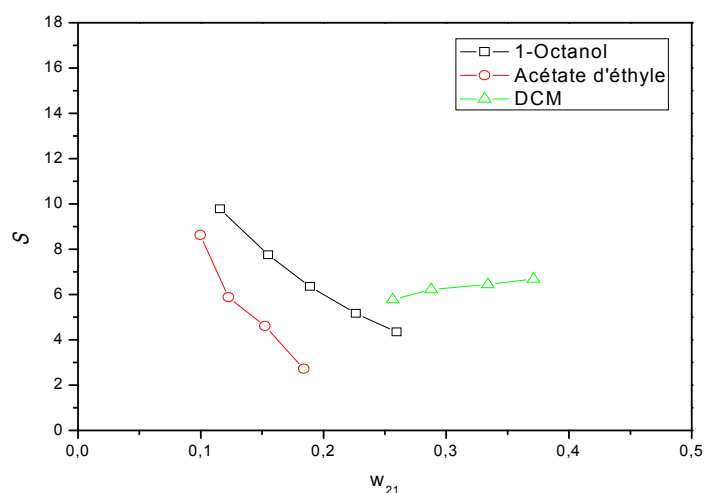


Figure V-25 : Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + solvant} à $T=293,15$ K.

D'après les résultats du tableau et la figure précédente (V-24), on peut voir que l'acide acétique est préférentiellement soluble dans l'acétate d'éthyle et dans le 1-octanol ($D_2 > 1$) que dans le dichlorométhane. Dans la figure (V-25), les valeurs du facteur de séparation sont supérieures à 1 ce qui confirme que l'extraction de l'acide acétique par ces trois solvants (1-octanol, acétate d'éthyle et DCM) est possible. Ces valeurs sont pour le 1-octanol varie de 4,35-16,5, pour l'acétate d'éthyle varie entre 2,71-8,62 et pour le DCM varie entre 5,77-6,68. Le 1-octanol a un facteur de séparation le plus élevé que les autres solvants ($S=16,4760$), c'est-à-dire il peut servir comme un solvant approprié pour la récupération de l'acide acétique à partir des solutions aqueuses.

V.2.2.2. Système {eau + acide acétique + solvant} avec sel:

Les tableaux V-10 et V-11 représentent les valeurs de coefficient de distribution et les valeurs de facteur de séparation des systèmes précédentes avec l'addition du chlorure de sodium (NaCl) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) à différents concentrations massiques (5%, 10% et 20%).

Tableau V-10: L'effet du *NaCl* sur les coefficients de distribution et facteurs de séparation du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (3)} à T= 293,15 K.

| Système | Sel % | D ₂ | D ₁ | S | |
|--|---|----------------|----------------|---------|---------|
| Eau + Acide acétique + 1-Octanol + NaCl | | 0,9921 | 0,0820 | 12,0965 | |
| | | 0,8160 | 0,0967 | 8,4424 | |
| | | 5% | 0,7461 | 0,1131 | 6,5961 |
| | | | 0,6652 | 0,1257 | 5,2929 |
| | 10% | 0,6037 | 0,1369 | 4,4105 | |
| | | 1,0145 | 0,0941 | 10,7847 | |
| | | 0,8399 | 0,1068 | 7,8613 | |
| | | 0,7752 | 0,1135 | 6,8283 | |
| | | 0,6888 | 0,1278 | 5,3917 | |
| | | 0,6175 | 0,1420 | 4,3494 | |
| | | 20% | 1,0670 | 0,0369 | 28,8867 |
| | | | 0,8695 | 0,0789 | 11,0231 |
| | 0,8044 | | 0,0988 | 8,1418 | |
| | 0,7162 | | 0,0994 | 7,2059 | |
| | Eau + Acide acétique + Acétate d'éthyle + NaCl | | 0,0979 | 1,7614 | 17,9924 |
| | | | 0,1512 | 1,0576 | 6,9943 |
| 5% | | | 0,1867 | 1,1062 | 5,9238 |
| | | | 0,2359 | 1,0000 | 4,2383 |
| 10% | | 0,3372 | 1,0679 | 3,1672 | |
| | | 0,1080 | 1,9649 | 18,1955 | |
| | | 0,1479 | 1,2170 | 8,2292 | |
| | | 0,1654 | 1,0618 | 6,4179 | |
| | | 0,2450 | 1,0479 | 4,2773 | |
| | | 0,3740 | 1,0650 | 2,8477 | |
| | | 20% | 0,0879 | 2,6879 | 30,5779 |
| | | | 0,1582 | 1,2102 | 7,6498 |
| 0,2050 | | | 1,1043 | 5,3879 | |
| 0,2455 | | | 1,0306 | 4,1977 | |
| Eau + Acide acétique + DCM + NaCl | | | 0,3219 | 0,1720 | 1,8718 |
| | | | 0,3846 | 0,1751 | 2,1962 |
| | 5% | | 0,4989 | 0,1550 | 3,2190 |
| | | | 0,6056 | 0,1198 | 5,0530 |
| | 10% | 0,4229 | 0,3014 | 1,4029 | |
| | | 0,5514 | 0,2864 | 1,9257 | |
| | | 0,6938 | 0,2567 | 2,7028 | |
| | | 0,8164 | 0,2483 | 3,2875 | |
| | | 0,5297 | 0,2320 | 2,2836 | |
| | | 0,6730 | 0,3260 | 2,0643 | |
| | | 0,8128 | 0,3777 | 2,1517 | |
| | | 0,9059 | 0,4839 | 1,8720 | |

Les figures de V-26 jusqu'à V-31 représentent les courbes du coefficient de distribution et facteur de séparation respectivement. Pour les trois systèmes étudiés on a montré l'effet de chaque sel (le chlorure et le sulfate) sur la distribution du soluté entre les deux phases aqueuse et organique indépendamment.

Tableau V-11: Les coefficients de distribution (D_2 , D_1) et facteurs de séparation (S) du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Solvant (3)} à $T= 293.15$ K.

| Système | Sel % | D_2 | D_1 | S |
|--|-------|--------|--------|---------|
| Eau + Acide acétique + 1-Octanol + Na_2SO_4 | 5% | 1,0413 | 0,0534 | 19,5064 |
| | | 0,8474 | 0,0750 | 11,2973 |
| | | 0,7623 | 0,1007 | 7,5713 |
| | | 0,7007 | 0,1179 | 5,9440 |
| | | 0,6469 | 0,1307 | 4,9482 |
| | 10% | 1,0625 | 0,0452 | 23,4960 |
| | | 0,8547 | 0,0496 | 17,2443 |
| | | 0,7809 | 0,0903 | 8,6477 |
| | | 0,7496 | 0,1026 | 7,3086 |
| | | 0,6737 | 0,1239 | 5,4396 |
| | 20% | 0,9186 | 0,0695 | 13,2222 |
| | | 0,9110 | 0,0656 | 13,8771 |
| | | 0,8630 | 0,0754 | 11,4523 |
| | | 0,7704 | 0,0944 | 8,1564 |
| | | 0,6991 | 0,1167 | 5,9879 |
| Eau + Acide acétique + Acétate d'éthyle + Na_2SO_4 | 5% | 2,1908 | 0,1087 | 20,1540 |
| | | 1,0250 | 0,1413 | 7,2543 |
| | | 0,8939 | 0,1573 | 5,6837 |
| | | 0,9862 | 0,2025 | 4,8710 |
| | | 0,9737 | 0,2939 | 3,3129 |
| | 10% | 1,7896 | 0,1013 | 17,6654 |
| | | 1,0225 | 0,1344 | 7,6100 |
| | | 0,9459 | 0,1726 | 5,4822 |
| | | 0,9418 | 0,2475 | 3,8052 |
| | | 1,0266 | 0,3189 | 3,2190 |
| | 20% | 1,9649 | 0,1147 | 17,1294 |
| | | 1,0009 | 0,1516 | 6,6031 |
| | | 0,9470 | 0,1895 | 4,9961 |
| | | 1,0305 | 0,2176 | 4,7358 |
| | | 1,0654 | 0,3464 | 3,0757 |
| Eau + Acide acétique + DCM + Na_2SO_4 | 5% | 0,4659 | 0,1154 | 4,0357 |
| | | 0,6159 | 0,1168 | 5,2736 |
| | | 0,7984 | 0,0698 | 11,4375 |
| | | 0,9543 | 0,0802 | 11,8989 |

| Système | Sel % | D ₂ | D ₁ | S |
|--|-------|----------------|----------------|---------|
| Eau + Acide acétique + DCM + Na ₂ SO ₄ | | 0,6408 | 0,0351 | 18,2315 |
| | 10% | 0,8350 | 0,0941 | 8,8710 |
| | | 0,9429 | 0,1086 | 8,6796 |
| | | 1,1620 | 0,1180 | 9,8461 |

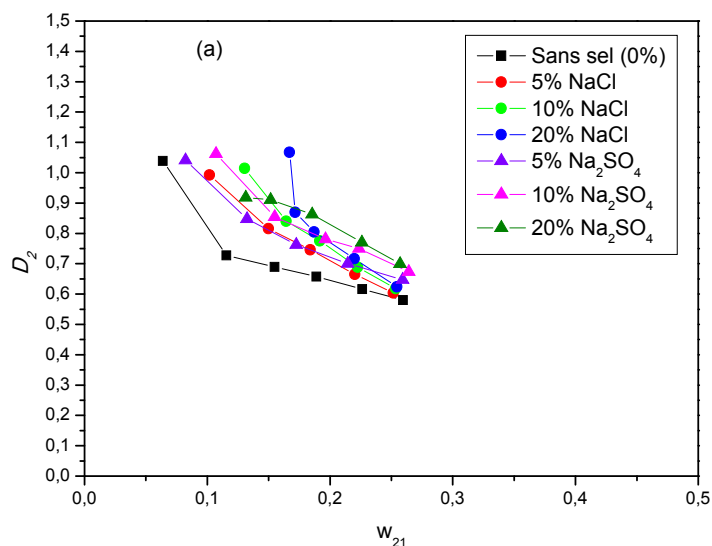


Figure V-26 : Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système { eau + acide acétique + 1-octanol } à T= 293,15 K.

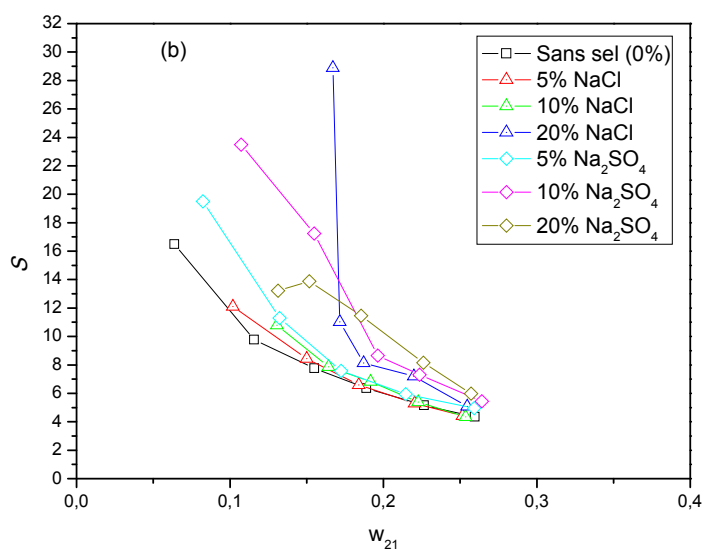


Figure V-27 : Courbe du facteur de séparation du système { eau + acide acétique + 1-octanol } à T= 293,15 K.

La figure V-26 montre que les pentes des courbes de distribution augmentent avec l'addition d'un sel (électrolyte) menant à des phases organiques riches en acide acétique et par conséquent ce phénomène peut être expliqué par l'effet « salting-out » de soluté.

La figure V-27 montre aussi que l'effet du sulfate de sodium est plus prononcé que celle du chlorure de sodium à différents pourcentages massiques.

On peut constater que l'ajout d'un sel au système ternaire {eau + acide acétique + 1-octanol} améliore l'extraction de l'acide acétique vers la phase organique en augmentant leur solubilité. L'augmentation de la concentration du sel ajouté augmente la récupération du soluté. L'effet du Na_2SO_4 est plus signifiant que l'effet du NaCl .

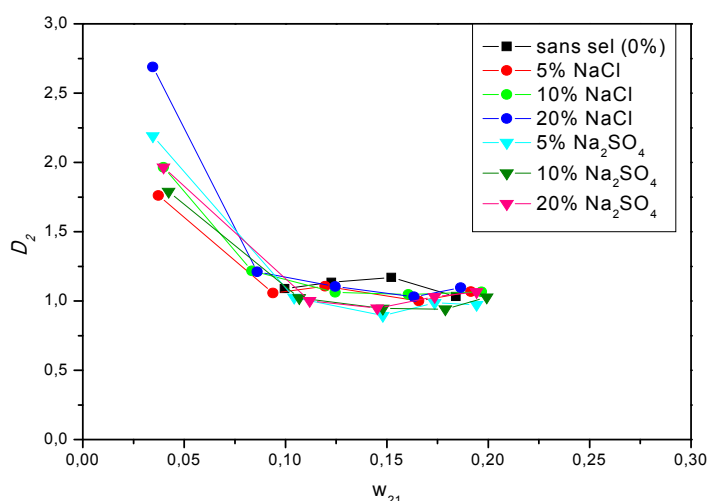


Figure V-28 : Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} à $T= 293,15$ K.

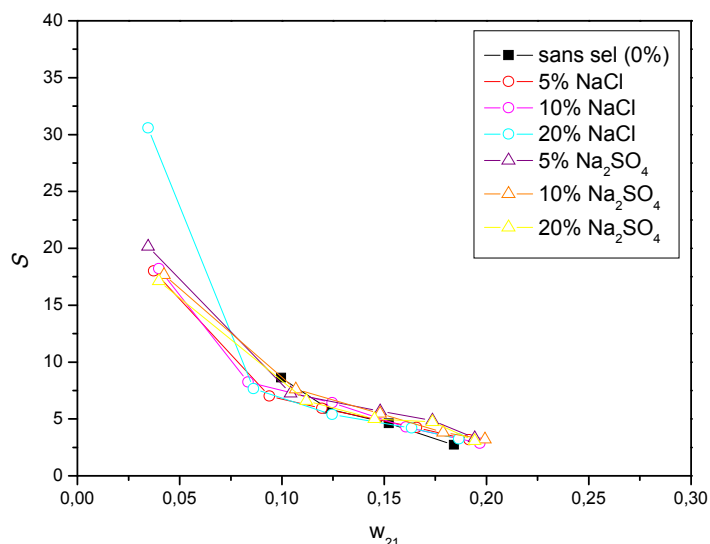


Figure V-29 : Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} à $T= 293,15$ K.

La figure V-28 montre que les pentes des courbes de distribution ne changent pas beaucoup avec l'addition du sel. Dans la figure V-29 l'effet du sulfate de sodium est plus

signifiant que celle du chlorure de sodium à différents pourcentages massiques. Lorsque la concentration du sel dans la phase aqueuse augmente la solubilité du soluté diminue et alors l'effet salting-out augmente.

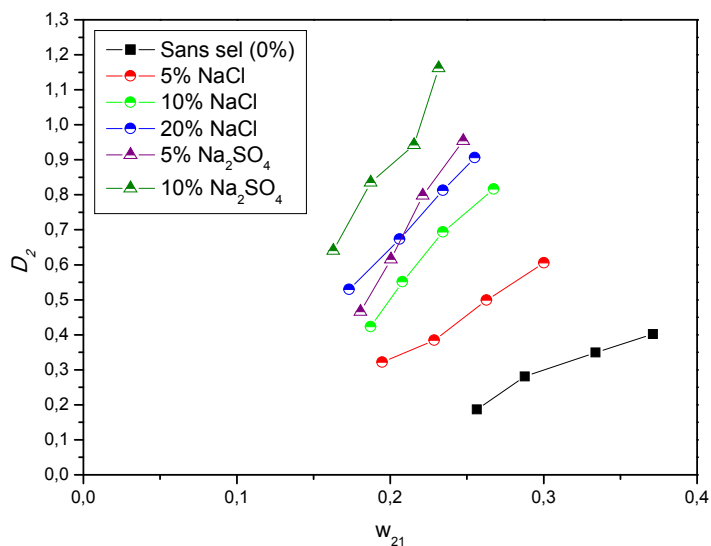


Figure V-30 : Courbe de coefficient de distribution de l'acide acétique dans le système {eau + acide acétique + DCM} à $T= 293,15$ K.

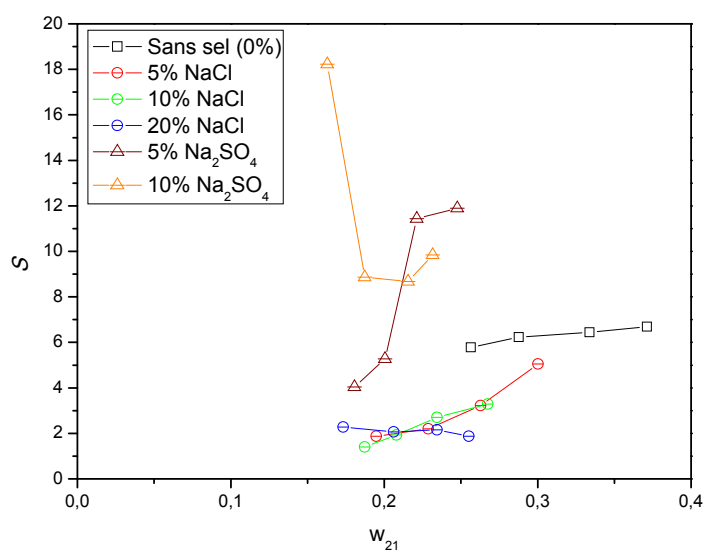


Figure V-31: Courbe du facteur de séparation du système {eau + acide acétique + DCM} à $T= 293,15$ K.

D'après les figures V-30 et V-31 on peut remarquer que l'addition du sel (électrolyte) a une influence sur la solubilité de l'acide acétique dans la phase organique et cette solubilité augmente avec l'augmentation de la concentration du sel ajouté. L'effet salting-out du Na_2SO_4 est plus prononcé que celle du NaCl .

V.2.3. Discussion des résultats obtenus

Dans ce chapitre, on a représenté toutes les résultats expérimentaux obtenus au niveau du laboratoire et comme il est clair que cette étude se base sur deux axes principales :

- L'effet du solvant utilisé pour la récupération de l'acide acétique à partir des solutions aqueuses;
- L'effet du type et de la concentration du sel ajouté pour extraire l'acide acétique.

Dans le premier parti, on a étudié l'effet de trois solvants différents pour l'extraction de l'acide acétique, chaque solvant a une fonction organique différente (alcool, ester et un solvant chloré). Pour expliquer l'effet du solvant sur l'extraction du soluté on se base sur leur polarité, le tableau V-12 suivant regroupe les solvants utilisés dans ce travail du moins polaire au plus polaire.

La mise en solution d'un composé résulte d'un ensemble complexe d'interactions entre molécules de solvant et molécules en solution : c'est la *solvation*. Ces interactions électrostatiques sont assimilables à des interactions dipôle-dipôle (avec un soluté moléculaire, caractérisé par son moment dipolaire) et elles sont liées à la nature chimique du solvant. Ce sont de véritables liaisons chimiques entre soluté et solvant [85].

Tableau V-12 : Classement des solvants selon leur polarité [86].

| Polarité | Formule | Groupe | Type | Solvant |
|---------------------|---------|------------------------------|----------------------|------------------|
| faible ↓ fort | R-X | Solvant halogéné (chloré) | Aprotique polaire | Dichlorométhane |
| | R-COOR | Esters | | Acétate d'éthyle |
| | R-OH | Alcools | Protique polaire | 1-Octanol |
| | R-COOH | Acide | | Acide acétique |
| | H-O-H | Eau | | Eau |

D'après le tableau ci-dessus, les solvants utilisés sont classés en deux : solvant protique polaire (1-octanol) et solvant protique apolaire (acétate d'éthyle et DCM). Les solvants protiques polaires peuvent former des liaisons hydrogène et possèdent un fort pouvoir ionisant et un pouvoir séparateur élevé. Ils solvatent les molécules chargées très fortement que les solvants aprotiques polaires qui ne peuvent pas former de liaison hydrogène, mais leurs molécules agissent comme des dipôles.

La fonction acide carboxylique est fortement polaire et est à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ceci permet la création de liaisons hydrogène avec un solvant polaire par exemple comme l'eau, l'alcool, et d'autres acides carboxyliques.

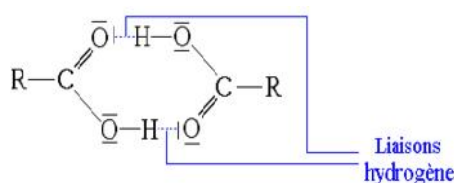


Figure V-32 : Schéma représentatif d'une liaison hydrogène dans un acide carboxylique [87].

Lors de la mise en présence de l'acide acétique et de deux liquides l'eau et le solvant (non miscible) il s'établit un équilibre. Plus le solvant est polaire son moment dipolaire est élevé, plus l'extraction est préférable et c'est le cas du 1-octanol qui est le solvant le plus polaire parmi les deux autres et qui donne un facteur de séparation le plus élevé ($S=16,4760$). Cette hypothèse pour expliquer les résultats obtenus est confirmée par les résultats de M. Timedjehdine [88] et D. Laiadi [12].

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

Les figures (V-27, V-29 et V-31) montrent que l'effet de Na_2SO_4 est plus important que celui de NaCl , par conséquent, le «*salting-out*» de l'acide acétique par le sulfate de sodium est plus prononcé que par le chlorure de sodium. Aussi, l'augmentation de la

concentration du sel (5%, 10% et 20%) dans la phase aqueuse augmente la récupération du soluté par la phase organique.

Cette différence des résultats peut être expliquée en se basant sur le nombre de solvation et le rayon d'hydratation des ions du sel. Et comme le cation (Na^+) est le même pour les deux sels alors que la différence réside dans la solvation des anions (Cl^- et SO_4^{2-}).

En effet, le nombre de solvation est défini par le nombre total de molécules de solvant (l'eau dans ce cas) entourant les ions du sel. Les rayons d'hydratation sont calculés en tenant compte uniquement de la première sphère d'hydratation. Selon [35] ils sont donnés par la relation suivante :

$$r_{hyd} = r + 2r_e \quad (V.1)$$

où : $r_e = 1,25 \text{ \AA}$: représente le rayon de la molécule d'eau qui est présentée sous forme d'une sphère.

r : le rayon ionique.

Tableau V-13 : Caractéristiques des ions.

| <i>Ion</i> | <i>Rayon ionique</i> (\AA) | <i>Rayon</i> <i>d'hydratation</i> | <i>Nombre de</i> <i>solvation</i> |
|-------------|--|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Cl^- | 1,81 | 4,31 | 6 |
| SO_4^{2-} | 2,3 | 4,8 | 8 |
| Na^+ | 1,2 | 3,7 | 4-8 |

Les anions faiblement hydratés ont une plus petite taille. La taille des anions Cl^- et SO_4^{2-} est dans l'ordre : $SO_4^{2-} > Cl^-$. D'après les données du tableau (V.13), il est noté que l'effet «salting-out» augmente avec l'augmentation de rayon d'hydratation et le nombre de solvation. Par conséquent, les résultats expérimentaux obtenus se concordent avec les résultats théoriques.

V.3. Traitement empirique des données expérimentales:

La fiabilité des données expérimentales obtenues peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias [50] et Hand [51] représentées par les équations (V.2) et (V.3) respectivement.

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = A + B \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \quad (\text{V.2})$$

$$\ln\left(\frac{w_{21}}{w_{31}}\right) = A + B \ln\left(\frac{w_{23}}{w_{13}}\right) \quad (\text{V.3})$$

Les paramètres des corrélations sont indiqués dans le tableau V-14 et sont également présentés dans les figures (V-33 jusqu'à V-38) pour les trois systèmes étudiés {eau (1) +acide acétique (2) + solvant (3) + sel}. Des lignes droites sont obtenues et un facteur de corrélation (R^2) près de 1 implique un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

Tableau V-14 : Coefficients des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes étudiés.

| | | Corrélation | | | | | |
|--|---------------|---------------|--------|--------|---------|--------|--------|
| | | Othmer-Tobias | | | Hand | | |
| Sel | Concentration | A | B | R^2 | A | B | R^2 |
| <i>eau+ acide acétique+ 1-octanol</i> | | | | | | | |
| | 0% | -0,6316 | 0,5383 | 0,9895 | -0,8156 | 0,6321 | 0,9988 |
| NaCl | 5% | -0,7305 | 0,3795 | 0,9959 | -0,8401 | 0,5630 | 0,9763 |
| | 10% | -0,8102 | 0,2612 | 0,9737 | -0,7593 | 0,5951 | 0,9659 |
| | 20% | -0,8891 | 0,2805 | 0,9827 | -1,0040 | 0,6064 | 0,9826 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | -0,1136 | 0,8547 | 0,9610 | -1,0836 | 0,4633 | 0,9837 |
| | 10% | -0,2858 | 0,7378 | 0,9004 | -1,2579 | 0,2767 | 0,9654 |
| | 20% | -0,4953 | 0,5556 | 0,9917 | -1,3591 | 0,1915 | 0,9776 |
| <i>eau+ acide acétique+ acetate d'éthyle</i> | | | | | | | |
| | 0% | 0,5360 | 1,4037 | 0,9827 | 0,2550 | 1,0596 | 0,9665 |
| NaCl | 5% | -0,1778 | 0,7877 | 0,9829 | -0,0695 | 0,9257 | 0,9743 |
| | 10% | -0,2460 | 0,7028 | 0,9425 | -0,1568 | 0,8544 | 0,9843 |
| | 20% | -0,1914 | 0,6814 | 0,9648 | -0,1308 | 0,8468 | 0,9708 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | -0,4215 | 0,5595 | 0,9916 | -0,3343 | 0,8264 | 0,9392 |
| | 10% | -0,2652 | 0,7541 | 0,9778 | -0,1670 | 0,9182 | 0,9739 |
| | 20% | -0,3424 | 0,5956 | 0,9173 | -0,0143 | 0,9964 | 0,9601 |

| eau+ acide acétique+ dichlorométhane | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----|---------|--------|--------|---------|--------|--------|
| | 0% | -1,2358 | 1,6690 | 0,9281 | -0,9212 | 1,9955 | 0,9466 |
| NaCl | 5% | -0,9847 | 0,5721 | 0,9856 | -0,3632 | 1,7334 | 0,9973 |
| | 10% | -0,1481 | 0,9931 | 0,9780 | 0,8281 | 2,3256 | 0,9884 |
| | 20% | 0,5436 | 2,4091 | 0,9387 | 1,1122 | 2,4080 | 0,9963 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | -0,1350 | 1,5243 | 0,8734 | 1,3607 | 2,6165 | 0,9605 |
| | 10% | 1,0153 | 3,4033 | 0,9581 | 1,5380 | 2,4896 | 0,9708 |

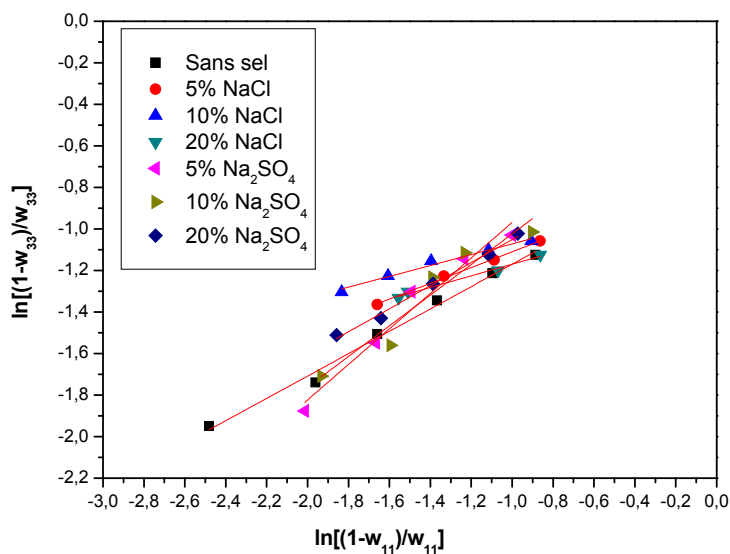


Figure V-33 : Corrélation d’Othmer-Tobias pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel}.

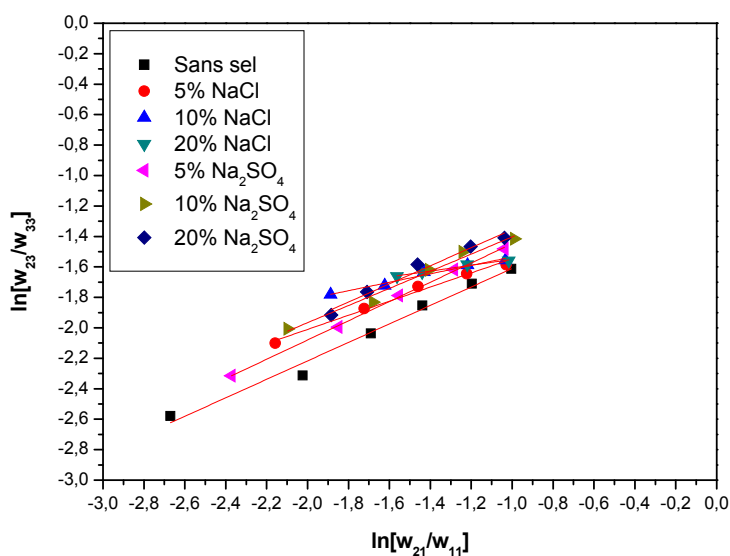


Figure V-34 : Corrélation de Hand pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel}.

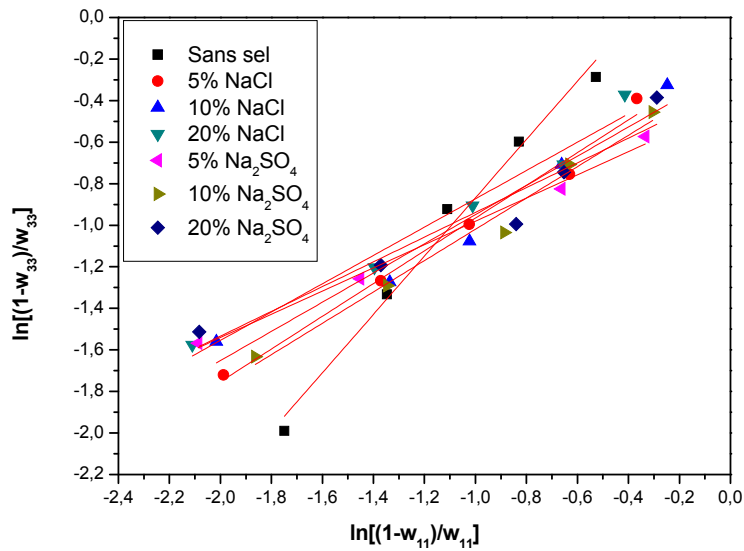


Figure V-35 : Corrélation d'Othmer-Tobias pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel}.

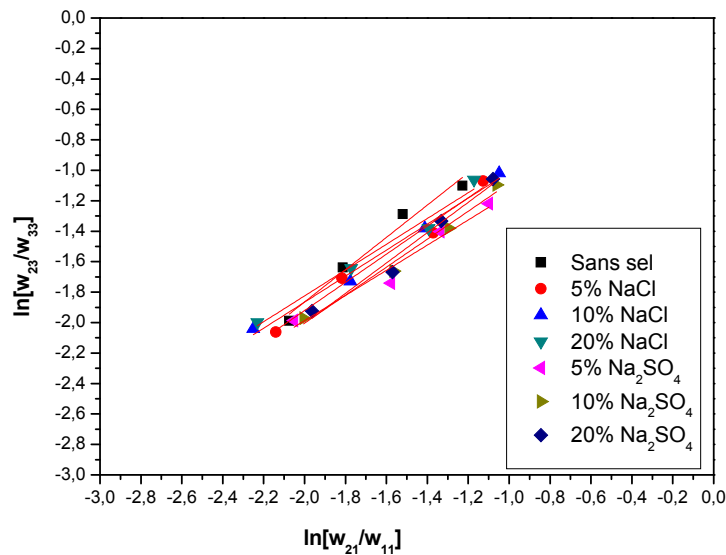


Figure V-36 : Corrélation de Hand pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel}.

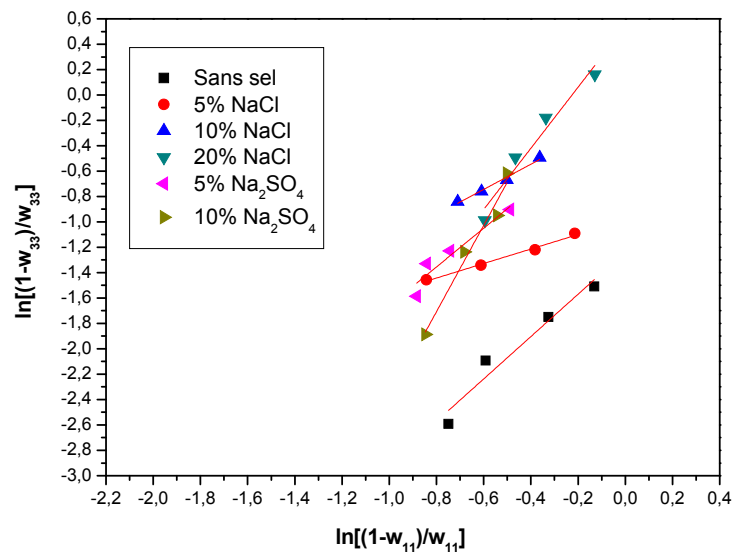


Figure V-37 : Corrélation d’Othmer-Tobias pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + DCM (3) + sel}.

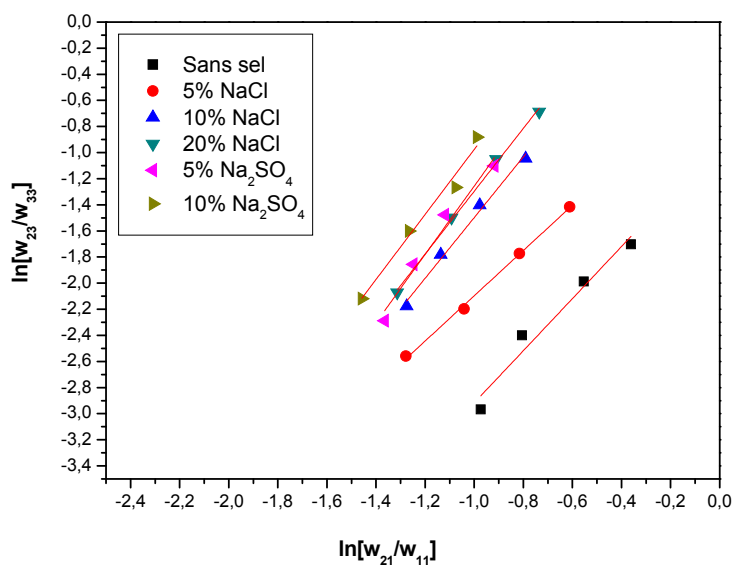


Figure V-38 : Corrélation de Hand pour le système {eau (1) +acide acétique (2) + DCM (3) + sel}.

V.4. Résultats théoriques:

Dans cette partie, tous les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales ont été exploités pour déterminer les paramètres d'interactions en utilisant le modèle NRTL pour les systèmes ternaires (sans sel) et le modèle ELECNRTL pour les systèmes quaternaires (avec sel).

Les paramètres caractéristiques des divers modèles ont été ajustés à l'aide du logiciel «Aspen Plus®» [89] sur l'ensemble des données expérimentales des équilibres liquide-liquide et ont été comparés avec les valeurs calculées par ce logiciel. La « Fonction Objectif (OF) » adoptée par « Aspen Plus™ » est de type « MAXIMUM-LIKELIHOOD » [90]. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme des écarts relatifs entre valeurs calculées et valeurs expérimentales comme suit :

$$OF = \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n w_{ik}^j (x_{ik}^{cal}(j) - x_{ik}^{exp}(j))^2 \quad (V.4)$$

m : Nombre des droites d'équilibre (Tie-Lines) et n : Nombre des constituants.

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou déviation de l'erreur quadratique moyenne (*Root Mean Square Error*) *RMSE* qui définit par la formule suivante :

$$RMSE = \sqrt{\frac{OF}{2mn}} \quad (V.5)$$

Les valeurs de RMSE et les paramètres d'interaction optimaux pour les modèles NRTL et ELECNRTL sont résumés dans les tableaux V-15 et V-16.

V.4.1. Système ternaire {eau + acide acétique + solvant}

Toutes les valeurs obtenues à partir des mesures expérimentales sur les systèmes ternaires ont été exploitées pour déterminer les paramètres d'interaction nécessaires au calcul du coefficient d'activité en utilisant le modèle NRTL. La valeur de τ_{ij} est prise par défaut égale à 0,2. Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V-15 : Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes ternaires à T=293,15 K (modèle NRTL).

| i-j | A_{ij} | A_{ji} | RMSE % |
|---|-----------------------|-----------------------|---------------|
| eau + acide acétique + 1-octanol | | | |
| 1-2 | 5,3881 | -3,2645 | 0,307 |
| 1-3 | 7,3059 | -1,3122 | |
| 2-3 | 1,9178 | -0,7415 | |
| eau + acide acétique + acétate d'éthyle | | | |
| 1-2 | 5,3856 | -3,5972 | 0,123 |
| 1-3 | 10,1358 | -4,2482 | |
| 2-3 | -1,3290 | 3,3856 | |
| eau + acide acétique + DCM | | | |
| 1-2 | -0,1654 | 8,7381 | 0,176 |
| 1-3 | 7,0875 | -6,7615 | |
| 2-3 | 0,0599 | 2,2795 | |

Les données d'équilibre prédictives pour les trois systèmes étudié {eau + acide acétique + 1-octanol}, {eau + acide acétique + acétate d'éthyle} et {eau + acide acétique + DCM} à 293.15 K sont comparées avec ceux expérimentales comme montré dans les figures (V-2, V-12 et V-21) respectivement. On peut constater une très bonne concordance confirmée par la valeur du RMSE qui était de l'ordre de 0,307 % ce qui démontre la fiabilité des paramètres d'interaction calculés ainsi que la capacité du modèle NRTL.

V.4.2. Système quaternaire {eau + acide acétique + solvant + sel}

Le logiciel Aspen plus[®] est utilisé avec le modèle thermodynamiques ELECNRTL (NRTL pour les solutions électrolytes) pour corrélérer les données expérimentales d'équilibre liquide-liquide des systèmes étudiés en présence des deux sels (NaCl et Na₂SO₄) à différents pourcentages massiques (5%, 10% et 20%). La valeur de τ_{ij} est prise égale à 0,3. Les valeurs des paramètres d'interactions du modèle choisi ainsi que l'écart type sont données dans les tableaux V-16 jusqu'à V-18.

Tableau V-16 : Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel (4)} à T=293,15 K (modèle ELECRTL).

| sel | | i-j | A _{ij} | A _{ji} | RMSE % |
|---------------------------------|-----|-----|-----------------|-----------------|--------|
| NaCl | 5% | 1-2 | 5,8435 | 1,6183 | 0,226 |
| | | 1-3 | 5,6213 | -1,1498 | |
| | | 2-3 | -2,2734 | 0,2924 | |
| | | 1-4 | -1,4203 | -3,0482 | |
| | | 2-4 | 1,4836E-05 | 39,1536 E-05 | |
| | | 3-4 | -1,7832E-05 | -5,9382E-08 | |
| | 10% | 1-2 | 4,4764 | 1,5099 | 0,138 |
| | | 1-3 | 9,6436 | -1,1456 | |
| | | 2-3 | -0,7751 | 1,2977 | |
| | | 1-4 | -5,3362 | 52,3198 | |
| | | 2-4 | -9,7082E-05 | 0,02338 | |
| | | 3-4 | 8,7850E-05 | -1,7388E-06 | |
| | 20% | 1-2 | 4,0019 | 17,7867 | 0,793 |
| | | 1-3 | 18,2995 | 1,5224 | |
| | | 2-3 | 43,0692 | 2,0529 | |
| | | 1-4 | -5,6466 | 31,2504 | |
| | | 2-4 | 6,4257 E-05 | 13,6073 E-05 | |
| | | 3-4 | 1,9053 E-05 | 15,8542 E-05 | |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | 1-2 | 1,1425 | 16,6786 | 1,410 |
| | | 1-3 | 3,9460 | -1,3881 | |
| | | 2-3 | 0,4612 | -0,5540 | |
| | | 1-4 | 119,575 | -6,2456 | |
| | | 2-4 | 8,7222E-05 | 30,4778 E-05 | |
| | | 3-4 | -33,256 E-05 | -1,8687E-05 | |
| | 10% | 1-2 | -43,7618 | 2,4783 | 0,099 |
| | | 1-3 | 7,2530 | -0,5361 | |
| | | 2-3 | -0,4017 | 19,3823 | |
| | | 1-4 | 14,0825 | -3,3965 | |
| | | 2-4 | -9,5252E-05 | 225,0278 E-05 | |
| | | 3-4 | -8,7635E-05 | 6,5668E-05 | |
| | 20% | 1-2 | 5,6280 | 23,9217 | 2,710 |
| | | 1-3 | 18,2305 | 1,1778 | |
| | | 2-3 | -0,6847 | 5,3487 | |
| | | 1-4 | 47,6649 | 32,2285 | |
| | | 2-4 | -2,9220E-05 | -23,1946 | |
| | | 3-4 | -7,3037E-05 | 4,2913E-05 | |

Tableau V-17 : Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel (4)} à T=293,15 K (modèle ELECNRTL).

| sel | | i-j | A _{ij} | A _{ji} | RMSE % | |
|------|---------------------------------|-----|-----------------|-----------------|------------|-------|
| NaCl | 5% | 1-2 | 0,2948 | -2,0639 | 0,032 | |
| | | 1-3 | 7,1704 | -2,1038 | | |
| | | 2-3 | -1,8765 | -1,7220 | | |
| | | 1-4 | 1,1625 | -2,3703 | | |
| | | 2-4 | 6,2446E-06 | 4,8705E-05 | | |
| | | 3-4 | -1,3316E-05 | 2,8669E-06 | | |
| | 10% | 1-2 | 9,9546 | -2,1262 | 0,972 | |
| | | 1-3 | 10,6541 | -2,5855 | | |
| | | 2-3 | 1,0575 | 4,2584 | | |
| | | 1-4 | 6,7417 | -1,5528 | | |
| | | 2-4 | 1,8025 | -0,0220 | | |
| | | 3-4 | -0,9973 | -0,0860 | | |
| | 20% | 1-2 | 23,5060 | -3,0775 | 0,893 | |
| | | 1-3 | 6,8629 | 9,5716 | | |
| | | 2-3 | -1,1233 | 1,2395 | | |
| | | 1-4 | -3,9164 | -1,9728 | | |
| | | 2-4 | - 18,223 E-05 | -13,919 E-04 | | |
| | | 3-4 | 5,0813E-06 | 7,8108E-05 | | |
| | Na ₂ SO ₄ | 5% | 1-2 | 0,2810 | -3,2460 | 0,345 |
| | | | 1-3 | 7,2383 | -1,8808 | |
| | | | 2-3 | -2,8037 | -2,4302 | |
| 1-4 | | | -1,2080 | 3,7875 | | |
| 2-4 | | | 9,2960E-05 | 5,9459E-05 | | |
| 3-4 | | | 1,5248E-07 | 1,8857E-05 | | |
| 10% | | 1-2 | 9,7801 | -2,9876 | 1,130 | |
| | | 1-3 | 7,23539 | -2,0685 | | |
| | | 2-3 | 0,1261 | 5,3915 | | |
| | | 1-4 | 63,994 | 1,0769 | | |
| | | 2-4 | 23,8839 E-5 | 62,426 E-5 | | |
| | | 3-4 | -7,8952E-6 | 4,294E-6 | | |
| 20% | | 1-2 | -16,6463 | 6,3376 | 0,316 E-02 | |
| | | 1-3 | 7,9091 | 25,0303 | | |
| | | 2-3 | -1,1868 | 33,6653 | | |
| | | 1-4 | 44,5267 | -0,4374 | | |
| | | 2-4 | -74,666 E-5 | 0,00344 | | |
| | | 3-4 | 10,111 E-5 | -34,0313 E-5 | | |

Tableau V-18: Les paramètres d'interaction et les valeurs de RMSE pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + DCM (3) + sel (4)} à T=293,15 K (modèle ELECNRTL).

| sel | | i-j | A _{ij} | A _{ji} | RMSE % |
|---------------------------------|-----|-----|-----------------|-----------------|--------|
| NaCl | 5% | 1-2 | 2,8030 | 2,9359 | 0,666 |
| | | 1-3 | 6,2180 | -4,4132 | |
| | | 2-3 | 2,6976 | 1,1738 | |
| | | 1-4 | 68,8543 | 4,5937 | |
| | | 2-4 | 36,448 E-5 | 54,856 E-5 | |
| | | 3-4 | 19,2703 E-5 | 5,3276E-5 | |
| | 10% | 1-2 | 9,0269 | -0,0546 | 0,355 |
| | | 1-3 | 7,8303 | -5,4556 | |
| | | 2-3 | 7,7505 | 2,0033 | |
| | | 1-4 | 46,233 | 3,6236 | |
| | | 2-4 | -12,888 E-5 | 7,5847E-5 | |
| | | 3-4 | -5,9538E-5 | 3,6526E-5 | |
| | 20% | 1-2 | 5,4469 | -2,6477 | 1,590 |
| | | 1-3 | 20,5351 | 2,0726 | |
| | | 2-3 | 1,5816 | 20,5947 | |
| | | 1-4 | -86,4851 | -1,31046 | |
| | | 2-4 | 0,0958 | 3,6144 | |
| | | 3-4 | 0,5296 | 0,0786 | |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | 1-2 | 3,5887 | 3,3018 | 0,984 |
| | | 1-3 | 5,7335 | -4,3033 | |
| | | 2-3 | 9,4106 | 1,2237 | |
| | | 1-4 | 215,9746 | 2,9131 | |
| | | 2-4 | -15,156 E-05 | -6,4897E-05 | |
| | | 3-4 | 9,2551E-05 | -10,578 E-05 | |
| | 10% | 1-2 | 2,0579 | 7,8654 | 1,520 |
| | | 1-3 | 4,8352 | -2,5911 | |
| | | 2-3 | -9,2988 E-03 | 1,3612 | |
| | | 1-4 | 67,9704 | -3,9206 | |
| | | 2-4 | -4,5871E-05 | -26,877 E-05 | |
| | | 3-4 | -3,3876E-06 | -6,6376E-05 | |

Les tableaux V-19 jusqu'à V-21 regroupent les données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les trois systèmes en présence du sel.

Tableau V-19 : Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les systèmes {eau (1) + acide acétique (2) + 1-octanol (3) + sel (4)} à T= 293,15 K.

| <i>Sel</i> | | <i>Phase Aqueuse</i> | | | <i>Phase Organique</i> | | |
|---------------------------------|-----|----------------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|
| | | w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ |
| NaCl | 5% | 0,8707 | 0,1154 | 0,0139 | 0,0743 | 0,0995 | 0,8262 |
| | | 0,8643 | 0,1214 | 0,0143 | 0,0764 | 0,1072 | 0,8164 |
| | | 0,7847 | 0,1921 | 0,0232 | 0,1018 | 0,1510 | 0,7472 |
| | | 0,7392 | 0,2305 | 0,0303 | 0,1012 | 0,1491 | 0,7497 |
| | | 0,6880 | 0,2708 | 0,0412 | 0,0988 | 0,1478 | 0,7534 |
| | 10% | 0,8415 | 0,1525 | 0,0060 | 0,0954 | 0,1345 | 0,7701 |
| | | 0,8395 | 0,1566 | 0,0039 | 0,0947 | 0,1325 | 0,7728 |
| | | 0,8196 | 0,1730 | 0,0074 | 0,0996 | 0,1506 | 0,7498 |
| | | 0,7314 | 0,2455 | 0,0231 | 0,1094 | 0,1517 | 0,7389 |
| | | 0,6813 | 0,2874 | 0,0313 | 0,1112 | 0,1558 | 0,7330 |
| | 20% | 0,8308 | 0,1604 | 0,0089 | 0,0417 | 0,1750 | 0,7833 |
| | | 0,8051 | 0,1740 | 0,0209 | 0,0616 | 0,1230 | 0,8154 |
| | | 0,7727 | 0,1923 | 0,0350 | 0,0878 | 0,1299 | 0,7823 |
| | | 0,7311 | 0,2306 | 0,0383 | 0,0886 | 0,1515 | 0,7599 |
| | | 0,7147 | 0,2401 | 0,0452 | 0,1053 | 0,1651 | 0,7297 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | 0,8810 | 0,0963 | 0,0227 | 0,0568 | 0,0641 | 0,8791 |
| | | 0,8475 | 0,1340 | 0,0185 | 0,0873 | 0,0977 | 0,8150 |
| | | 0,8167 | 0,1695 | 0,0138 | 0,0919 | 0,1521 | 0,7560 |
| | | 0,7792 | 0,2059 | 0,0149 | 0,0802 | 0,1608 | 0,7590 |
| | | 0,7511 | 0,2356 | 0,0133 | 0,0977 | 0,1985 | 0,7038 |
| | 10% | 0,8649 | 0,1240 | 0,0111 | 0,0588 | 0,0893 | 0,8519 |
| | | 0,8294 | 0,1598 | 0,0108 | 0,0432 | 0,1369 | 0,8200 |
| | | 0,7942 | 0,2027 | 0,0031 | 0,0784 | 0,1346 | 0,7870 |
| | | 0,7844 | 0,2132 | 0,0024 | 0,0723 | 0,1689 | 0,7588 |
| | | 0,7257 | 0,2532 | 0,0211 | 0,0820 | 0,1777 | 0,7403 |
| | 20% | 0,8638 | 0,1328 | 0,0034 | 0,0657 | 0,1145 | 0,8198 |
| | | 0,8366 | 0,1527 | 0,0107 | 0,0729 | 0,1432 | 0,7839 |
| | | 0,7971 | 0,1879 | 0,0150 | 0,0788 | 0,1553 | 0,7659 |
| | | 0,7442 | 0,2341 | 0,0217 | 0,0881 | 0,1677 | 0,7442 |
| | | 0,7110 | 0,2714 | 0,0176 | 0,0909 | 0,1743 | 0,7348 |

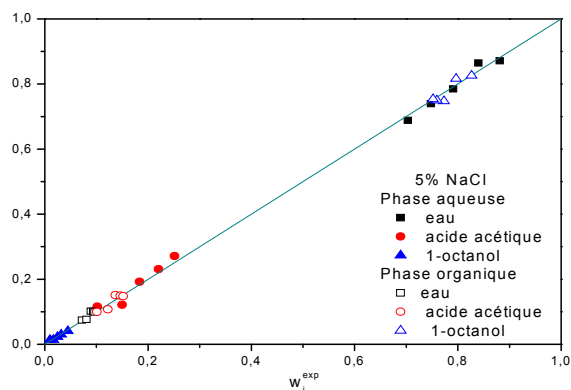
Tableau V-20 : Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les systèmes {eau (1) + acide acétique (2) + acétate d'éthyle (3) + sel (4)} à T= 293,15 K.

| <i>Sel</i> | | <i>Phase Aqueuse</i> | | | <i>Phase Organique</i> | | |
|---------------------------------|-----|----------------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|
| | | w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ |
| NaCl | 5% | 0,8761 | 0,0390 | 0,0848 | 0,0923 | 0,0622 | 0,8455 |
| | | 0,7939 | 0,0880 | 0,1180 | 0,1211 | 0,1062 | 0,7727 |
| | | 0,7356 | 0,1251 | 0,1393 | 0,1375 | 0,1345 | 0,7280 |
| | | 0,6551 | 0,1678 | 0,1770 | 0,1683 | 0,1677 | 0,6640 |
| | | 0,5803 | 0,1984 | 0,2213 | 0,1994 | 0,1919 | 0,6087 |
| | 10% | 0,8784 | 0,0408 | 0,0808 | 0,1008 | 0,0787 | 0,8205 |
| | | 0,7850 | 0,0847 | 0,1303 | 0,1296 | 0,1004 | 0,7701 |
| | | 0,7458 | 0,1295 | 0,1247 | 0,1149 | 0,1331 | 0,7521 |
| | | 0,6503 | 0,1588 | 0,1909 | 0,1791 | 0,1654 | 0,6555 |
| | | 0,5570 | 0,1941 | 0,2490 | 0,2153 | 0,2105 | 0,5742 |
| | 20% | 0,8858 | 0,0346 | 0,0796 | 0,0923 | 0,0819 | 0,8258 |
| | | 0,7857 | 0,0888 | 0,1255 | 0,1327 | 0,1247 | 0,7426 |
| | | 0,7223 | 0,1306 | 0,1471 | 0,1728 | 0,1427 | 0,6845 |
| | | 0,6487 | 0,1718 | 0,1795 | 0,1775 | 0,1658 | 0,6567 |
| | | 0,5880 | 0,1887 | 0,2233 | 0,2281 | 0,1862 | 0,5857 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | 0,8871 | 0,0393 | 0,0736 | 0,0662 | 0,0688 | 0,8650 |
| | | 0,8049 | 0,0919 | 0,1032 | 0,1078 | 0,1090 | 0,7832 |
| | | 0,7257 | 0,1328 | 0,1415 | 0,1200 | 0,1317 | 0,7483 |
| | | 0,6658 | 0,1556 | 0,1786 | 0,1143 | 0,1474 | 0,7383 |
| | | 0,6068 | 0,1882 | 0,2050 | 0,1586 | 0,1885 | 0,6529 |
| | 10% | 0,8673 | 0,0438 | 0,0889 | 0,0950 | 0,0759 | 0,8291 |
| | | 0,7822 | 0,1005 | 0,1173 | 0,1131 | 0,1067 | 0,7802 |
| | | 0,7087 | 0,1528 | 0,1385 | 0,1271 | 0,1358 | 0,7371 |
| | | 0,6477 | 0,1844 | 0,1679 | 0,1520 | 0,1707 | 0,6773 |
| | | 0,5811 | 0,2006 | 0,2183 | 0,1952 | 0,2102 | 0,5946 |
| | 20% | 0,8594 | 0,0513 | 0,0893 | 0,1093 | 0,0762 | 0,8145 |
| | | 0,7957 | 0,1123 | 0,0921 | 0,1392 | 0,1100 | 0,7508 |
| | | 0,7029 | 0,1427 | 0,1544 | 0,1673 | 0,1422 | 0,6904 |
| | | 0,6581 | 0,1641 | 0,1778 | 0,1737 | 0,1608 | 0,6656 |
| | | 0,5828 | 0,1973 | 0,2200 | 0,2710 | 0,1917 | 0,5374 |

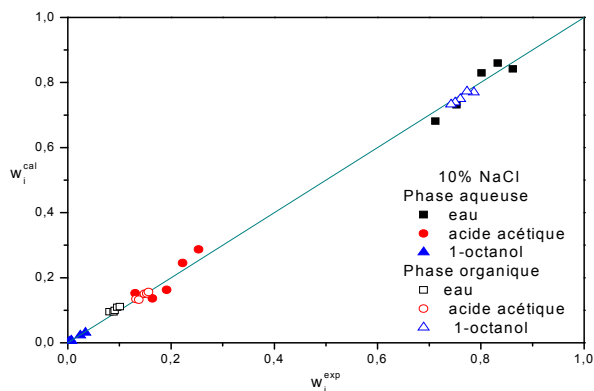
Tableau V-21 : Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle ELECNRTL pour les systèmes {eau (1) + acide acétique (2) + DCM (3) + sel (4)} à T= 293,15 K.

| Sel | | Phase Aqueuse | | | Phase Organique | | |
|---------------------------------|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | | w ₁ | w ₂ | w ₃ | w ₁ | w ₂ | w ₃ |
| NaCl | 5% | 0,7351 | 0,1788 | 0,0862 | 0,1197 | 0,0652 | 0,8151 |
| | | 0,6817 | 0,2268 | 0,0915 | 0,1184 | 0,0894 | 0,7922 |
| | | 0,6101 | 0,2886 | 0,1013 | 0,1058 | 0,1295 | 0,7647 |
| | | 0,5775 | 0,3169 | 0,1056 | 0,0705 | 0,1752 | 0,7543 |
| | 10% | 0,7302 | 0,1907 | 0,0790 | 0,2188 | 0,0766 | 0,7045 |
| | | 0,7153 | 0,2048 | 0,0800 | 0,2052 | 0,1125 | 0,6823 |
| | | 0,6845 | 0,2357 | 0,0798 | 0,1913 | 0,1634 | 0,6453 |
| | | 0,6470 | 0,2733 | 0,0798 | 0,1797 | 0,2209 | 0,5994 |
| | 20% | 0,7666 | 0,1809 | 0,0526 | 0,1946 | 0,0903 | 0,7151 |
| | | 0,7370 | 0,2055 | 0,0576 | 0,2399 | 0,1359 | 0,6242 |
| | | 0,7081 | 0,2238 | 0,0681 | 0,2825 | 0,1912 | 0,5263 |
| | | 0,6338 | 0,2606 | 0,1056 | 0,3162 | 0,2285 | 0,4553 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | 0,7453 | 0,1752 | 0,0795 | 0,0823 | 0,0863 | 0,8314 |
| | | 0,7093 | 0,2112 | 0,0795 | 0,0802 | 0,1142 | 0,8056 |
| | | 0,6883 | 0,2399 | 0,0719 | 0,0632 | 0,2008 | 0,7359 |
| | | 0,6919 | 0,2288 | 0,0792 | 0,0616 | 0,2340 | 0,7044 |
| | 10% | 0,7562 | 0,1681 | 0,0758 | 0,0338 | 0,1026 | 0,8636 |
| | | 0,7300 | 0,1903 | 0,0797 | 0,0802 | 0,1611 | 0,7587 |
| | | 0,7008 | 0,2157 | 0,0835 | 0,0885 | 0,2109 | 0,7006 |
| | | 0,6778 | 0,2358 | 0,0864 | 0,0954 | 0,2526 | 0,6520 |

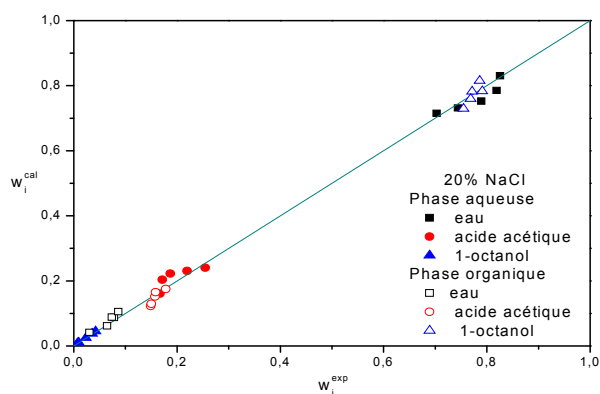
Les résultats de ces tableaux sont représentés dans les figures V-39 jusqu'à V-44 qui illustrent une comparaison entre les mesures expérimentales et les résultats de prédiction par le modèle ELECNRTL aux différents pourcentages des sels où une bonne concordance est notée, comme le confirme la valeur de la RMSE qui était inférieure à 2,71%.



(a)



(b)

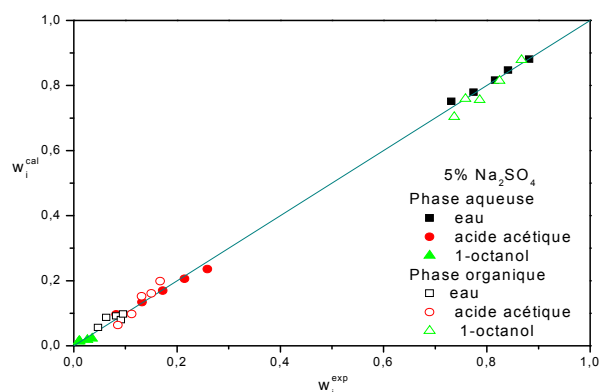


(c)

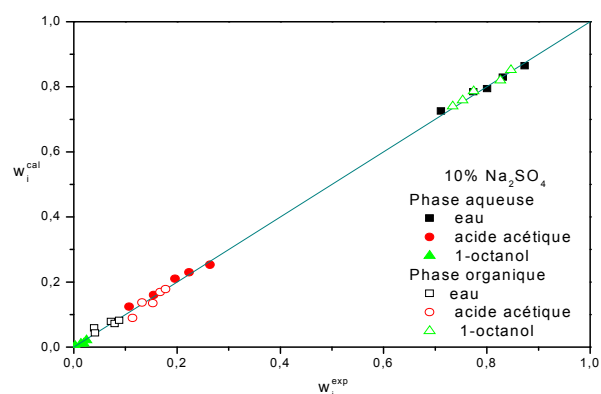
Figure V-39 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + 1-octanol + sel} à $T=293,15$ K.

a) 5% NaCl, **b)** 10% NaCl, **c)** 20% NaCl.

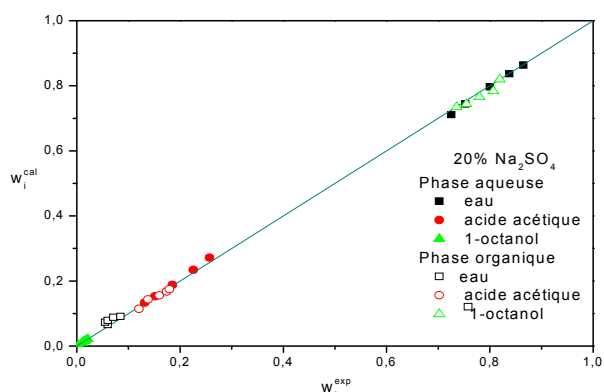
La figure précédente V-39 (a, b, et c) présente une comparaison entre les mesures expérimentales et celles calculées par le modèle ELECNRTL. Pour ce système le modèle s'avère très bien et la valeur RMSE moyenne marquée pour les trois cas étudiés est de 0,385%.



(a)



(b)

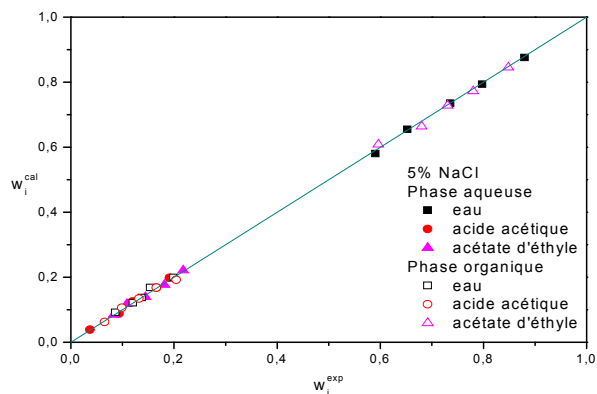


(c)

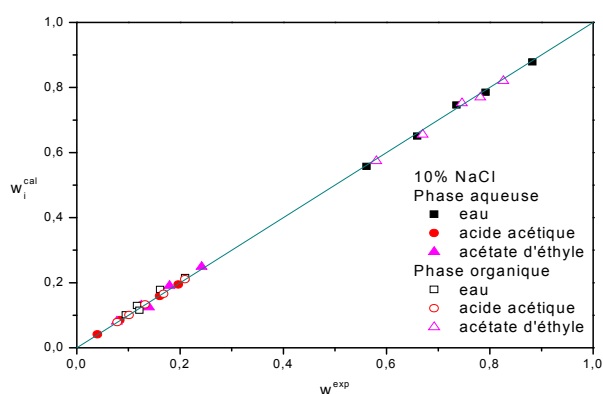
Figure V-40 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + 1-octanol + sel} à $T=293,15$ K.

a) 5% Na_2SO_4 , **b)** 10% Na_2SO_4 , **c)** 20% Na_2SO_4 .

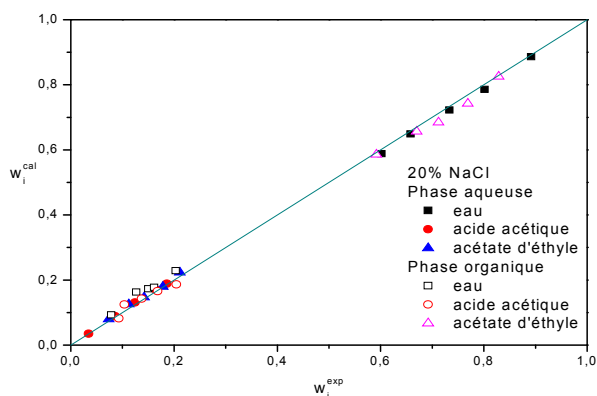
La figure V-40 (a, b, et c) présente une comparaison entre les mesures expérimentales et celles calculées par le modèle ELECNRTL du système {eau + acide acétique + 1-octanol + Na_2SO_2 }. Pour ce système le modèle s'avère bien et la valeur RMSE moyenne marquée pour les trois cas étudiés est de 1,406 %.



(a)



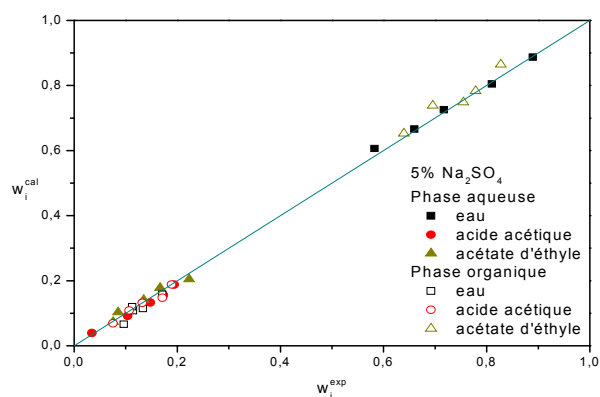
(b)



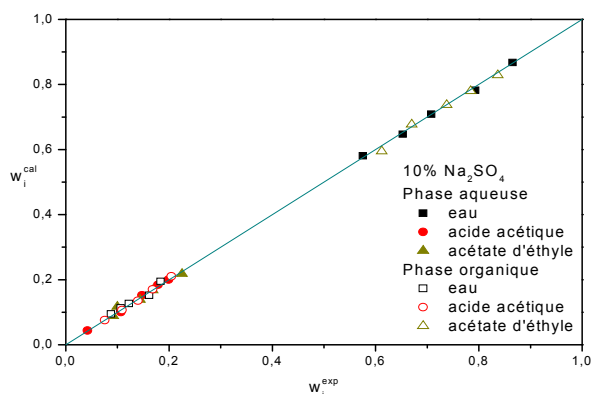
(c)

Figure V-41 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + sel} à $T=293,15$ K. **a)** 5% NaCl, **b)** 10% NaCl, **c)** 20% NaCl.

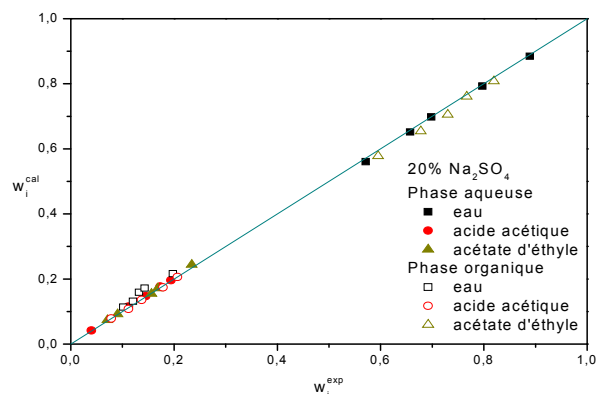
La figure V-41 (a, b, et c) illustre une comparaison entre les mesures expérimentales et celles calculées par le modèle ELECNRTL du système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + NaCl}. Pour ce système le modèle s'avère très bien et la valeur RMSE moyenne marquée pour les trois cas étudiés est de 0,632 %.



(a)



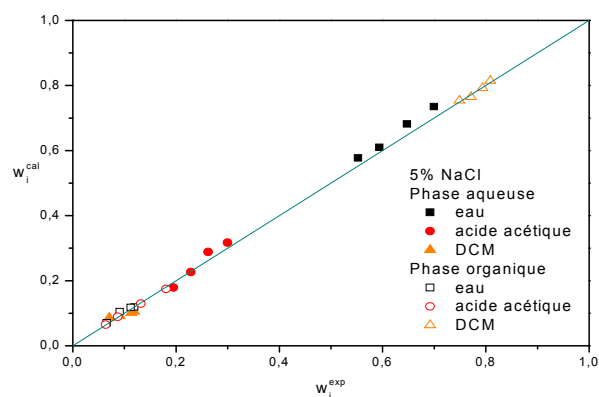
(b)



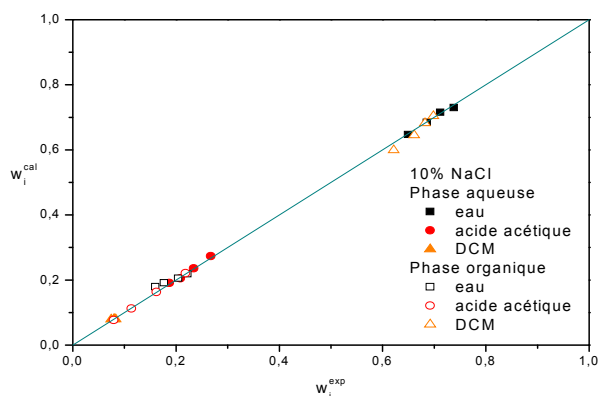
(c)

Figure V-42 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + sel} à $T=293,15 \text{ K}$. **a)** 5% Na_2SO_4 , **b)** 10% Na_2SO_4 , **c)** 20% Na_2SO_4 .

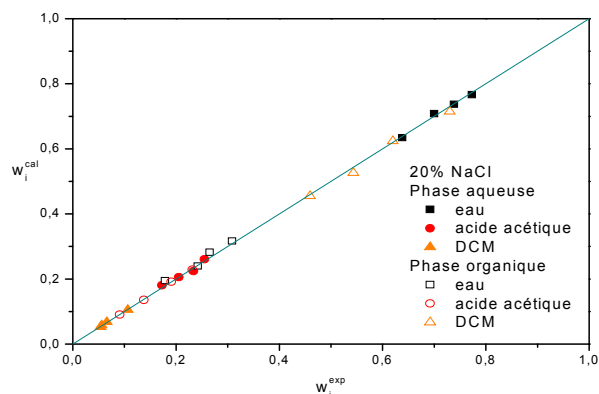
La figure V-42 (a, b, et c) illustre une comparaison entre les mesures expérimentales et celles calculées par le modèle ELECNRTL du système {eau + acide acétique + acétate d'éthyle + Na_2SO_4 }. Pour ce système le modèle s'avère très bien et la valeur RMSE moyenne marquée pour les trois cas étudiés est de 0,492 %.



(a)



(b)

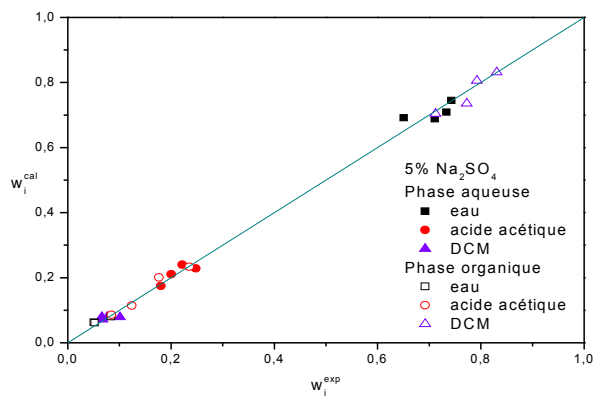


(c)

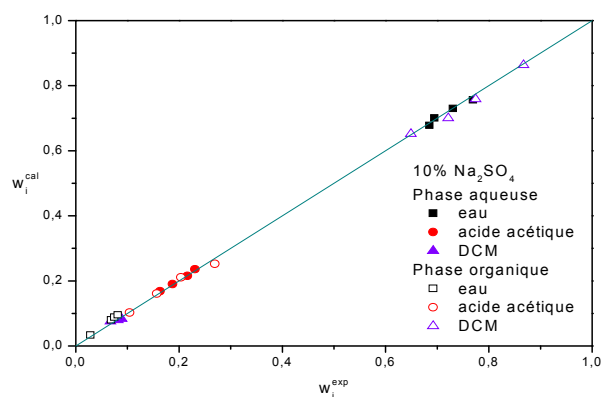
Figure V-43 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + DCM + sel} à $T=293,15$ K.

a) 5% NaCl, b) 10% NaCl, c) 20% NaCl.

La figure V-43 (a, b, et c) illustre une comparaison entre les mesures expérimentales et celles calculées par le modèle ELECNRTL du système {eau + acide acétique + DCM + NaCl}. Pour ce système le modèle s'avère très bien et la valeur RMSE moyenne marquée pour les trois cas étudiés est de 0,870 %.



(a)



(b)

Figure V-44 : Comparaison entre les données d'équilibre expérimentales et calculées par le modèle ELECNRTL pour le système {eau + acide acétique + DCM + sel} à $T=293,15$ K.

a) 5% Na_2SO_4 , **b)** 10% Na_2SO_4 .

La figure V-43 (a, b, et c) illustre une comparaison entre les mesures expérimentales et celles calculées par le modèle ELECNRTL du système {eau + acide acétique + DCM + NaCl}. Pour ce système le modèle s'avère très bien et la valeur RMSE moyenne marquée pour les deux cas étudiés est de 0,834 %.

CHAPITRE V

Résultats et discussions

CONCLUSION GENERALE

L'accent est mis, dans ce travail sur l'étude de **l'effet du solvant** et l'étude des caractéristiques de **l'effet du sel**, aussi d'obtenir des données expérimentales adaptées à la représentation des équilibres liquide-liquide des systèmes :

- Eau + acide acétique + 1-octanol,
- Eau + acide acétique + acétate d'éthyle,
- Eau + acide acétique + dichlorométhane.

Dans un premier temps, l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires {eau + acide acétique + solvant (1-octanol, acétate d'éthyle ou DCM)}. Le choix du solvant est l'un des facteurs les plus importants. En effet, un solvant protique polaire aura un effet plus efficace qu'un solvant aprotique apolaire sur l'extraction des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses. Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations ont été mesurés pour évaluer la capacité de chacun de ces trois solvants pour extraire l'acide acétique. On constate que le 1-octanol est le meilleur solvant pour la récupération de l'acide acétique à partir des solutions aqueuses parce qu'il a un facteur de séparation élevé que l'acétate d'éthyle et le DCM.

Dans la deuxième partie, la présence d'un sel tel que le chlorure et le sulfate de sodium a affecté l'équilibre où le système est séparé en deux phases différentes. L'augmentation des pourcentages massiques des deux sels diminue la concentration du soluté (acide acétique) dans la phase aqueuse et l'a augmentée dans la phase organique. Il est remarqué que l'effet « *Salting-out* » dans le cas du Na_2SO_4 est le plus important que celui du NaCl .

Nous pouvons constater que l'addition d'un sel à un système ternaire liquide-liquide provoque des modifications de la solubilité du soluté dans la phase aqueuse, 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 ».

Le « salting-out » peut être expliqué par un déficit de molécules d'eau autour des molécules organiques, causé par la présence des espèces ioniques du sel, suite à la polarité de l'eau qui lui permet de dissoudre certains types de composés tel que le chlorure de sodium et le sulfate de sodium qui sont pratiquement insolubles dans le solvant (nettement moins polaire que l'eau) et dans les solvants apolaires.

Le rayon d'hydratation et le nombre de solvation des ions jouent un rôle important pour déterminer l'effet de sel, et comme le cation (Na^+) est le même pour les deux sels alors que la différence réside dans la solvation des anions (Cl^- et SO_4^{2-}). Le Cl^- possède un petit rayon ionique et un rayon d'hydratation plus petit que SO_4^{2-} d'où un « salting-out » moins élevé.

Tout travail de mesure expérimental de données d'équilibre de phase liquide-liquide est complexe et aussi coûteux, ce qui explique le grand nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature ont toujours et ayant pour objectif le développement de corrélations empiriques précises et faciles à manipuler. Par conséquent cette étude est aussi une opportunité pour tester certaines de ces corrélations par rapport aux résultats expérimentaux obtenus, parmi les plus utilisées l'équation d'Othmer-Tobias et de Hand. Les résultats de corrélations pour les deux systèmes ternaires étudiés en absence et en présence des différents sels montrent clairement la bonne concordance entre les données calculées et expérimentales.

D'autre part, les données expérimentales des équilibres liquide-liquide des systèmes étudiés ont été exploitées pour l'estimation des paramètres d'interactions « solvant-solvant » et « solvant-sel » pour prédire l'équilibre en utilisant le modèle NRTL pour les systèmes ternaires, et le modèle ELECNRTL intégré dans le logiciel Aspen Plus® pour les systèmes quaternaires (en présence du sel). Les données d'équilibre calculées montrent une bonne concordance avec les données expérimentales comme le confirme les valeurs de RMSE.

Des études complémentaires ouvrent également des perspectives d'emploi d'autres sels minéraux et l'étude de leur influence sur l'équilibre thermodynamique. Ainsi que, l'utilisation d'autres modèles thermodynamiques qui permettent de mieux corréler les données expérimentales mesurées.

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. M. Prausnitz, R N. Lichtenthaler et E. G. Azevedo, “Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria”, 3rd edition, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- [2] P. A. Schweitzer, “Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers”, McGraw Hill, USA, 1979.
- [3] A. Merzougui, « Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2009.
- [4] B. Bouillot, “Introduction aux méthodes thermodynamiques pour le génie des procédés : choix d'un modèle thermodynamique et simulation”, 2015-2016.
- [5] J. Vidal, “Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière “. Editions Technip, Paris, 1997.
- [6] B. E. Poling, J. M. Prausnitz et J. P. O'Connell, ”Properties of Gases and Liquids”. 5th edition, Ed. McGraw-Hill, 2001.
- [7] T.M. Letcher, ”Thermodynamics solubility and environmental issues”. Elsevier, p.88-91, 2007.
- [8] B. Sander, A. Fredenslung et P. Rasmussen, “Calculations of Vapour-Liquid Equilibria in Mixed Solvent/Salt Systems using an Extended UNIQUAC Equation”. Chemical Engineering Science, 41(5): 1171-1183, 1986.
- [9] B. Predel, M. Hoch, M. Pool, “Phase Diagrams and Heterogenous Equilibria: a practical introduction”. Engineering materials and processes, Springer Heidelberg, Germany, 2004.
- [10] M.B. King, “Phase Equilibrium in mixtures”, Pergamon press, 1969.
- [11] R. D. Naidoo, “The thermodynamics of liquids in solution at 298 K and 1 atm”. Thèse de Doctorat, Université de Natal Durban, 2003.

- [12] D. Laiadi, « Etude du transfert de matière multi-constituants dans les procédés de séparation avec transfert et réaction chimique ». Thèse de Doctorat, Université de Biskra, 2013.
- [13] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib et M. Stambouli, “Techniques de l’ingénieur”, Génie des Procédés, J1073.
- [14] S. Doshman Ziari, Kh. Bahrpaima et Z. Sharafi, ”Liquid-liquid equilibria of quaternary systems containing water, phosphoric acid, dichloromethane and 1,2 dichloroethane”. *J. Chem. Thermodynamics*, 68:327–331, 2014.
- [15] R. Treybal, “Mass transfer operations”, Mac Graw Hill Book Company, Singapore, 1981.
- [16] J. D. Raal et A. L. Muhlbauer, “Phase Equilibria: Measurement and Computation”, Taylor & Francis, Washington, 1997.
- [17] R. D. Weir, T. W. de Loos, “Measurement of the thermodynamic properties of multiple phases: experimental thermodynamics”, volume VII, Elsevier Amsterdam, 2005.
- [18] G. Hradetzky et D. A. Lempe, “Phase equilibria in binary and higher systems methanol + hydrocarbon(s): Part I. Experimental determination of liquid-liquid equilibrium data and their representation using the NRTL equation”. *Fluid Phase Equilibria*, 69: 285-301, 1991.
- [19] J. P. Novak, J. Matous et K. Rehak, “Liquid-liquid equilibrium”. Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [20] Y. Coulier, « Etude thermodynamique de solutions aqueuses d’amines démixantes pour le captage du dioxyde de carbone ». Thèse de Doctorat, université de Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France, 2011.
- [21] H. Renon et J.M. Prausnitz, “Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures”. *AIChE J.*, 14: 135-144, 1968.
- [22] R. Rappel, L. M. Nelson de Góis et S. Mattedi, “Liquid–liquid equilibria data for systems containing aromatic+ nonaromatic+ sulfolane at 308.15 and 323.15 K”. *Fluid Phase Equilibria*, 202-263, 2002.
- [23] M. Mohsen-Nia, H. Modaress, F. Doulabi F. et H. Bagheri. *J. Chem. Thermodynamics*, 37:1111-1118, 2005.
- [24] S. M. Waals, “Chemical Process Equipments-Selection and Design”, Ed. Elsevier, p.483-485, 1990.

- [25] S. Ahuja et K. M. Alsante, "Handbook of isolation and characterization of impurities in pharmaceuticals", volume 5, Ed. Academic Press, p.174-177, 2003.
- [26] J. L. Humphrey et G. E. Keller II, "Procédés de Séparation-Techniques, Sélection et Dimensionnement ", Ed. Dunod, , p.105-114, 2001.
- [27] J. F. Richardson, J. H. Harker et Backhurst .J.R, Chemical Engineering, Volume 2, 5th edition, Ed. Butterworth-Heinemann, p. 721-728, 2002.
- [28] http://www.icsm.fr/index.php?pagendx=app_140&p=2945. Dernier Accès: 25/12/2017.
- [29] J. P. Wauquier, " Le raffinage de pétrole : procédés de séparation ", tome 2, Ed. Technip, p.65-67, 1998.
- [30] K. H. YIM, "Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches", Thèse de Doctorat, Ecole Centrale Paris, 2013.
- [31] S. Ismail Kilbaslar, S. Sahin et M. Bilgin, "Liquid-liquid equilibrium of (water + propionic acid + alcohol) ternary systems". J. Chem. Thermodynamics, 38:1503-1509, 2006.
- [32] E. Koller, " Aide-mémoire : Génie chimique ", 3e édition, DUNOD, Paris, p. 202, 2009.
- [33] M. A. Buch, "Etude Thermodynamique et Cinétique de L'extraction Liquide-Liquide du Nickel (II) par la 2-Ethylhexanal Oxime et un mélange de 2-Ethylhexanal Oxime et d'acide Di-2-(Ethylhexyl) Phosphorique ", Thèse de Doctorat, Université Paris 6, 2001.
- [34] I. A. Bouraqadi, « Extraction Par Solvant : Étude et Modélisation du Système Tributylphosphate - Acides Monocarboxyliques », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [35] L. I. Antropov, "Theoretical Electrochemistry", Intl Law & Taxation Pub, 2001.
- [36] N. Boukhalfa, "Validation d'un modèle thermodynamique pour les électrolytes dans des solutions aqueuses et mélange de solvants ". Thèse de Doctorat, Université de Constantine, 2006.
- [37] R. Inchekel, « Développement d'une équation d'état applicable aux systèmes d'électrolytes eau-alcool-sels-hydrocarbures ». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [38] L. Ben Gaïda, « Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation

- variable des espèces”. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, Université d’Auvergne - Clermont-Ferrand I, 2007.
- [39] B. Hribar, N.T. Southall, V. Vlachy et K.A. Dill, How Ions Affect the Structure of Water, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 :12302 , 2003.
- [40] S.H. Lee et J.C. Rasaiah, Molecular Dynamics Simulation of Ion Mobility.2. Alkali Metal and Halide Ions Using the SPC/E Model for Water at 25 °C, *J. Phys. Chem.*,100 :1024,1996.
- [41] P. Debye et E. Hückel, *Phys. Z.*, 25 :97,1924.
- [42] G. Maurer, *Electrolyte Solutions, Fluid Phase Equilibria*, 13:269, 1983.
- [43] G. Millot, “ Etudes des Phénomènes de Solvation dans les Solutions d’Electrolytes, Application à la Modélisation des Propriétés Thermodynamiques par l’intermédiaire d’une équation d’Etat “, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2003.
- [44] L. E. Swab et L. E. Morgan, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, , 48:40 ,1952.
- [45] W. F. McDevit, F. A. Long, “The Activity Coefficient of Benzene in Aqueous Salt Solutions”. *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (7):1773–1777, 1952.
- [46] R. E. Treybal, *Liquid Extraction*. 2nd edition, p.29-30, McGraw-Hill, New York, 1963.
- [47] I. Bachman, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 12: 38-39, 1940.
- [48] T. F. Brown, *Ind. Eng. Chem.*, 40:103, 1948.
- [49] J. B. Conway et J. B. Philip, *Ind. Eng. Chem.*, 45:1083,1953.
- [50] D. F. Othmer et P. E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.*, 34: 690-693, 1942.
- [51] D. B. Hand, *J. Phy. Chem.*, 34(9):1961-2000, 1930.
- [52] E. O. Eisen et J. Joffe, *J. Chem. Eng. Data*, 11:480, 1966.
- [53] P. K. Grover et R. L. Ryall, “Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences “, *Chemical Reviews*, vol. 105, n°1, 2005.
- [54] A.-H. Meniai et N. Bourayou, “Effect of calcium chloride on the liquid-liquid equilibria of the water–acetone system “. *Desalination*, 206:198–204, 2007.
- [55] A. Housseine, A.-H. Meniai et M. Korichi, “ Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane +2-propanol) and (water + xylene + methanol) “. *Desalination*, 242:264–276, 2009.
- [56] H. R. Kruyt et C. Robinson, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, 29 :1244, 1926.
- [57] C. Treiner, *Can. J. Chem.*, 59 :2518, 1981.
- [58] P. Debye et McAulay, *J. Z. Phys. Chem.*, 26-22, 1925.
- [59] P. Debye, *P. Z. Phys. Chem.*, 130: 56, 1927.

- [60] H. Z. Euler, *Phys. Chem.*, 31 :360, 1899.
- [61] G. Z. Tammann, *Anorg. Allg. Chem.*, 158 :1, 1926.
- [62] G.Z. Tammann, *Anorg. Allg. Chem.*, 158 :25, 1926.
- [63] J. E. Desnoyers, G. E. Pelletier et C. Jolicoeur, "Salting-in by quaternary ammonium salts". *Canadian Journal of Chemistry*, volume 43, 1965.
- [64] H. P. Meissner, C.A. Stokes, C. M. Hunter et G. H. Morrow, "Solvent dehydration by salting-out" . *Ind. Chem.*, 36:317, 1994.
- [65] J. Coenc, H.W. Blanch et J. M. Prausnitz, "Salting Out of Aqueous Proteins: Phase Equilibria and Intermolecular Potentials". *AIChE J.*,vol . 41, n°4, 996-1004, April 1995.
- [66] A. Marcilla, F. Ruiz, J. Campos et M. Asensio, "Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction with Dibutyl Ether. Part I. Study of the Impurities Distribution". *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 7(2): 211-221, 1989 b.
- [67] F. Ruiz, A. Marcilla, A. M. Ancheta et J. A. Caro, "Purification of Wet Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction with .Isoamyl Alcohol. Part II. Study of the Impurities Distribution". *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 3(3):345-356, 1985.
- [68] O.L. María del Mar, " Estudio de la Problemática de la Determinación Experimental, Interpretación y Correlación de Datos de EQUILIBRIO Líquido-Líquido-Sólido y Propuesta de una Metodología Adecuada ». Thèse de Doctorat, Université Alicante, Espagne, 1996.
- [69] S. Ghizellaoui, « Etude Expérimentale et Modélisation de l'effet du sel sur l'Equilibre Liquide-Liquide ».Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine, 2012.
- [70] P. Debye et E. Hückel, " Zur Theorie der Elektrolyte II : das Grensgesetz für die Elektrische Leitfähigkeit".*Phys. Z.*, 24(b) : 385, 1923.
- [71] P. Debye et E. Hückel, *Phys. Z.*, 25 :97, 1924.
- [72] G. Maurer, *Electrolyte Solutions. Fluid Phase Equilibria*, 13:269, 1983.
- [73] H. Planche et H. Renon, "Mean Spherical Approximation Applied to a Simple but Non Primitive Model of Interaction for Electrolyte Solutions and Polar Substances". *J. Phys. Chem.*, 85 (25): 3924-3929, 1981.
- [74] F. X. Ball, W. Fürst et H. Renon, "Representation of Deviation from Ideality in Concentrated Aqueous Solutions of Electrolytes Using a Mean Spherical Approximation Molecular Model". *AIChE Journal*, 31 (8): 1233-1240,1985.

- [75] E. A. Guggenheim et J. C. Turgeon, « Specific Interactions of Ions ». *Trans. Faraday Soc.*, 51:747, 1955.
- [76] K. S. Pitzer, “Thermodynamics of Electrolytes I. Theoretical Basis and General Equations”. *Chem. Phys.*, 2:268,1973.
- [77] K. S. Pitzer et G. Mayorga, “Thermodynamics of Electrolytes II. Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with one or Both Ions Univalent”. *Phys. Chem.*, 3:539, 1974.
- [78] N. Bourayou, « Etude Expérimentale de l’effet du sel sur les équilibres liquides totalement et partiellement miscibles ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2011.
- [79] D. M. Austgen, “Model of Vapour-Liquid Equilibria for Aqueous Acid Gas – Alkanolamine Systems Using the Electrolyte-NRTL Equation “. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28: 1060, 1989.
- [80] J. L. Cruz et H. Renon, “A new Thermodynamics Representation of Binary Electrolytes Solutions non Ideality in the Whole range of Concentration “. *AIChE*, 24: 817, 1978.
- [81] C. Christensen, B. Sander, A. Fredenslung et P. Rasmussen, “Toward the Extension of UNIQUAC to Mixtures with Electrolytes “. *Fluid Phase Equilibria*, 13: 297, 1983.
- [82] <https://fr.wikipedia.org/>. Dernier Accès : 25/12/2017.
- [83] T. M. Letcher, P. M. Siswana, “Liquid-liquid equilibria for mixtures of an alkanol + water + a methyl substituted benzene at 25°C”, *Fluid Phase Equilibria*, 74: 203–217, 1992.
- [84] S. W. Briggs et E. W. Comings, “Tie-line correlations and plait point determination”. *Ind. Eng. Chem.*, 35: 411-415, 1943.
- [85] J. Devynck, « SOLVANTS », *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 14 février 2017. URL : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/solvants/>.
- [86] http://www.pallavchemicals.com/miscibility_and_polarity_chart.html. Dernier Accès: 25/12/2017.
- [87] https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_carboxylique. Dernier Accès : 25/12/2017.
- [88] M. Timedjeghdine, A. Hasseine, H. Binous, O. Bacha et M. Attarakih, “Liquid-liquid equilibrium data for water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate, and isoamyl alcohol) at T = 291.15 K”. *Fluid Phase Equilibria*, 415: 51-57, 2016.

- [89] Aspen physical property system, Physical property Methods and Models 11.1, Aspen technology Inc, USA, 2001.
- [90] J. Myung, “Tutorial on maximum likelihood estimation”. Journal of Mathematical Psychology, 47: 90-100, 2003.

Références Bibliographiques

1. Calibrage

Avant d'utiliser pour la première fois le réfractomètre il faut vérifier qu'il soit bien calibré et pour ceci nous joignons une *pièce test* d'indice de réfraction connu.

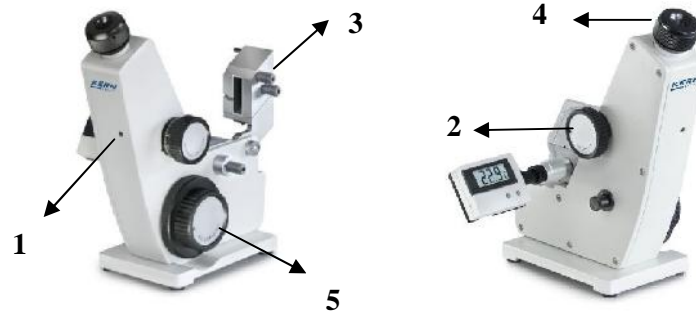


Figure A.I-1

- Ajoutez deux gouttes de brome naphthalène sur le prisme de réfraction et placez sur celles-ci la partie polie de la pièce test.
- Observez par l'oculaire la division des parties claires et foncées et après avoir corrigé la dispersion, faites coïncider l'échelle de la partie inférieure avec le chiffre indiqué dans la pièce test. Si la ligne que sépare la partie claire de la partie foncée ne coïncide pas avec le centre des lignes croisées qui sont vues dans la partie supérieure, vous devez tourner la vis de calibration (A.I-1.1) jusqu'à les faire coïncider (fig. A.I-2).

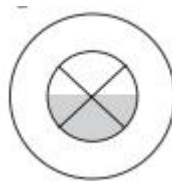


Figure A.I-2

2. Mise en marche

- Ajoutez quelques gouttes de l'échantillon sur la surface du prisme de réfraction, fermez le prisme incident et bloquez- le avec la commande (A.I-1.2) L'échantillon doit être homogène, bien étendu sur toute la surface du prisme et ne doit pas avoir de bulle.

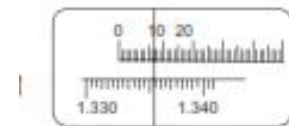
- Ouvrez la fenêtre d'illumination (A.I-1.3) dirigez l'oculaire (A.I-1.4) d'accord à la correction dioptrique nécessaire et tournez- le jusqu'à voir les lignes croisées d'une manière précise et bien définie.
- Localisez la ligne qui divise les champs clairs et foncés en tournant la commande du réglage de l'indice de réfraction (A.I-1.5), alors tournez la commande (A.I-1.4) pour régler la dispersion et pour que la ligne soit vue sans couleur et de la manière la plus nette. Une fois que vous avez fait ceci tournez la commande (A.I-1.5) pour déplacer la ligne divisoire jusqu'à la moitié des deux lignes croisées.
- En ce moment la valeur indiquée dans l'échelle montre l'indice de réfraction du liquide qui est en train de mesurer.

3. Lecture

Le rang de l'échelle de lecture est l'indice de réfraction de 1.3000 à 1.7000 et de 0 à 95% degrés Brix.

Exemple:

Dans l'échelle nous lisons 1.3355 nD et 12.5° Brix.



ANNEXES

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)}

| <i>Phase Aqueuse</i> | | | | <i>Phase Organique</i> | | | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D | W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D |
| 0,9228 | 0,0639 | 0,0133 | 1,3345 | 0,0582 | 0,0664 | 0,8754 | 1,4190 |
| 0,8767 | 0,1158 | 0,0075 | 1,3410 | 0,0652 | 0,0842 | 0,8506 | 1,4155 |
| 0,8402 | 0,1550 | 0,0048 | 1,3440 | 0,0747 | 0,1068 | 0,8185 | 1,4139 |
| 0,7969 | 0,1890 | 0,0141 | 1,3470 | 0,0825 | 0,1243 | 0,7932 | 1,4125 |
| 0,7497 | 0,2265 | 0,0238 | 1,3495 | 0,0895 | 0,1395 | 0,7710 | 1,4115 |
| 0,7081 | 0,2596 | 0,0323 | 1,3410 | 0,0945 | 0,1506 | 0,7549 | 1,4155 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec NaCl.

| <i>Phase Aqueuse</i> | | | | <i>Phase Organique</i> | | | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% NaCl | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D | W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D |
| 0,8815 | 0,1019 | 0,0166 | 1,3400 | 0,0723 | 0,1011 | 0,8266 | 1,4129 |
| 0,8401 | 0,1500 | 0,0099 | 1,3419 | 0,0812 | 0,1224 | 0,7964 | 1,4111 |
| 0,7913 | 0,1839 | 0,0248 | 1,3440 | 0,0895 | 0,1372 | 0,7733 | 1,4095 |
| 0,7480 | 0,2204 | 0,0316 | 1,3461 | 0,0940 | 0,1466 | 0,7594 | 1,4087 |
| 0,7035 | 0,2516 | 0,0449 | 1,3485 | 0,0963 | 0,1519 | 0,7518 | 1,4083 |
| 10% NaCl | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D | W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D |
| 0,8621 | 0,1306 | 0,0073 | 1,3421 | 0,0811 | 0,1325 | 0,7864 | 1,4142 |
| 0,8330 | 0,1643 | 0,0027 | 1,3434 | 0,0890 | 0,1380 | 0,7730 | 1,4125 |
| 0,8016 | 0,1917 | 0,0067 | 1,3448 | 0,0910 | 0,1486 | 0,7604 | 1,4120 |
| 0,7530 | 0,2227 | 0,0243 | 1,3470 | 0,0962 | 0,1534 | 0,7504 | 1,4109 |
| 0,7121 | 0,2536 | 0,0343 | 1,3487 | 0,1011 | 0,1566 | 0,7423 | 1,4099 |
| 20% NaCl | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D | W ₁ | W ₂ | W ₃ | n _D |
| 0,8257 | 0,1671 | 0,0072 | 1,3396 | 0,0305 | 0,1783 | 0,7912 | 1,4252 |
| 0,8190 | 0,1716 | 0,0094 | 1,3402 | 0,0646 | 0,1492 | 0,7862 | 1,4115 |
| 0,7895 | 0,1871 | 0,0234 | 1,3429 | 0,0780 | 0,1505 | 0,7715 | 1,4104 |
| 0,7445 | 0,2199 | 0,0356 | 1,3468 | 0,0740 | 0,1575 | 0,7685 | 1,4107 |
| 0,7032 | 0,2546 | 0,0422 | 1,3502 | 0,0864 | 0,1588 | 0,7548 | 1,4095 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + 1-Octanol (3)} avec Na₂SO₄.

| <i>Phase Aqueuse</i> | | | | <i>Phase Organique</i> | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8823 | 0,0823 | 0,0354 | 1,3386 | 0,0471 | 0,0857 | 0,8672 | 1,4192 |
| 0,8412 | 0,1324 | 0,0264 | 1,3406 | 0,0631 | 0,1122 | 0,8247 | 1,4165 |
| 0,8164 | 0,1725 | 0,0111 | 1,3417 | 0,0822 | 0,1315 | 0,7863 | 1,4134 |
| 0,7745 | 0,2145 | 0,0110 | 1,3437 | 0,0913 | 0,1503 | 0,7584 | 1,4119 |
| 0,7313 | 0,2591 | 0,0096 | 1,3457 | 0,0956 | 0,1676 | 0,7368 | 1,4112 |
| 10% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8735 | 0,1072 | 0,0193 | 1,3374 | 0,0395 | 0,0857 | 0,8672 | 1,4166 |
| 0,8312 | 0,1549 | 0,0139 | 1,3405 | 0,0412 | 0,1122 | 0,8247 | 1,4111 |
| 0,8006 | 0,1963 | 0,0031 | 1,3427 | 0,0723 | 0,1315 | 0,7863 | 1,4044 |
| 0,7742 | 0,2236 | 0,0022 | 1,3442 | 0,0794 | 0,1503 | 0,7584 | 1,4030 |
| 0,7113 | 0,2642 | 0,0245 | 1,3480 | 0,0881 | 0,1676 | 0,7368 | 1,4023 |
| 20% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8651 | 0,1314 | 0,0035 | 1,3362 | 0,0601 | 0,0857 | 0,8672 | 1,4207 |
| 0,8378 | 0,1517 | 0,0105 | 1,3402 | 0,0550 | 0,1122 | 0,8247 | 1,4146 |
| 0,8002 | 0,1854 | 0,0144 | 1,3434 | 0,0603 | 0,1315 | 0,7863 | 1,4074 |
| 0,7528 | 0,2260 | 0,0212 | 1,3462 | 0,0711 | 0,1503 | 0,7584 | 1,4039 |
| 0,7255 | 0,2572 | 0,0173 | 1,3477 | 0,0847 | 0,1676 | 0,7368 | 1,4024 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)}

| <i>Phase Aqueuse</i> | | | | <i>Phase Organique</i> | | | |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8519 | 0,0653 | 0,0828 | 1,3398 | 0,0891 | 0,0312 | 0,8797 | 1,3678 |
| 0,7937 | 0,0996 | 0,1067 | 1,3439 | 0,1002 | 0,1084 | 0,7914 | 1,3679 |
| 0,7522 | 0,1227 | 0,1251 | 1,3460 | 0,1451 | 0,1392 | 0,7157 | 1,3683 |
| 0,6962 | 0,1522 | 0,1516 | 1,3495 | 0,1769 | 0,1780 | 0,6452 | 1,3682 |
| 0,6289 | 0,1841 | 0,187 | 1,3536 | 0,2389 | 0,1900 | 0,5711 | 1,3673 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec NaCl.

| Phase Aqueuse | | | | Phase Organique | | | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% NaCl | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8795 | 0,0373 | 0,0832 | 1,3381 | 0,0861 | 0,0657 | 0,8482 | 1,3711 |
| 0,7976 | 0,0938 | 0,1086 | 1,3711 | 0,1206 | 0,0992 | 0,7802 | 1,3709 |
| 0,7358 | 0,1196 | 0,1446 | 1,3423 | 0,1374 | 0,1323 | 0,7303 | 1,3703 |
| 0,6527 | 0,1658 | 0,1815 | 1,3709 | 0,1540 | 0,1658 | 0,6802 | 1,3699 |
| 0,5908 | 0,1915 | 0,2177 | 1,3445 | 0,1992 | 0,2045 | 0,5963 | 1,3694 |
| 10% NaCl | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8825 | 0,0399 | 0,0776 | 1,3375 | 0,0953 | 0,0784 | 0,8263 | 1,3725 |
| 0,7918 | 0,0834 | 0,1248 | 1,3426 | 0,1171 | 0,1015 | 0,7814 | 1,3720 |
| 0,7356 | 0,1246 | 0,1398 | 1,3450 | 0,1217 | 0,1323 | 0,7460 | 1,3719 |
| 0,6596 | 0,1607 | 0,1797 | 1,3497 | 0,1616 | 0,1684 | 0,6700 | 1,3710 |
| 0,5615 | 0,1968 | 0,2417 | 1,3577 | 0,2100 | 0,2096 | 0,5804 | 1,3704 |
| 20% NaCl | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8919 | 0,0346 | 0,0735 | 1,3399 | 0,0784 | 0,093 | 0,8286 | 1,3711 |
| 0,8015 | 0,0861 | 0,1124 | 1,3478 | 0,1268 | 0,1042 | 0,7690 | 1,3680 |
| 0,7333 | 0,1246 | 0,1421 | 1,3528 | 0,1503 | 0,1376 | 0,7121 | 1,3675 |
| 0,6582 | 0,1634 | 0,1784 | 1,3568 | 0,1616 | 0,1684 | 0,6700 | 1,3672 |
| 0,6021 | 0,1865 | 0,2114 | 1,3590 | 0,2036 | 0,2045 | 0,5919 | 1,3663 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Acétate d'éthyle (3)} avec Na₂SO₄.

| Phase Aqueuse | | | | Phase Organique | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8896 | 0,0346 | 0,0758 | 1,3407 | 0,0967 | 0,0758 | 0,8275 | 1,3709 |
| 0,8104 | 0,1042 | 0,0854 | 1,3709 | 0,1145 | 0,1068 | 0,7787 | 1,3703 |
| 0,7172 | 0,1480 | 0,1348 | 1,3458 | 0,1128 | 0,1323 | 0,7549 | 1,3704 |
| 0,6599 | 0,1735 | 0,1666 | 1,3703 | 0,1336 | 0,1711 | 0,6953 | 1,3693 |
| 0,5828 | 0,1942 | 0,2230 | 1,3505 | 0,1713 | 0,1891 | 0,6396 | 1,3676 |
| 10% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8657 | 0,0423 | 0,0920 | 1,3408 | 0,0877 | 0,0757 | 0,8366 | 1,3695 |
| 0,7934 | 0,1068 | 0,0998 | 1,3457 | 0,1066 | 0,1092 | 0,7842 | 1,3680 |
| 0,7082 | 0,1480 | 0,1438 | 1,3495 | 0,1222 | 0,1400 | 0,7378 | 1,3669 |
| 0,6529 | 0,1788 | 0,1683 | 1,3507 | 0,1616 | 0,1684 | 0,6700 | 1,3657 |
| 0,5757 | 0,1992 | 0,2251 | 1,3529 | 0,1836 | 0,2045 | 0,6119 | 1,3651 |

| 20% Na ₂ SO ₄ | | | | | | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,8892 | 0,0399 | 0,0709 | 1,3427 | 0,1020 | 0,0784 | 0,8196 | 1,3673 |
| 0,7976 | 0,1119 | 0,0905 | 1,3466 | 0,1209 | 0,1120 | 0,7671 | 1,3661 |
| 0,6985 | 0,1453 | 0,1562 | 1,3485 | 0,1324 | 0,1376 | 0,7300 | 1,3651 |
| 0,6576 | 0,1735 | 0,1689 | 1,3492 | 0,1431 | 0,1788 | 0,6781 | 1,3642 |
| 0,5716 | 0,1942 | 0,2342 | 1,3508 | 0,1980 | 0,2069 | 0,5951 | 1,3598 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)}

| Phase Aqueuse | | | | Phase Organique | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,6789 | 0,2564 | 0,0647 | 1,3520 | 0,0219 | 0,0478 | 0,9303 | 1,3402 |
| 0,6437 | 0,2877 | 0,0686 | 1,3539 | 0,0290 | 0,0807 | 0,8903 | 1,3409 |
| 0,5807 | 0,3339 | 0,0854 | 1,3568 | 0,0315 | 0,1167 | 0,8518 | 1,3413 |
| 0,5328 | 0,3712 | 0,0960 | 1,3597 | 0,0320 | 0,1491 | 0,8189 | 1,3431 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec NaCl.

| Phase Aqueuse | | | | Phase Organique | | | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% NaCl | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,6990 | 0,1948 | 0,0713 | 1,3588 | 0,1202 | 0,0627 | 0,8111 | 1,3440 |
| 0,6481 | 0,2288 | 0,0907 | 1,3604 | 0,1135 | 0,0880 | 0,7928 | 1,3467 |
| 0,5943 | 0,2628 | 0,1132 | 1,3640 | 0,0921 | 0,1311 | 0,7722 | 1,3507 |
| 0,5532 | 0,3002 | 0,1189 | 1,3660 | 0,0663 | 0,1818 | 0,7486 | 1,3548 |
| 10% NaCl | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,6705 | 0,1873 | 0,0751 | 1,3738 | 0,2021 | 0,0792 | 0,6985 | 1,3576 |
| 0,6478 | 0,208 | 0,0794 | 1,3750 | 0,1855 | 0,1147 | 0,6812 | 1,3624 |
| 0,6229 | 0,2345 | 0,0803 | 1,3755 | 0,1599 | 0,1627 | 0,6614 | 1,3690 |
| 0,5895 | 0,2675 | 0,0840 | 1,3763 | 0,1464 | 0,2184 | 0,6206 | 1,3711 |
| 20% NaCl | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,6445 | 0,1733 | 0,0533 | 1,3624 | 0,1495 | 0,0918 | 0,7288 | 1,3562 |
| 0,6144 | 0,2061 | 0,0566 | 1,3642 | 0,2003 | 0,1387 | 0,6210 | 1,3565 |
| 0,5832 | 0,2345 | 0,0657 | 1,3657 | 0,2203 | 0,1906 | 0,5450 | 1,3601 |
| 0,5323 | 0,2551 | 0,1062 | 1,3686 | 0,2576 | 0,2311 | 0,4598 | 1,3626 |

❖ Système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec Na₂SO₄.

| <i>Phase Aqueuse</i> | | | | <i>Phase Organique</i> | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,7077 | 0,1807 | 0,0762 | 1,3555 | 0,0817 | 0,0842 | 0,8300 | 1,3452 |
| 0,6987 | 0,2005 | 0,0659 | 1,3563 | 0,0816 | 0,1235 | 0,7908 | 1,3480 |
| 0,6776 | 0,2213 | 0,0672 | 1,3580 | 0,0473 | 0,1767 | 0,7736 | 1,3518 |
| 0,6197 | 0,2476 | 0,1017 | 1,3618 | 0,0497 | 0,2363 | 0,7115 | 1,3562 |
| 10% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D | w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
| 0,6999 | 0,1629 | 0,0672 | 1,3592 | 0,0246 | 0,1044 | 0,8685 | 1,3538 |
| 0,6640 | 0,1873 | 0,0823 | 1,3607 | 0,0625 | 0,1564 | 0,7748 | 1,3567 |
| 0,6324 | 0,2156 | 0,0888 | 1,3622 | 0,0687 | 0,2033 | 0,7211 | 1,3592 |
| 0,6228 | 0,2316 | 0,0833 | 1,3630 | 0,0735 | 0,2691 | 0,6500 | 1,3633 |

A.III.1. Système {eau + acide acétique + DCM} sans sel:

Les résultats sont montrés dans les tableaux et les figures suivants :

a) Courbe d'étalonnage

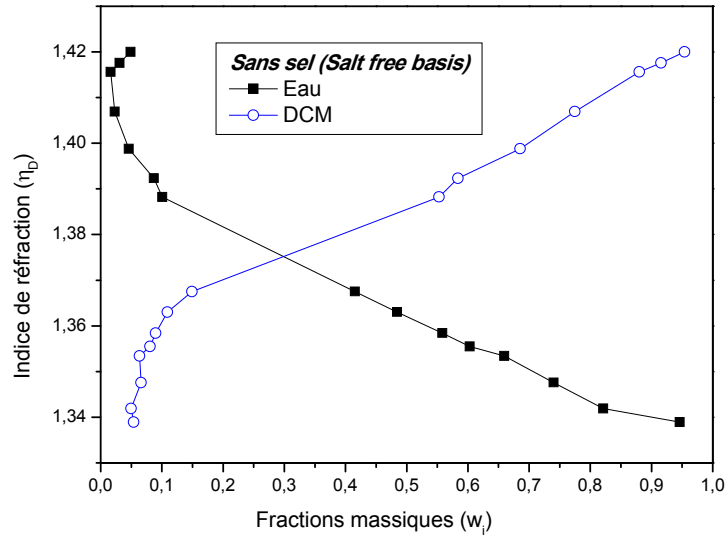


Figure A.III-1: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} sans sel.

b) Courbe de solubilité

Tableau A.III-1: Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire

{Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} à $T = 293,15$ K

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|--------|--------|--------|--------|
| 0,9460 | 0,0000 | 0,0540 | 1,3389 |
| 0,8212 | 0,1292 | 0,0495 | 1,3419 |
| 0,7399 | 0,1941 | 0,0658 | 1,3476 |
| 0,6595 | 0,2768 | 0,0636 | 1,3534 |
| 0,6028 | 0,3163 | 0,0807 | 1,3555 |
| 0,5585 | 0,3516 | 0,0898 | 1,3584 |
| 0,4843 | 0,4066 | 0,1090 | 1,3630 |
| 0,4151 | 0,4357 | 0,1491 | 1,3675 |
| 0,1347 | 0,3800 | 0,4852 | 1,3763 |
| 0,1006 | 0,3464 | 0,5528 | 1,3882 |

| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| 0,0871 | 0,3291 | 0,5837 | 1,3923 |
| 0,0460 | 0,2684 | 0,6855 | 1,3988 |
| 0,0372 | 0,2296 | 0,7331 | 1,3985 |
| 0,0231 | 0,2022 | 0,7746 | 1,4069 |
| 0,0164 | 0,1034 | 0,8801 | 1,4156 |
| 0,0307 | 0,0537 | 0,9154 | 1,4176 |
| 0,0489 | 0,0000 | 0,9540 | 1,4200 |

A.III.2. Système {eau + acide acétique + DCM} avec sel:

Les tableaux (A.III-3 et A.III-4) présentent les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide pour le système {Eau + Acide Acétique + DCM} et cela en présence du NaCl et Na₂SO₄ aux différents pourcentages massiques 5%, 10% et 20%.

▪ Avec NaCl:

a) Courbe d'étalonnage

Les figures ci-dessous (A.III-2 à A.III-4) représentent les courbes d'étalonnage du système {Eau+Acide Acétique +DCM + NaCl} à différents pourcentages du sel (5%, 10% et 20%). Ces courbes sont construites à partir des indices de réfractons des différentes fractions massiques de l'eau et du solvant.

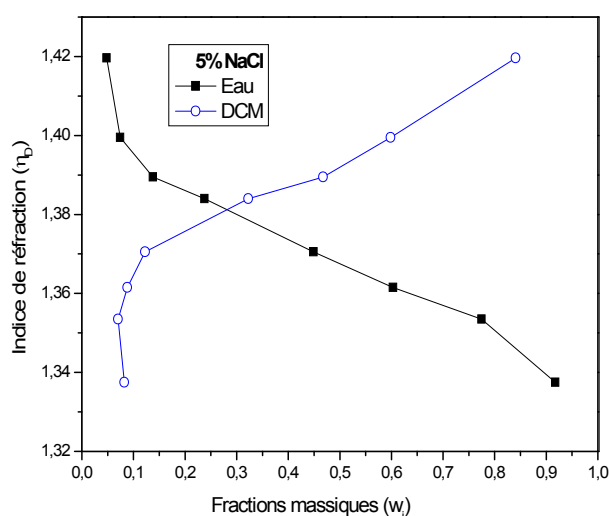


Figure A.III-2: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec 5% NaCl.

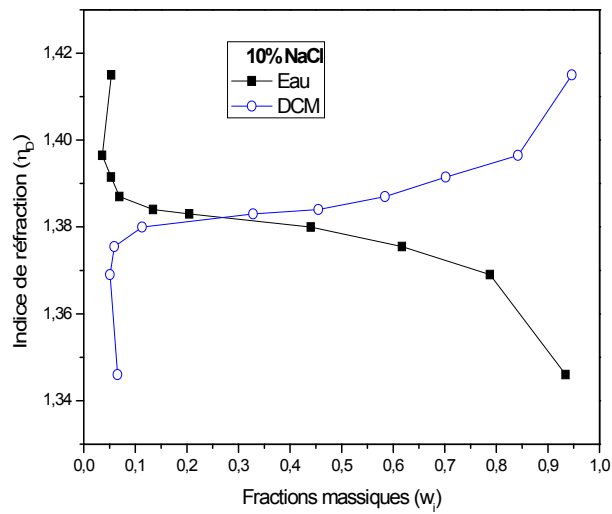


Figure A.III-3: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec 10% NaCl.

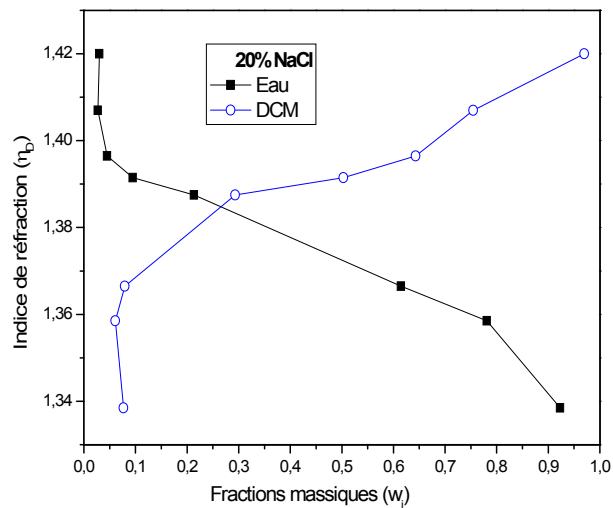


Figure A.III-4: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec 20% NaCl.

b) Courbe de solubilité

Tableau A.III-3: Données expérimentales de la courbe de solubilité du système
{Eau (1) + Acide Acétique(2) + DCM (3)} avec NaCl.

| w ₁ | w ₂ | w ₃ | n _D |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% NaCl | | | |
| 0,9178 | 0,0000 | 0,0822 | 1,3375 |
| 0,7746 | 0,1554 | 0,0700 | 1,3535 |
| 0,6029 | 0,3090 | 0,0881 | 1,3615 |
| 0,4487 | 0,4290 | 0,1223 | 1,3705 |
| 0,2121 | 0,4775 | 0,3104 | 1,3840 |
| 0,1452 | 0,4278 | 0,4270 | 1,3895 |
| 0,0893 | 0,3505 | 0,5602 | 1,3995 |
| 0,0753 | 0,2836 | 0,6411 | 1,4030 |
| 0,0905 | 0,0915 | 0,8180 | 1,4196 |
| 0,1306 | 0,0000 | 0,8694 | 1,4205 |
| 10% NaCl | | | |
| 0,9230 | 0,0000 | 0,0770 | 1,3460 |
| 0,7808 | 0,1583 | 0,0608 | 1,3690 |
| 0,6148 | 0,3058 | 0,0794 | 1,3755 |
| 0,4588 | 0,4579 | 0,0833 | 1,3800 |
| 0,3521 | 0,4633 | 0,1846 | 1,3830 |
| 0,2213 | 0,4876 | 0,2911 | 1,3840 |
| 0,0868 | 0,4375 | 0,4757 | 1,3870 |
| 0,0741 | 0,3704 | 0,5555 | 1,3915 |
| 0,0745 | 0,1006 | 0,8249 | 1,3965 |
| 0,0950 | 0,0000 | 0,9050 | 1,4150 |
| 20% NaCl | | | |
| 0,9345 | 0,0000 | 0,0655 | 1,3385 |
| 0,7878 | 0,1613 | 0,0509 | 1,3585 |
| 0,6172 | 0,3234 | 0,0594 | 1,3665 |
| 0,4403 | 0,4463 | 0,1134 | 1,3750 |
| 0,2048 | 0,4667 | 0,3285 | 1,3875 |
| 0,1406 | 0,4675 | 0,3919 | 1,3915 |
| 0,1020 | 0,3698 | 0,5282 | 1,3965 |
| 0,0904 | 0,2490 | 0,6606 | 1,4070 |
| 0,0645 | 0,0965 | 0,8390 | 1,4160 |
| 0,0535 | 0,0000 | 0,9465 | 1,4200 |

▪ Avec Na₂SO₄:

Le même système {Eau+Acide Acétique+Dichlorométhane} est examiné en présence d'un sel bivalent qui est le sulfate de sodium à différents pourcentages (5% et 10%).

a) Courbe d'étalonnage

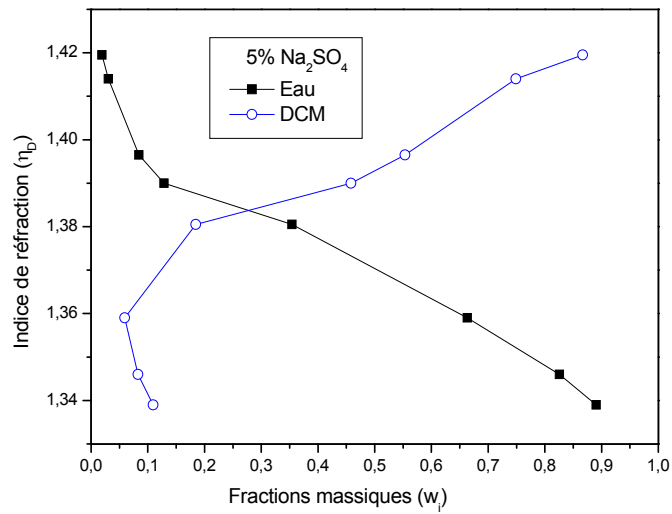


Figure A.III-5: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec 5% Na_2SO_4 .

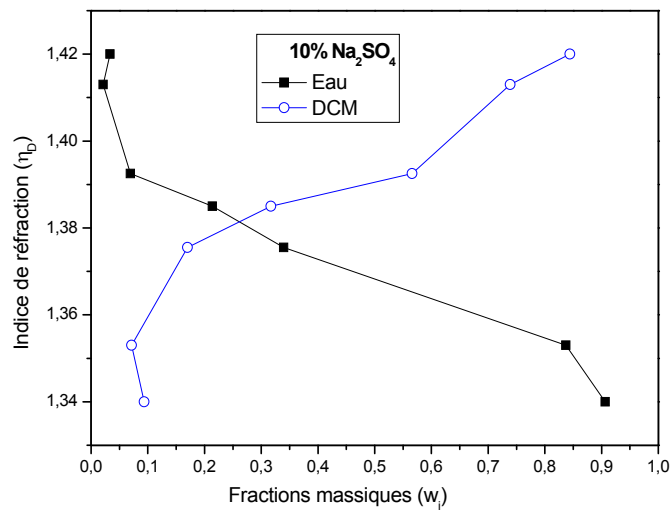


Figure A.III-6: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec 10% Na_2SO_4 .

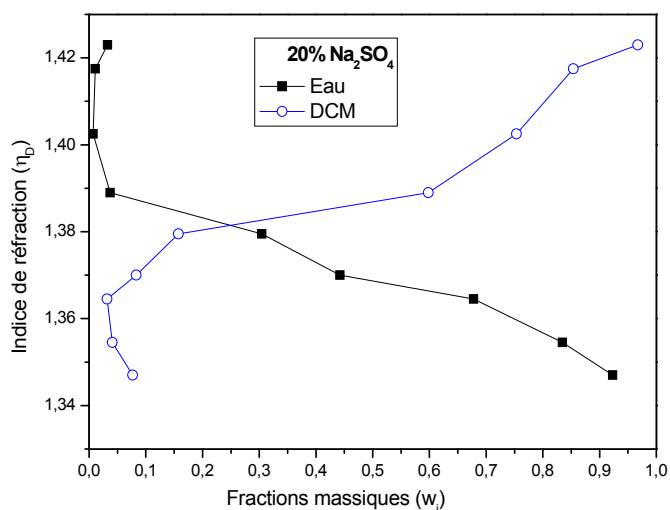


Figure A.III-7: Courbe d'étalonnage du système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + DCM (3)} avec 20% Na_2SO_4 .

b) Courbe de solubilité

Tableau A.III-4: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système {Eau (1) + Acide Acétique (2) + Dichlorométhane (3)} avec Na_2SO_4 .

| w_1 | w_2 | w_3 | n_D |
|---|--------|--------|--------|
| 5% Na_2SO_4 | | | |
| 0,8904 | 0,0000 | 0,1096 | 1,3390 |
| 0,8259 | 0,0915 | 0,0826 | 1,3460 |
| 0,6633 | 0,2772 | 0,0595 | 1,3590 |
| 0,4405 | 0,4353 | 0,1242 | 1,3715 |
| 0,3543 | 0,4610 | 0,1847 | 1,3805 |
| 0,1286 | 0,4130 | 0,4584 | 1,3900 |
| 0,0845 | 0,3621 | 0,5534 | 1,3965 |
| 0,0304 | 0,2205 | 0,7491 | 1,4140 |
| 0,0191 | 0,1140 | 0,8669 | 1,4195 |
| 0,0512 | 0,0000 | 0,9488 | 1,4200 |

| 10% Na₂SO₄ | | | |
|---|--------|--------|--------|
| 0,9065 | 0,0000 | 0,0935 | 1,3400 |
| 0,8371 | 0,0915 | 0,0714 | 1,3530 |
| 0,6922 | 0,2661 | 0,0417 | 1,3635 |
| 0,4493 | 0,4423 | 0,1084 | 1,3715 |
| 0,3397 | 0,4903 | 0,1700 | 1,3755 |
| 0,2139 | 0,4689 | 0,3172 | 1,3850 |
| 0,0694 | 0,3647 | 0,5659 | 1,3925 |
| 0,0211 | 0,2400 | 0,7389 | 1,4130 |
| 0,0336 | 0,1220 | 0,8444 | 1,4200 |
| 0,0512 | 0,0000 | 0,9488 | 1,4210 |
| 20% Na₂SO₄ | | | |
| 0,9230 | 0,0000 | 0,0770 | 1,3470 |
| 0,8346 | 0,1246 | 0,0408 | 1,3545 |
| 0,678 | 0,2901 | 0,0319 | 1,3645 |
| 0,4425 | 0,4743 | 0,0832 | 1,3700 |
| 0,3047 | 0,5380 | 0,1573 | 1,3795 |
| 0,1053 | 0,4503 | 0,4444 | 1,3815 |
| 0,0371 | 0,3647 | 0,5982 | 1,3890 |
| 0,0073 | 0,2392 | 0,7535 | 1,4025 |
| 0,0108 | 0,1353 | 0,8539 | 1,4175 |
| 0,0327 | 0,0000 | 0,9673 | 1,4230 |

Le modèle de coefficient d'activité Electrolyte-NRTL, ELECRTL, est l'ensemble d'options recommandé pour les simulations avec des électrolytes. ELECRTL calcule les propriétés de la phase liquide à partir du modèle de coefficient d'activité Electrolyte-NRTL.

ELECRTL peut représenter des systèmes d'électrolytes aqueux et aqueux / organiques sur toute la gamme des concentrations d'électrolyte avec un seul ensemble de paramètres d'interaction binaires. En l'absence d'électrolytes, le modèle se réduit au modèle NRTL standard.

Les paramètres ajustables pour le modèle ELECRTL incluent:

- Coefficient de constante diélectrique des composants purs des solvants non aqueux.
- Rayon de Born des espèces ioniques.
- Paramètres NRTL pour les paires molécule-molécule, molécule-électrolyte et électrolyte-électrolyte.

Les coefficients de constante diélectrique des composants purs des solvants non aqueux et le rayon de Born des espèces ioniques ne sont requis que pour les systèmes électrolytiques à solvant mixte. La dépendance en température de la constante diélectrique du solvant B est:

$$\varepsilon_B(T) = A_B + B_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_B} \right)$$

Chaque type de paramètre ELECRTL comprend à la fois le facteur de non-aléatoire, τ , et les paramètres d'énergie, A . Les relations de dépendance thermique des paramètres ELECRTL sont:

- Paramètres binaires Molecule-Molecule:

$$\tau_{BB} = A_{BB} + \frac{B_{BB}}{T} + F_{BB} \ln(T) + G_{BB} T$$

- Paramètres de paires électrolyte-molécule:

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right]$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right]$$

- Paramètres de paires électrolyte-électrolyte:

Pour les paramètres de la paire électrolyte-électrolyte, les deux électrolytes doivent partager un cation commun ou un anion commun:

$$\tau_{c'a,c'z} = C_{c'a,c'z} + \frac{D_{c'a,c'z}}{T} + E_{c'a,c'z} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right]$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) \right]$$

Où : $T^{ref} = 298.15K$

Aspen Plus contient une banque de données de paramètres d'interaction binaires entre l'eau et plus de 600 paires d'ions électrolytes. Si les paramètres d'interaction binaire entre un solvant et une paire d'ions d'électrolyte sont absents de la banque de données et que vous n'indiquez pas de valeurs, Aspen Plus fournit des valeurs par défaut raisonnables.

***Publications réalisées au
cours de la thèse***

-Recovery of acetic acid from aqueous solutions using salting effect

Ahleme Aidaoui¹, Abdelmalek Hasseine¹✉

¹ Laboratoire de Génie civil et Hydraulique, Développement durable et Environnement, Université de Biskra, B.P. 145 R.P. 07000, Biskra, Algeria

Received 16 June 2016

Revised 1 October 2016

Accepted 13 October 2016

Published online: ****

Keywords

Acetic acid recovery

Liquid-liquid equilibrium

Salting effect

Sodium chloride

Sodium sulfate

Abstract: The application of salting effect to isolate an organic acid, particularly Acetic acid, from aqueous solution is reported. In fact the presence of a salt can influence the solubility of a compound by either increasing it or decreasing it, leading to Salting-in and Salting-out, respectively. The addition of a salt in an aqueous solution introduces ionic forces which affect liquid-liquid equilibrium and which influence directly the distribution coefficient of the solute. The effect of NaCl and Na₂SO₄ on the liquid-liquid equilibrium data of the ternary system (Water+ Acetic Acid+ Dichloromethane) at a temperature of 293.15 K and an atmospheric pressure is studied experimentally in this work. The mass fractions of salt in the total mixture are 5%, 10% and 20%. It is noted that the equilibrium between phases is modified preferably to the extracted phase and the salting-out in the case of sodium sulfate is more significant than the effect of chloride.

© 2017 The authors. Published by the Faculty of Sciences & Technology, University of Biskra. This is an open access article under the CC BY license.

1. Introduction

Acetic acid is one of the simplest and most widely used carboxylic acids having many important chemical and industrial applications. Total worldwide production of acetic acid is about 6.5 million tonnes per year; out of which about 5 million tonnes are produced by methanol carbonylation process and by bacterial fermentation and the remaining 1.5 million tonnes by recycling (Shin et al. 2009). The recovery of carboxylic acids from either fermentation broth or low titer wastewater presents a significant challenge. A great deal of effort has been made in developing feasible and economic method for recovery of carboxylic acids. For example, the precipitation with calcium hydroxide or calcium oxide, followed by filtration, acidification and crystallization, has been employed as the main recovery method, although it has great difficulty and low yield. The others acid recovery processes are available, including electrodialysis, esterification, chromatography, extractive fermentation and solvent extraction (Yang et al. 1991). Among them, Liquid-liquid extraction using aqueous two-phase systems (ATPS) has been demonstrated to be a highly efficient separation technique for small organic species (Fu et al. 2015).

The presence of inorganic salt changes the phase equilibrium behaviour of a mixture significantly. This phenomenon is often referred to as the salting in or salting-out effect (Singh et al. 2006). It can be used to optimize separation processes such as rectification to shift the azeotropic conditions, extraction to alter the miscibility gaps and also absorption and fractional

crystallization to change the distribution coefficients. The salt effect is also important in biological processes such as purification of proteins, enzymes, nucleic acids, and others (Hasseine et al. 2009). During recent years, attempts have been made to generate the reliable as well as reproducible experimental data for systems containing salts. Typically, the salting-out effect on the (liquid + liquid) equilibria systems has been the topic of investigation in the separation processes using the preferential organic solvents (Aznar et al. 2000).

The study of efficiently separating and recovering Acetic acid from aqueous solutions is an important significance on industry and environmentally sustainable development. Many research groups in different countries are working in this field and some methods are proposed in the literature (Vakili-Nezhaad et al. 2004; Koga et al. 1978; Watanabe et al. 1985; Chand et al. 1994; Sano et al. 1995; Cockrem 1996; Baniel 1998 ; Saha et al. 2000; Demiral et al. 2003; Singh et al. 2006). Accordingly, the present research is aimed to recover acetic acid from aqueous solution using salting effect on the solvent extraction method.

In this work, effect of sodium chloride and sodium sulfate with different content (5%, 10% and 20%) on the liquid-liquid equilibrium data of (water+ acetic acid+ DCM) system is investigated. The experimental results were correlated based on the Othmer-Tobias correlation.

2. Experimental

2.1. Chemicals and apparatus

✉ Corresponding author. E-mail address: hasseine@yahoo.fr

Acetic acid and Dichloromethane were obtained from Biochem (p.a. > 99.5%) and used without further purification. The sodium chloride and sodium sulfate was provided from Merck with purity 99%. Distilled water was prepared using GFL 2001/4 distillation unit.

The quaternary system was mixed with a magnetic stirrer (Nahita model 690 type), and heated at a constant temperature in the water bath (uncertainty is $\pm 0.1^\circ\text{C}$). The masses were determined by an analytical balance (uncertainty is ± 0.001 g). Refractive index was measured by a refractometer (WYA Abbe refractometer 2WA-J).

2.2. Analytical methods

2.2.1. Binodal curve

The binodal curve values were determined by means of the cloud point method (Ghalami-Chooabar et al. 2011). The measurements were made in a glass equilibrium thermostated cell equipped with a magnetic stirrer. The cell temperature was controlled with a temperature-controlled bath with an accuracy of $\pm 0.01\text{K}$. A known composition, homogeneous and transparent (acetic acid + salted water) was prepared in a glass equilibrium cell at constant temperature. The mixture was made by mass using an analytical balance. Then dichloromethane was progressively added to the mixture using a micro-burette. The cloud point was determined by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture as indicated by the mixture turbidity.

2.2.1. Tie-lines

A weighed amount of aqueous solution containing a known quantity of solute was mixed with a known quantity of solvent in a stoppered funnel. Quantities of salt were added to make corresponding mixtures of different salt mass percentages of 5, 10 and 20. These mixtures were maintained at constant temperature of (293 ± 0.1) K in a thermostatic bath and agitated for an extended period of time until complete dissolution of the salt. The thermodynamic equilibrium was finally achieved by letting the mixture rest for 24 h. After the equilibrium two phases are separated and weighed. Refractive index measurements are carried out to determine the concentrations of the various compounds in each phase. Prior to these refractometer measurements, graphs giving the change of the refractive index with concentration of the solution have been plotted and used to read off the concentrations of the non-electrolytes and the salt in the organic phase. The concentrations in the aqueous phase solution are obtained by satisfaction of the material balance.

3. Results and Discussion

3.1. LLE measurements

The solubility and the equilibrium tie-line data were measured at 293.15 K and atmospheric pressure. The data determined for studied systems (water + acetic acid + DCM) and (water + acetic acid + DCM + salt) are reported in tables 1-3, in which W_i denotes the mass fraction of the i th component. Figures 1 and 2 show the

binodal curves in the presence of sodium chloride and sodium sulfate, respectively. After salt addition, the experimental results (tie-lines) for various concentration of salt (0.05, 0.1 and 0.2) were evaluated and are presented in table 4 and 5.

Table 1. Experimental solubility data for [water (1)+ acetic acid (2) +dichloromethane (3)] ternary system at T= 293.15 K

| | W_1 | W_2 | W_3 |
|--|--------|--------|--------|
| | 0.9460 | 0.0000 | 0.0540 |
| | 0.8212 | 0.1292 | 0.0495 |
| | 0.7399 | 0.1941 | 0.0658 |
| | 0.6595 | 0.2768 | 0.0636 |
| | 0.6028 | 0.3163 | 0.0807 |
| | 0.5585 | 0.3516 | 0.0898 |
| | 0.4843 | 0.4066 | 0.1090 |
| | 0.4151 | 0.4357 | 0.1491 |
| | 0.1347 | 0.3800 | 0.4852 |
| | 0.1006 | 0.3464 | 0.5528 |
| | 0.0871 | 0.3291 | 0.5837 |
| | 0.0460 | 0.2684 | 0.6855 |
| | 0.0372 | 0.2296 | 0.7331 |
| | 0.0231 | 0.2022 | 0.7746 |
| | 0.0164 | 0.1034 | 0.8801 |
| | 0.0307 | 0.0537 | 0.9154 |
| | 0.0489 | 0.0000 | 0.9540 |

Table 2. Experimental solubility data for [water (1)+ acetic acid (2) +dichloromethane (3) + NaCl (4)] quaternary system at T= 293.15K

| | W_1 | W_2 | W_3 |
|----------|--------|--------|---------|
| 5% NaCl | 0.9178 | 0.0000 | 0.0822 |
| | 0.7746 | 0.1554 | 0.0700 |
| | 0.6029 | 0.3090 | 0.0881 |
| | 0.4487 | 0.4290 | 0.1223 |
| | 0.2121 | 0.4775 | 0.3104 |
| | 0.1452 | 0.4278 | 0.4270 |
| | 0.0893 | 0.3505 | 0.5602 |
| | 0.0753 | 0.2836 | 0.6411 |
| | 0.0905 | 0.0915 | 0.8180 |
| | 0.1306 | 0.0000 | 0.8694 |
| 10% NaCl | 0.923 | 0.0000 | 0.0770 |
| | 0.7809 | 0.1583 | 0.06081 |
| | 0.6148 | 0.3058 | 0.0794 |
| | 0.4588 | 0.4579 | 0.0833 |

| | | | |
|----------|--------|--------|--------|
| | 0.3521 | 0.4633 | 0.1846 |
| | 0.2213 | 0.4876 | 0.2911 |
| | 0.0868 | 0.4375 | 0.4757 |
| | 0.0741 | 0.3704 | 0.5555 |
| | 0.0745 | 0.1006 | 0.8249 |
| | 0.095 | 0.0000 | 0.9050 |
| 20% NaCl | 0.9345 | 0.0000 | 0.0655 |
| | 0.7878 | 0.1613 | 0.0509 |
| | 0.6172 | 0.3234 | 0.0594 |
| | 0.4403 | 0.4463 | 0.1134 |
| | 0.2048 | 0.4667 | 0.3285 |
| | 0.1406 | 0.4675 | 0.3919 |
| | 0.1020 | 0.3698 | 0.5282 |
| | 0.0904 | 0.2490 | 0.6606 |
| | 0.0645 | 0.0965 | 0.8390 |
| | 0.0535 | 0.0000 | 0.9465 |

| | | | |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|
| 10% Na ₂ SO ₄ | 0.9065 | 0.0000 | 0.0935 |
| | 0.8371 | 0.0915 | 0.0714 |
| | 0.6922 | 0.2661 | 0.0417 |
| | 0.4493 | 0.4423 | 0.1084 |
| | 0.3397 | 0.4903 | 0.1700 |
| | 0.2139 | 0.4689 | 0.3172 |
| | 0.0694 | 0.3647 | 0.5659 |
| | 0.0211 | 0.2400 | 0.7389 |
| | 0.0336 | 0.1220 | 0.8444 |
| | 0.0512 | 0.0000 | 0.9488 |
| 20% Na ₂ SO ₄ | 0.9230 | 0.0000 | 0.077 |
| | 0.8346 | 0.1246 | 0.0408 |
| | 0.6780 | 0.2901 | 0.0319 |
| | 0.4425 | 0.4743 | 0.0832 |
| | 0.3047 | 0.538 | 0.1573 |
| | 0.1053 | 0.4503 | 0.4444 |
| | 0.0371 | 0.3647 | 0.5982 |
| | 0.0073 | 0.2392 | 0.7535 |
| | 0.0108 | 0.1353 | 0.8539 |
| | 0.0327 | 0.0000 | 0.9673 |

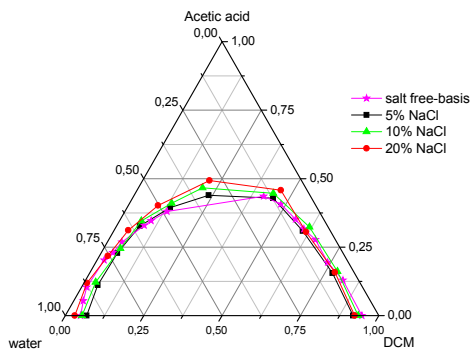


Fig. 1. Experimental solubility diagram for (water + acetic acid + dichloromethane +NaCl) quaternary system at 293.15 K

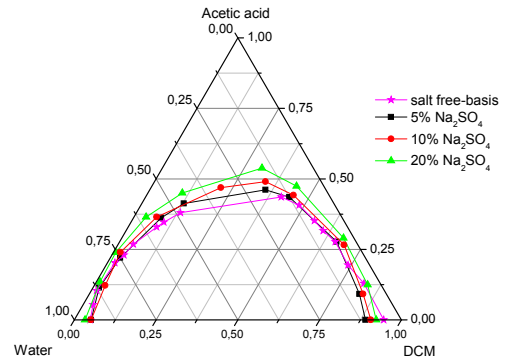


Fig. 2. Experimental solubility diagram for (water + acetic acid + dichloromethane +Na₂SO₄) quaternary system at 293.15 K

Table 3. Experimental solubility data for [water (1) + acetic acid (2) +dichloromethane (3) + Na₂SO₄ (4)] quaternary system at T= 293.15 K

| | W ₁ | W ₂ | W ₃ |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% Na ₂ SO ₄ | 0.8904 | 0.0000 | 0.1096 |
| | 0.8259 | 0.0915 | 0.0826 |
| | 0.6633 | 0.2772 | 0.0595 |
| | 0.4405 | 0.4353 | 0.1242 |
| | 0.3543 | 0.4610 | 0.1847 |
| | 0.1286 | 0.4130 | 0.4584 |
| | 0.0845 | 0.3621 | 0.5534 |
| | 0.0304 | 0.2205 | 0.7491 |
| | 0.0191 | 0.1140 | 0.8669 |
| | 0.0512 | 0.0000 | 0.9488 |

From figures 1 and 2, it can be seen that the heterogeneous zone of each sample system become larger with the increase in concentration of salt. The addition of salt to the system is beneficial for separation and enlarges the operation range of extraction. It can be seen from table 5 that at 20 % of salt mass we haven't data because at this concentration the salt precipitate and it forms a third phase.

Table 4. Experimental tie-lines data of [water (1) + acetic acid (2) + dichloromethane (3) + NaCl (4)] quaternary system at 293.15 K

| Aqueous phase | | | | Organic phase | | | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% NaCl | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ | W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ |
| 0.6990 | 0.1948 | 0.0713 | 0.0349 | 0.1202 | 0.0627 | 0.8111 | 0.0060 |
| 0.6481 | 0.2288 | 0.0907 | 0.0324 | 0.1135 | 0.0880 | 0.7928 | 0.0057 |
| 0.5943 | 0.2628 | 0.1132 | 0.0297 | 0.0921 | 0.1311 | 0.7722 | 0.0046 |
| 0.5532 | 0.3002 | 0.1189 | 0.0277 | 0.0663 | 0.1818 | 0.7486 | 0.0033 |
| 10% NaCl | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ | W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ |
| 0.6705 | 0.1873 | 0.0751 | 0.0671 | 0.2021 | 0.0792 | 0.6985 | 0.0202 |
| 0.6478 | 0.208 | 0.0794 | 0.0648 | 0.1855 | 0.1147 | 0.6812 | 0.0186 |
| 0.6229 | 0.2345 | 0.0803 | 0.0623 | 0.1599 | 0.1627 | 0.6614 | 0.0160 |
| 0.5895 | 0.2675 | 0.0840 | 0.0590 | 0.1464 | 0.2184 | 0.6206 | 0.0146 |
| 20% NaCl | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ | W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ |
| 0.6445 | 0.1733 | 0.0533 | 0.1289 | 0.1495 | 0.0918 | 0.7288 | 0.0299 |
| 0.6144 | 0.2061 | 0.0566 | 0.1229 | 0.2003 | 0.1387 | 0.6210 | 0.0400 |
| 0.5832 | 0.2345 | 0.0657 | 0.1166 | 0.2203 | 0.1906 | 0.5450 | 0.0441 |
| 0.5323 | 0.2551 | 0.1062 | 0.1065 | 0.2576 | 0.2311 | 0.4598 | 0.0515 |

Table 5. Experimental tie-lines data of [water (1) + acetic acid (2) + dichloromethane (3) + Na₂SO₄ (4)] quaternary system at 293.15 K

| Aqueous phase | | | | Organic phase | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 5% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ | W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ |
| 0.7077 | 0.1807 | 0.0762 | 0.0354 | 0.0817 | 0.0842 | 0.8300 | 0.0041 |
| 0.6987 | 0.2005 | 0.0659 | 0.0349 | 0.0816 | 0.1235 | 0.7908 | 0.0041 |
| 0.6776 | 0.2213 | 0.0672 | 0.0339 | 0.0473 | 0.1767 | 0.7736 | 0.0024 |
| 0.6197 | 0.2476 | 0.1017 | 0.0310 | 0.0497 | 0.2363 | 0.7115 | 0.0025 |
| 10% Na₂SO₄ | | | | | | | |
| W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ | W ₁ | W ₂ | W ₃ | W ₄ |
| 0.6999 | 0.1629 | 0.0672 | 0.0700 | 0.0246 | 0.1044 | 0.8685 | 0.0025 |
| 0.6640 | 0.1873 | 0.0823 | 0.0664 | 0.0625 | 0.1564 | 0.7748 | 0.0063 |
| 0.6324 | 0.2156 | 0.0888 | 0.0632 | 0.0687 | 0.2033 | 0.7211 | 0.0069 |
| 0.6228 | 0.2316 | 0.0833 | 0.0623 | 0.0735 | 0.2691 | 0.6500 | 0.0074 |

Distribution coefficient, D_2 , of acetic acid and separation factor, S , of the chosen solvent were calculated as follows (Mohsen-Nia et al. 2009):

$$D_2 = \frac{w_{23}}{w_{21}} \quad (1)$$

$$S = D_2 \frac{w_{11}}{w_{13}} \quad (2)$$

Where w_{23} and w_{21} are acetic acid mass fraction in solvent-rich and water-rich phases, respectively, and w_{13} and w_{11} are the water mass fractions in solvent-rich and water-rich phases, respectively. The distribution coefficient and separation factor for each aqueous solution containing sodium chloride and sodium sulfate are summarized in table 6 and 7. Figure 3 shows the results for the system (water + acetic acid + DCM) in the presence of NaCl and Na₂SO₄. It can be seen how the slopes of the Distribution curves change with the addition of salt implying an increase of the activity coefficient of the solute, and hence causing salting-out of acetic acid. This can be explained by the fact that salt molecules compete with those of solute for water molecules, causing therefore a deficit in the solvation shells around the organic solute which may become free to move and migrate into the organic phase. In this figure, a very similar influence of NaCl and Na₂SO₄ on the distribution of the solute is shown. However, salting-out is slightly more pronounced with Na₂SO₄ as shown by the position of the curves for each salt and at different concentrations used.

Table 6. The values of ionic strength, distribution coefficients for acetic acid and separation factor in the presence of sodium chloride at T=293.15 K.

| Concentration | I/mol.l ⁻¹ | D ₂ | S |
|---------------|-----------------------|----------------|--------|
| 5% | 0.05 | 0.3219 | 1.8718 |
| | | 0.3846 | 2.1962 |
| | | 0.4989 | 3.2190 |
| | | 0.6056 | 5.0530 |
| 10% | 0.10 | 0.4229 | 1.4029 |
| | | 0.5514 | 1.9257 |
| | | 0.6938 | 2.7028 |
| | | 0.8164 | 3.2875 |
| 20% | 0.20 | 0.5297 | 2.2836 |
| | | 0.6730 | 2.0643 |
| | | 0.8128 | 2.1517 |
| | | 0.9059 | 1.8720 |

Table 7. The values of ionic strength, distribution coefficients for acetic acid and separation factor in the presence of Sodium Sulfate at T=293.15 K.

| Concentration | I/mol.l ⁻¹ | D ₂ | S |
|---------------|-----------------------|----------------|---------|
| 5% | 0.05 | 0.4659 | 4.0357 |
| | | 0.6159 | 5.2736 |
| | | 0.7984 | 11.4375 |
| | | 0.9543 | 11.8989 |
| 10% | 0.10 | 0.6408 | 18.2315 |
| | | 0.8350 | 8.8710 |
| | | 0.9429 | 8.6796 |
| | | 1.1620 | 9.8461 |

It can be concluded that acetic acid concentration in the organic phase increases with increase of salt ionic strength. The effectiveness of extraction of acetic acid by solvent mixture is given by its separation factor presented in fig.4, which is an indication of the ability of solvent to separate acetic acid from water. This quantity is found to be greater than 1 for the systems reported here, which means that extraction of acetic acid by these solvent mixtures is possible. The separation factor for the acetic acid at T=293.15K gradually increases with the increase in concentration of NaCl and Na₂SO₄.

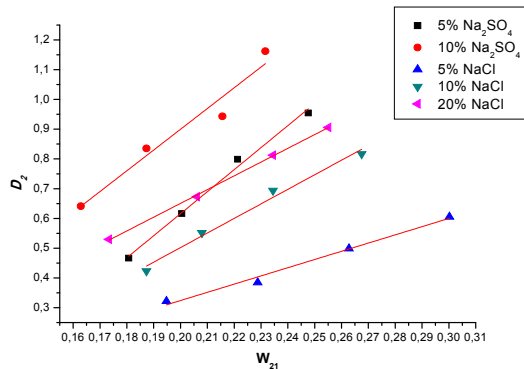


Fig. 3. Effect of salts on the Distribution coefficient of acetic acid, D_2 , at T=293.15 K

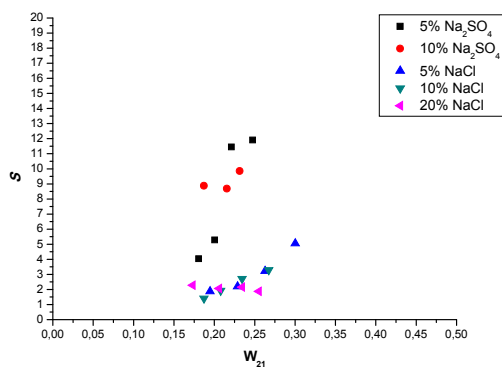


Fig. 4. Separation factor plotted against the mass fraction of acetic acid in aqueous phase at T=293.15 K.

3.2. Othmer-Tobias correlation

The reliability of the measured LLE data was tested by Othmer-Tobias equation (Othmer et al. 1942):

$$\ln\left(\frac{1-w_{33}}{w_{33}}\right) = A + B \ln\left(\frac{1-w_{11}}{w_{11}}\right) \tag{3}$$

where w_{11} is mass fraction of water in the aqueous phase; w_{33} is mass fraction of the solvent in organic phase; A and B are constant which depend on the degree of immiscibility of components in systems. The parameters of the equation and the correlation coefficient values R^2 are given in table 8. Figure 5 and 6 show the plot of $\ln[(1-w_{33})/w_{33}]$ versus $\ln[(1-w_{11})/w_{11}]$ with sodium chloride and sodium sulfate, respectively. The linearity of the plots indicates the consistency of experimental data. It

indicates that Eq. (3) can be satisfactorily used to correlate the tie-lines data of the investigated system.

Table 8. Values of Othmer-Tobias parameters of the system [water + acetic acid + dichloromethane + salt] at T=293.15 K

| Salt | Concentration | A | B | R ² |
|---------------------------------|---------------|---------|--------|----------------|
| NaCl | 5% | -0.9847 | 0.5721 | 0.9856 |
| | 10% | -0.1481 | 0.9931 | 0.9780 |
| | 20% | 0.5436 | 2.4091 | 0.9387 |
| Na ₂ SO ₄ | 5% | -0.1350 | 1.5243 | 0.8734 |
| | 10% | 1.0152 | 3.4033 | 0.9581 |

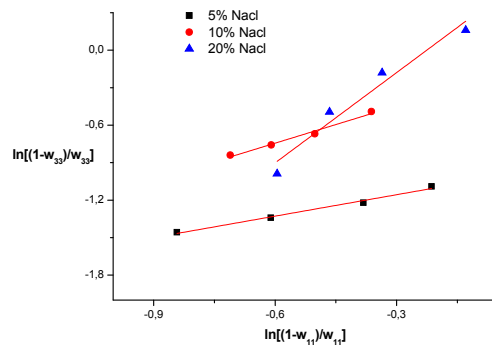


Fig. 5. Othmer-Tobias plots of quaternary system (water + acetic acid + dichloromethane + NaCl) at T=293.15 K.

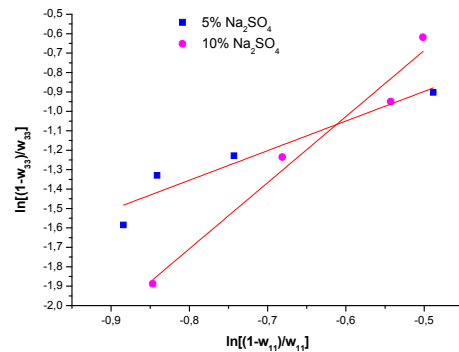


Fig. 6. Othmer-Tobias plots of quaternary system (water + acetic acid + dichloromethane + Na₂SO₄) at T=293.15 K.

4. Conclusion

In this paper, recovery of acetic acid from aqueous solution by dichloromethane as a solvent using the effect of sodium chloride and sodium sulfate was proven to be possible. The results show that the two-phase region of ternary system (water+ acetic acid + DCM) is relatively smaller without addition of salt, the enlargement of two-phase region and the decrease of solubility of acetic acid in aqueous phase occurred with an increase of salt concentration in initial aqueous solution. It can be concluded from the distribution coefficient and selectivity data that saline extraction was very helpful for separating acetic acid from

aqueous solutions and the « *Salting-out* » effect of Na_2SO_4 is more significant than the effect of NaCl.

References

- Shin, C. H., J. Y. Kim, J. Y. Kim, H. S. Kim, H. S. Lee, D. Mohapatra, J. W. Ahn, G. J. Ahn, W. Bae (2009) A solvent extraction approach to recover acetic acid from mixed waste acids produced during semiconductor wafer process. *Journal of hazardous materials* 162(2): 1278-1284.
- Yang, S. T., S. A. White, S. T. Hsu (1991) Extraction of carboxylic acids with tertiary and quaternary amines: effect of pH. *Industrial & engineering chemistry research* 30(6): 1335-1342.
- Fu, H., Y. Sun, H. Teng, D. Zhang, Z. Xiu (2015) Salting-out extraction of carboxylic acids. *Separation and Purification Technology* 139(2): 36-42.
- Singh, A., A. Tiwari, S.M. Mahajani, R.D. Gudi (2006) Recovery of acetic acid from aqueous solutions by reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(6) : 2017–2025.
- Hasseine, A., A.-H Meniai., M. Korichi (2009) Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water + cyclohexane +2-propanol) and (water + xylene + methanol)". *Desalination* 242 (1–3) : 264–276.
- Aznar, M., R.N. Araujo, J.F. Romanto, G.R. Santos, S.G. Vila (2000) Salt effects on liquid liquid equilibrium in water + ethanol + alcohol + salt systems". *J. Chem. Eng. Data* 45 (6): 1055-1059.
- Vakili-Nezhaad, G.R., M. Mohsen-Nia, M.V. Taghikhani, M. Behpoor, M. Aghahosseini (2004) Salting-out effect of NaCl and KCl on the ternary LLE data for the systems of (water + propionic acid + isopropyl methyl ketone) and of (water + propionic acid + isobutyl methyl ketone). *J. Chem. Thermodyn.* 36 (4): 341-348.
- Koga, K., R. Kishimoto (1978) Method of recovery of acetic acid. U.S. Patent 4: 353-784.
- Watanabe, T., M. Hoshino, K. Uchino, Y. Nakazato (1985) A new acid recovery process in stainless annealing and pickling line. *Kawasaki-Steel Gihau.* 17 (3):331–339.
- Chand, S., D. Deepak, S.K. Jain (1994) Removal and recovery of acetic acid from waste water by solvent extraction: an economic approach. *Res. Ind.* 39 (4):261–266.
- Sano, T., S. Eijiri, M. Hasegawa, Y. Kawakami, N. Enomoto, Y. Tamai, H. Yanagishita (1995) Silicalite membrane for separation of acetic acid/water mixture. *Chem. Lett.* 24 (2):153–154.
- Cockrem, M.C.M. (1996) Process for recovering organic acids from aqueous salt solutions, U.S. Patent 5:522-995
- Baniel, A. (1998) A process for the recovery of dicarboxylic acids from solutions containing their salts using carbon dioxide and anion exchangers. *PCT Int. Appl. PCT/GB97/01811.*
- Saha, B., S.P. Chopade, S.M. Mahajani (2000) Recovery of dilute acetic acid through esterification in a reactive distillation column. *Catal. Today* 60 (1–2):147–157.
- Demiral, H., M.E. Yildirim (2003) Recovery of acetic acid from waste streams by extractive distillation. *Water Sci. Technol.* 47 (10):183–188.
- Singh, A., A. Tiwari, S.M. Mahajani, R.D. Gudi (2006) Recovery of acetic acid from aqueous solutions by reactive distillation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (6):2017–2025.
- Ghalami-Choobar, B., A. Ghanadzadeh, S. Kousarimehr (2011) Salt effect on the liquid–liquid equilibrium of (water + propionic acid + cyclohexanol) system at $T = (298.2, 303.2, 308.2)$ K. *Chin. J. Chem. Eng.* 19 (4):565–569.
- Mohsen-Nia, M., B. Jazi , H. Amiri (2009) Binodal curve measurements for (water + propionic acid + dichloromethane) ternary system by cloud point Method. *J. Chem. Thermodyn.* 41(7):859-863.
- Othmer, D.F., P.E. Tobias (1942) Tie line correlation. *Ind. Eng. Chem.* 34 (6):690-692.