

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



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

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

Option : Génie Chimique

*Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre
liquide –liquide de système quaternaire
(Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol)*

Présenté par :

GUERFI Henda & HACHEMI Houda

Devant le jury composé de :

Président : MC.HASSEINE Abdelmalek

Encadreur : LAIADI Djemoui

Examineur : MERZOUGUI Abdelkrim

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



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

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

Option : Génie Chimique

*Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre
liquide –liquide de système quaternaire
(Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol)*

Présenté par :

GUERFI Henda & HACHEMI Houda

Devant le jury composé de :

Président : MC.HASSEINE Abdelmalek

Encadreur : LAIADI Djemoui

Examineur : MERZOUGUI Abdelkrim

Remerciement

Nous tenons à remercier tout d'abord Dieu le Tout Puissant de nous avoir donné courage et santé pour achever ce travail.

*Nous tenons à remercier particulièrement Mr. **LAIADI Djemoui** d'avoir accepté de diriger ce travail avec compétence et dévouement, de nous encadrer. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.*

*Que nos vifs remerciements aillent à MC. **HASSEINE Abdelmalek** qui nous a fait l'honneur de présider ce travail,*

*A Mr. **MERZOUGUI Abdelkrim** pour avoir accepté d'examiner ce thème.*

Nos remerciements s'adressent à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier aussi tous ceux qui nous ont aidées de près ou de loin à élaborer ce modeste travail.

Dédicace

*Je dédie ce mémoire, le fruit de cinq longues années
d'études laborieuses, tout particulièrement :*

*A mes chers père et mère **Ali** et **Kheira** ,*

*Qui par leurs grands sacrifices, leurs encouragements
et leurs compétences, m'ont permis d'accéder à ce
modeste niveau.*

A mon frère :

***Aboud** à qui je souhaite beaucoup de succès dans ces
études universitaires*

A mes sœurs :

***Wissem, Karima, Samiha** et **Assia** sans oublier **Sihem**
et son fils **Abdallah***

Aux maries de mes sœurs

Abdelkader, Ismail, Issam

*Pour leur affection, leur compréhension et leur
patience.*

*A ma collage boratrice **Houda** avec laquelle j'ai
réalisé ce modeste travail.*

A tous mes cousins et toutes mes cousines.

*A mes amies les plus confidentes et les plus proches
de moi*

Chacune par son nom

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

GUERFJ Houda

Dédicace

*Je dédie ce mémoire, le fruit de cinq longues années
d'études laborieuses, tout particulièrement :*

*A mes chers père et mère **Abdelmadjid** et **Rabia**,
Qui par leurs grands sacrifices, leurs encouragements
et leurs compétences, m'ont permis d'accéder à ce
modeste niveau.*

A mes frères :

Djamel , Madani , Fouad

*Pour leur affection, leur compréhension et leur
patience.*

*A ma chère collègue **Henda** avec laquelle j'ai réalisé
ce modeste travail.*

*A mes amies les plus confidentes et les plus proches de
moi chacune par son nom.*

*A tous mes collègues de la promotion 2013 et
Spécialement pour*

**Afef , Messaouda ,Elkhanssa , Hanane , Rahima ,
Rahma , Rabia , Imane .**

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

HACHEM HOUDA

Titre : Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre liquide-liquide de système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol).

Résumé :

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol) et le système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) sont étudiés à température constante 20°C et pression atmosphérique. Coefficients de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité des solvants 2-Butanol et 1-Octanol. Les diagrammes de solubilité pour les systèmes ternaires et quaternaires, dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

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

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, système quaternaire, Phénol, 2-Butanol, 1-Octanol, le Chlorure de Sodium, Phosphate Disodique, UNIQUAC, NRTL.

العنوان: الدراسة التطبيقية و المحاكاة للتوازن محلول-محلول لنظام الرباعي (ماء + الفينول + بيوتانول 2 + أوكتانول 1).
ملخص:

معطيات توازن محلول-محلول لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + الفينول + بيوتانول 2)، (ماء + الفينول + أوكتانول 1)؛ والنظام الرباعي (ماء + الفينول + بيوتانول 2 + أوكتانول 1) درست عند درجة حرارة ثابتة ± 20 د م و تحت ضغط محلي. حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية كل من بيوتانول 2 أو أوكتانول 1. الرسومات البيانية للأنظمة الثلاثية و الرباعية في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي. من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب الاختيارية. و لدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طرق مثل طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند. بالإضافة إلى استعمال بعض النماذج الترموديناميكية لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة الثلاثية كنموذج UNIQUAC و NRTL.

الكلمات الدالة: توازن محلول-محلول، النظام الرباعي، الفينول، بيوتانول 2، -أوكتانول 1، كلوريد الصوديوم، فوسفات الصوديوم، ، UNIQUAC، NRTL.

Title: Experimental study and modeling of equilibrium liquid-liquid to the quaternary system (Water + Phenol + 2-Butanol + 1-Octanol).

Abstract:

Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of (Water + Phenol + 2-Butanol), (Water + Phenol + 1-Octanol); and quaternary system (Water + Phenol + 2-Butanol + 1-Octanol) are studied at constant temperature 20°C and ambient pressure. Distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of 2-Butanol or 1-Octanol. The diagrams for ternary and quaternary systems in this work including the experimental are presented .

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

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, quaternary system, Phenol, 2-Butanol, 1-Octanol, Sodium Chloride, Disodium Phosphate, UNIQUAC, NRTL.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
RESUME	II
ملخص.....	II
ABSTRACT.....	III
SOMMAIRE	IV
Liste des tableaux	VIII
Liste des figures	IX
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE.I GENERALITE SUR L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Introduction	3
I.1. Définition de l'extraction liquide-liquide	3
I.2.Terminologies	3
I.3 Le solvant.....	4
1.3.1 Définition.....	4
1.3.2 les différentes familles de solvants.....	4
1.3.3 Propriété des solvants	4
I. 3.4. Choix du solvant	5
I.3.5. Les types de solvants.....	5
I.4. Mécanisme et le principe d'extraction par solvant	6
I.5. Les étapes d'extraction liquide-liquide	7
I.6 Définition du procédé d'extraction.....	7

I.7. Domaines d'application de l'extraction liquide-liquide	7
I.8 Choix d'un système industriel d'extraction liquide-liquide	8
I.9. Economie des procédés d'extraction liquide-liquide	9
I.10. Application industrielle de l'extraction liquide-liquide	9

CHAPITRE.II LES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

Introduction.....	11
II.1. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire	11
II.2. Diagramme triangulaire.....	11
II.3. Interpolation des lignes d'équilibre.....	14
II.4 Paramètres de suivi	15
II.4.1 Le coefficient de partage	15
II.4.2 Sélectivité	16
II.4.3 Facteur de Séparation	17
II.5 Calcul des équilibres liquide-liquide	17
II.6 La relation de Gibbs-Duhem.....	18
II.7 Les modèles de coefficient d'activité	19
II.7.1 L'équation NRTL (Non Random Tow Liquids).....	19
II.7.2 L'équation UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity coefficient)	22

CHAPITRE.III L'EFFET DE SEL SUR L'EQUILIBRE LIQUIDE- LIQUIDE

Introduction.....	23
III.1 L'électrolyte.....	23
III.1.1 Définition.....	23
III.1.2 Historique.....	23
III.2 L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide.....	24
III.2.1 Définition de l'effet de sel.....	24
III.2.2 Signification générale de l'effet «salting-out».....	24
III.2.3 Application de l'effet de sel.....	24
III.3. La solvatation dans les solutions aqueuses des sels.....	25
III.4. L'équilibre liquide-solide.....	25
III.4.1 Solubilité d'un solide dans un mélange liquide	25
III.4.2 Calcul de l'équilibre liquide-solide.....	26

CHAPITRE.IV : PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1 L'équilibre liquide – liquide.....	29
IV.1.1 Produits chimiques utilisés	29
IV.1.2 Matériels utilisés.....	32
IV.1.3 Techniques expérimentales	32
IV.1.3.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires...	33

IV.1.3.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires.....	33
IV.1.4 Construction des courbes binodale et tie-line pour les systèmes quaternaires	34
IV.2 L'équilibre liquide - solide	36
IV.2.1 Produits chimiques utilisés	36
IV.2.2 Matériels utilisés	36
IV.2.3 Techniques expérimentales	37
<i>CHAPITRE.V : RÉSULTATS ET DISCUSSION</i>	
V.1 L'équilibre liquide – liquide.....	39
V.1.1 Les systèmes ternaires	39
V.1.1.1 Comparaison entre les deux systèmes ternaires pour les deux solvants.....	41
V.1.1.2 Paramètres de suivi	41
V.1.1.3 La sélectivité.....	44
V.1.1.4 Fiabilité des données expérimentales	46
V.1.1.5 Modélisation des équilibres liquide-liquide et calcul des paramètres d'interactions	48
V.1.2 Les systèmes quaternaires	52
V.1.2.1 Comparaison de la courbe de solubilité pour les systèmes quaternaires	55
V.1.2.2 Paramètres de suivi	56
V.1.2.3 La Sélectivité	58
V.1.2.4 Fiabilité des données expérimentales	59
V.2 L'équilibre liquide – solide.....	61
Conclusion générale.....	64
Références bibliographiques.....	66

Liste des figures

Figure I.1	Le principe de séparation par extraction liquide – liquide.	6
Figure II.1	Représentation triangulaire équilatérale.	12
Figure II.2	Isotherme de solubilité à une branche.	13
Figure II.3	Isotherme de solubilité à deux branches.	14
Figure II.4	Courbe de corrélation.	15
Figure II.5	Distribution régulière.	16
Figure II.6	Distribution irrégulière.	16
Figure II.7	Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant.	19
Figure IV.1	Les étapes d'analyse d'une des deux phases séparées.	37
Figure IV.2	La courbe d'étalonnage du système (Eau, 2-Butanol).	38
Figure V.1	Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système ternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol).	39
Figure V.2	Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système ternaire (Eau + Phénol + 1-Octanol).	40
Figure V.3	Comparaison de la zone de miscibilité des deux systèmes :(Eau + Phénol + 2-Butanol) et (Eau + Phénol + 1-Octanol).	41
Figure V.4	Coefficient de distribution (D_2) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{Phénol}^R$).	42
Figure V.5	Coefficient de distribution (D_2) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{Phénol}^R$).	43
Figure V.6	Facteur de séparation (β) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{Phénol}^R$).	43
Figure V.7	Facteur de séparation (β) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{Phénol}^R$).	44
Figure. V.8	Les courbes de sélectivité des deux systèmes ternaires avec différent solvant (2-Butanol, 1-Octanol).	45
Figure V.9	Corrélation d'Othmer-Tobias.	46
Figure V.10	Corrélations de Hand.	47
Figure V.11	Courbe de binodale et les conodales du système (Eau + Phénol + 2-Butanol).	50

Figure V.12	Courbe de binodale et les conodales du système (Eau + Phénol + 1-Octanol).	50
Figure V.13	Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau +Phénol+ M = 0.2).	53
Figure V.14	Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau + Phénol +M = 0.6).	54
Figure V.15	Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau + Phénol +M = 0.6).	54
Figure V.16	Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau + Phénol +M = 0.8).	55
Figure V.17	Comparaison de la zone de miscibilité des systèmes quaternaire : (Eau + Phénol +M).	55
Figure V.18	Courbe de coefficient de distribution D_1 pour chaque système.	57
Figure V.19	Courbe de coefficient de distribution D_2 pour chaque système.	57
Figure V.20	Courbe du facteur de séparation pour chaque système.	58
Figure V.21	Courbe de la sélectivité pour chaque système quaternaire.	58
Figure V.22	Corrélation d'Othmer-Tobias.	59
Figure V.23	Corrélation de Hand.	59
Figure V.24	Diagramme d'équilibre du système (Eau + NaCl + 2-Butanol) tie-line.	62
Figure V.25	Diagramme d'équilibre du système (Eau + Na ₂ HPO ₄ + 2-Butanol) tie-line.	63

Liste des tableaux

Tableau I.1	Application de l'extraction Liquide- Liquide.	10
Tableau IV.1	Quelques propriétés de Phénol.	30
Tableau IV.2	Quelques propriétés de 1-Octanol.	31
Tableau IV.3	Quelques propriétés de 2-Butanol.	32
Tableau V.1	Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + Phénol + 2-Butanol) en fraction massique.	39
Tableau V.2	Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + Phénol + 1-Octanol) en fraction massique.	40
Tableau V.3	Les coefficients de distributions (D_i) et le facteur de séparation (β) pour chaque système.	42
Tableau V.4	La sélectivité des solvants (2-Butanol ou 1-Octanol) pour chaque système.	45
Tableau V.5	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.	47
Tableau V.6	Paramètres structuraux pour les composants purs pour les modèles UNIQUAC et NRTL.	48
Tableau V.7	Les fractions massiques de Tie-line (conodale) par UNIQUAC et NRTL ($\alpha = 0.2$).	49
Tableau V.8	Les valeurs des paramètres d'interactions des systèmes ternaires (NRTL).	51
Tableau V.9	Les valeurs de paramètres d'interactions des systèmes ternaires (UNIQUAC).	51
Tableau V.10	Les données d'équilibre (tie-line) pour le système quaternaire.	52
Tableau V.11	Coefficient de distribution et le facteur de séparation pour le système quaternaire.	56
Tableau V.12	Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.	60
Tableau V.13	Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + NaCl + 2-Butanol) en fraction massique.	61
Tableau V.14	Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + Na ₂ HPO ₄ + 2-Butanol) en fraction massique.	62

Introduction
Générale

Introduction générale

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

L'extraction liquide-liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré [2].

Dans une telle situation, on a au moins trois constituants (les deux à séparer et le tiers corps, ou solvant), c'est ce qui explique l'intérêt de l'étude des équilibres liquide-liquide de mélange ternaire [3].

Les données d'équilibre de liquide-liquide (LLE) des systèmes ternaires sont très importantes pour la simulation, la conception, l'optimisation et le contrôle de l'opération de séparation [2].

En effet l'addition d'un sel à de tels systèmes cause 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 d'hydratation les molécules organiques.

Les solutions électrolytes (sels) sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent primordiale pour le dimensionnement et l'optimisation de procédé [4].

L'objectif principal de notre travail consiste à l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau- Phénol-solvants) et quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) et leurs modélisation avec les deux modèles thermodynamiques UNIQUAC et NRTL, ainsi que l'étude expérimentale de l'équilibre liquide-solide de système (Eau + 2-Butanol + Sel).

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

Le chapitre (I), permettra de définir toutes les généralités sur l'extraction liquide-liquide.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de l'équilibre liquide-liquide et aussi les modèles thermodynamiques NRTL, UNIQUAC.

Le troisième chapitre met en évidence l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide.

Le quatrième chapitre présente la technique expérimentale utilisée pour l'étude d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires, système quaternaire et l'équilibre liquide-solide.

Enfin, le dernier chapitre comporte les résultats obtenus et leurs discussions.

Chapitre I :
Généralité Sur
L'extraction
Liquide-Liquide

Introduction

L'extraction liquide-liquide est un procédé physique permettant la récupération ou la purification d'un composé en utilisant les différences de solubilités mutuelles de certains liquides. Soit un composé, appelé soluté, dissout dans un liquide, diluant, l'ensemble formant un brut, et un tiers produit le solvant. Le solvant dissout le soluté mais non diluant, avec ce dernier il forme deux phases liquides non miscibles (comme l'huile et l'eau). En mélangeant au brut du solvant, on obtient un système instable qui se sépare en deux phases, dans lesquelles le soluté se répartit en fonction de son affinité propre pour l'une ou pour l'autre. (Phénomène du partage). Après équilibration de l'ensemble, on peut, par une décantation, séparer les deux phases: l'extrait (riche en solvant) et le raffinat (riche en éluant). Si le solvant a judicieusement été choisi, on peut le séparer facilement du soluté, et obtenir ce dernier pur. Généralement il reste dans le raffinat une quantité notable de soluté, c'est pourquoi on recommence plusieurs fois l'opération [5].

I.1 Définition de l'extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide. C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides non miscibles, sans transfert de chaleur. Elle consiste à extraire un ou plusieurs constituants d'une solution par dissolution au contact d'un solvant dans lesquels les corps sont solubles. Cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes, ou encore qui sont thermo-dégradables.

Pour que l'opération soit réalisable il est nécessaire :

- que les deux phases ne soient pas complètement miscibles.
- que leurs masses volumiques soient différentes.
- qu'il n'existe pas de réactions chimiques entre les divers constituants du mélange.

I.2 Terminologies

- Soluté : constituant à extraire.
- Diluant : liquide contenant les solutés.
- Solution : ensemble soluté + diluant.
- Solvant : liquide destiné à extraire les solutés.
- Extrait : phase issue de l'opération contenant les solutés extraits. Cette phase est riche en solvant.
- Raffinat : phase résiduelle épuisée en soluté. Cette phase est riche en diluant.
- Phase lourde : phase ayant la plus grande masse volumique.
- Phase légère : phase ayant la plus faible masse volumique.
- Phase aqueuse/Phase organique : ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant [6].

I.3 Le solvant

1.3.1 Définition

Un solvant est un liquide qui à la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autre substance sans provoquer de modification chimique de ses substances et sans-lui même se modifier. Les solvants permettent de mettre en oeuvre, d'appliquer, de nettoyer ou de séparer des produits. Il existe environ un millier de solvant différent, dont une centaine d'usage courant, en particulier dans l'industrie et le bâtiment.

Nous ne traiterons ici que des solvants industriels, et en particulier des solvants organiques.

1.3.2 les différentes familles de solvants

Les solvants organique sont des hydrocarbures c'est-à-dire des molécules formées d'atomes de carbone et d'hydrogène. On distingue 8 principaux groupes aux quels s'ajoutent quelques solvants particuliers :

- Hydrocarbure aromatique (Benzène toluène xylène cumène...),
- Solvant pétrolière (hors aromatiques : alcanes, alcènes...),
- Alcools (méthanol, éthanol, glycols...),
- Cétone (acétone, méthyéthylcétone...),
- Esters (acétates, agrosolvants...),
- Ether de glycol,
- Hydrocarbures halogénés (chlorés, bromés ou fluorés),
- Solvant particuliers (amines, amides, terpènes...) [7].

1.3.3 Propriété des solvants

En général, la phase d'alimentation initiale est imposée, et les possibilités se limitent au choix du solvant possédant si possible les propriétés suivantes :

- une capacité d'extraction importante avec un rapport de distribution compris entre 5 et 50.
- une grande sélectivité vis-à-vis des solutés indésirables caractérisée par les facteurs de séparation.
- une solubilité négligeable dans le raffinat.
- une bonne stabilité chimique lors des opérations requises.
- des caractéristiques physiques telles que les temps de séparation de phase et dispersion soient acceptables : viscosité, tension superficielle, masse volumique.

- un impact minimal vis-à-vis de l'environnement, de la sécurité et de la tenue des matériaux.

Un solvant satisfaisant à ces conditions faisant souvent défaut, c'est le meilleur compromis qui est retenu. Il est également possible de recourir à des mélanges comme l'addition d'un diluant modifiant les propriétés physiques comme l'abaissement de la viscosité et de la masse volumique de la phase solvant [8].

I.3.4 Choix du solvant

Le choix du solvant obéit à trois critères et nécessite la connaissance d'un paramètre physique caractéristique de ce solvant.

- Etat physique du solvant : Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- Miscibilité du solvant : Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.
- Solubilité : Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- Densité du solvant : Il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au dessus ou en dessous de la phase aqueuse (à éliminer) dans l'ampoule à décanter [9].

I.3.5 Les types de solvants

On distingue trois types de solvants :

- ✓ **Les solvants protiques** (également appelés solvants protogènes) : possédant un ou plusieurs atomes d'hydrogène susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'eau, le méthanol, l'éthanol, etc.
- ✓ **Les solvants aprotiques polaires** : possédant un moment dipolaire non nul et dénué d'atomes d'hydrogènes susceptibles de former des liaisons hydrogènes. Par exemple, l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylesulfoxyde (DMSO, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), le tétrahydrofurane (THF, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$),.... etc.
- ✓ **Les solvants aprotiques apolaires** : possédant un moment dipolaire permanent nul. Par exemple, le benzène, les hydrocarbures: alcanes ramifiés ou linéaires, alcanes cycliques, alcènes,.... etc. [10].

I.4 Mécanisme et le principe d'extraction par solvant

Le schéma suivant représente le mécanisme d'extraction liquide-liquide [11].

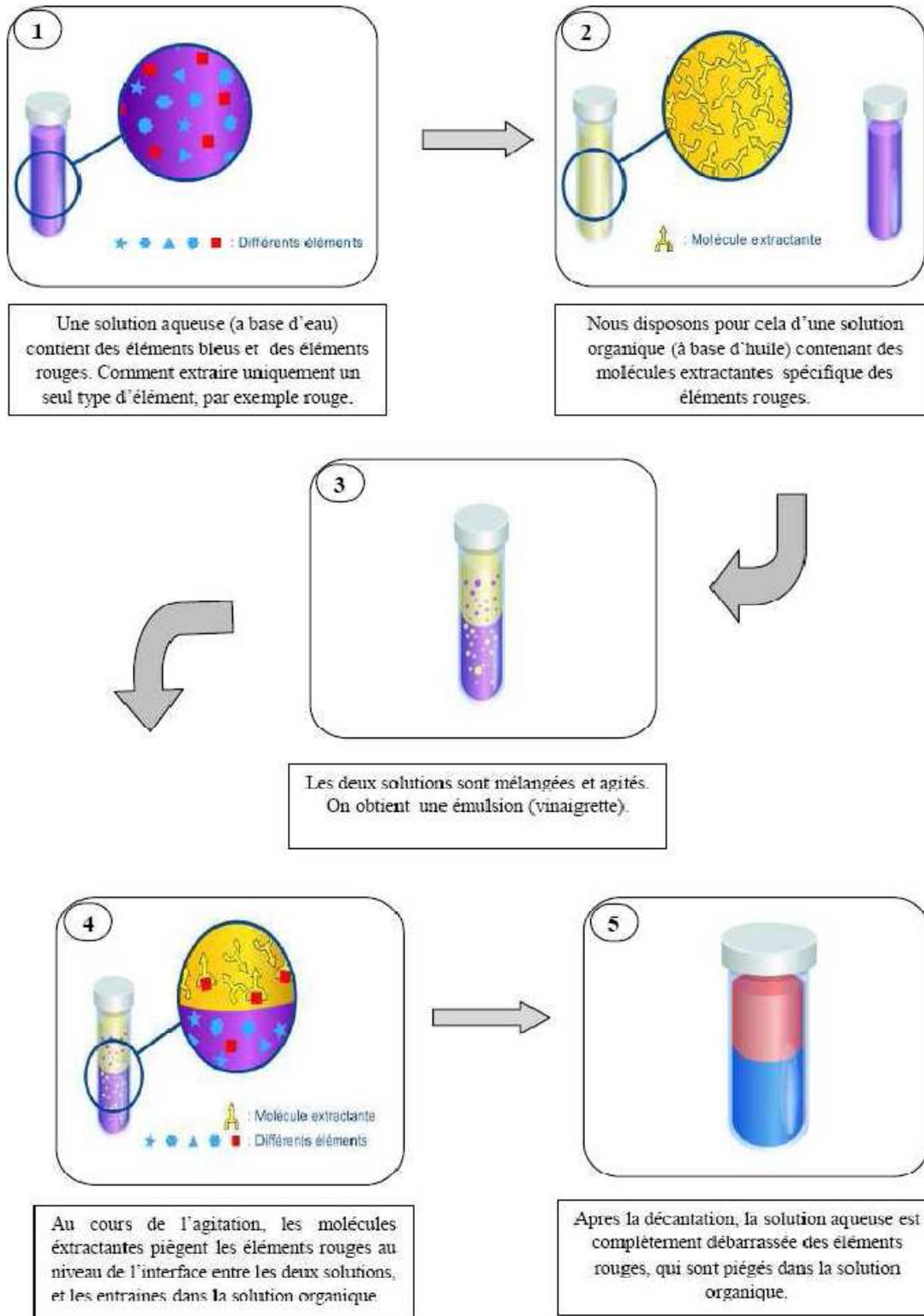


Figure I.1 : Le principe de séparation par extraction liquide – liquide.

I.5 Les étapes d'extraction liquide-liquide

Les principales étapes sont :

- ❖ Extraction du soluté : en hydrométallurgie, la phase d'alimentation est généralement aqueuse et le solvant organique. En pétrochimie, les deux phases sont généralement organiques.
- ❖ Lavage du solvant qui permet de retirer certaines impuretés extraites et ainsi améliorer la sélectivité du procédé.
- ❖ Récupération du soluté de l'extrait. Ceci peut être fait par distillation, évaporation ou nouvelle extraction liquide-liquide suivie d'une précipitation selon la nature et les propriétés physico-chimiques du soluté et du solvant [8].

I.6 Définition du procédé d'extraction

Le soluté et son système liquide-liquide étant choisis, la réalisation d'un atelier industriel requiert la détermination d'un diagramme de procédé. Celui-ci définit les conditions opératoires : flux entrant et sortant ainsi que leurs débits et compositions (bilan matière).

Il est établi à partir des données indispensables suivantes :

- le nombre d'étages nécessaires aux séparations pour chaque étape du procédé.
- le rapport des phases dans chaque contacteur.
- les performances des séparations caractérisées par la teneur en soluté du raffinat, la teneur en soluté de l'extrait avant et après lavage éventuel à reflux, les coefficients de séparation des solutés, notamment des impuretés du composé principal à traiter [12].

I.7 Domaines d'application de l'extraction liquide-liquide

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

- La séparation de composés ayant des températures d'ébullition voisines.
- La séparation d'azéotropes.
- La séparation de produits thermo-sensibles.
- La concentration ou la purification de solutions diluées.
- L'obtention de produits de haute pureté comme les sels d'uranium de qualité nucléaire ou les sels de terres rares pour l'électronique et l'optique [13].

I.8 Choix d'un système industriel d'extraction liquide-liquide

Il faut savoir que l'extraction industrielle s'accompagne souvent d'une des deux opérations suivantes : une séparation sélective ou une séparation de matières premières diluées. La nécessité économique d'une bonne efficacité des séparations conduit à ne considérer que des systèmes continus. L'extraction peut se diviser en trois étapes :

- ❖ l'extraction du soluté à l'aide d'un solvant contenant l'agent actif de la séparation.
- ❖ le lavage par reflux au cours duquel les impuretés sont réextraites du solvant.
- ❖ la récupération des composés de l'extrait (solvant et soluté purs), elle peut être faite par une nouvelle extraction liquide-liquide ou par cristallisation, précipitation ou complexation chimique.

Etant donné un soluté, comment choisir le meilleur système de deux phases pour lequel le soluté présente une solubilité différentielle exploitable industriellement ? Pour un bon procédé industriel il nous faut une installation économique, fiable, compacte, efficace, qui assurera la séparation avec une excellente sélectivité, une cinétique d'échange rapide à des températures et pressions voisines des conditions ambiantes.

- Le choix du solvant est primordial et très complexe, en effet celui-ci doit satisfaire différentes conditions : avoir une forte capacité d'extraction, une grande sélectivité, des caractéristiques physico-chimiques permettant une récupération à la fois facile du soluté et du solvant, une solubilité négligeable dans le raffinat, être stable chimiquement etc ...
- Des données thermodynamiques sont nécessaires à la détermination des courbes de distribution qui nécessite de nombreuses et fastidieuses mesures. Pour éviter ces expérimentations trop nombreuses, un système de corrélation, basé sur les mécanismes de transfert de masse, a été mis en place et permet la modélisation dynamique des unités industrielles.
- Les données cinétiques rendent compte de la vitesse à laquelle s'effectue le transfert du soluté d'une phase à l'autre [12].

I.9 Economie des procédés d'extraction liquide-liquide

La conception d'une unité passe par des choix concernant la phase d'alimentation, la phase solvant, les contacteurs liquide-liquide, les conditions opératoires. De plus l'économie d'un procédé est influencée par les traitements subis en amont et en aval de l'unité d'extraction.

L'extraction liquide-liquide est une opération fondamentale à faible coût direct. Sa sensibilité à un grand nombre de facteurs n'en permet pas l'application sans une étude préalable d'optimisation. Les facteurs suivants sont favorables :

- une forte concentration du soluté à extraire :
 - ✓ le choix dans un mélange à séparer du soluté minoritaire (coût d'extraction d'une mole constant pour un système donné).
 - ✓ la récupération des sous-produits d'un autre procédé qui fournit des matières premières à bas prix (cas de l'uranium sud-africain extrait des résidus aurifères).

I.10 Application industrielle de l'extraction liquide-liquide

L'essor industriel des procédés d'extraction liquide-liquide en chimie minérale a son origine dans les besoins de l'industrie nucléaire en sels de pureté exceptionnelle. Au cours de la période 1960-1970 on a assisté à l'application généralisée de cette technique à l'hydrométallurgie, favorisée par la mise au point d'un complexant spécifique du cuivre (chélate). Actuellement fonctionnent 200 unités industrielles hydrométallurgiques, assurant la récupération, la séparation et la purification de très nombreux métaux. De plus l'extraction liquide-liquide est appliquée à la fabrication de l'acide phosphorique très pur, du brome, du nitrate de potassium, et des acides nitrofluorhydriques. En chimie organique, les applications sont aussi nombreuses et importantes tant au point de vue quantitatif (pétrochimie) que qualitatif (industries alimentaires et pharmaceutique, récupération des polluants dans des effluents d'usine) [12].

Le tableau suivant résumé quelque application industrielle de l'extraction liquide-liquide.

Tableau I.1 : Application de l'extraction Liquide-Liquide [4].

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

Chapitre II:

Les équilibres liquide-liquide

Introduction

La mise en œuvre de l'extraction liquide-liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation). Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse [4].

II.1. Equilibre liquide-liquide d'un système ternaire

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

II.2. Diagramme triangulaire

Cette représentation repose sur la propriété suivante des triangles équilatéraux : la somme des segments découpés sur les côtés par des parallèles à ceux-ci, à partir d'un point du triangle, est égale à un côté : **figure (II.1) [14]** :

$$\overline{Sa} + \overline{Ab} + \overline{Bs} = \overline{AB} = \overline{BS} = \overline{SA}.$$

Chaque sommet du triangle représente un corps pur; un mélange binaire est situé sur un côté (exemple : C mélange de A et B) ; un mélange ternaire M est représenté par un point à l'intérieur du triangle. La composition de ce mélange sera (avec les notations précédentes, W étant par exemple un pourcentage en poids) :

$$W_A = \overline{Sa} \dots W_B = \overline{Ab} \dots W_S = \overline{Bs}.$$

$$W_A + W_B + W_S = 100$$

Avec :

C'est-à-dire qu'un côté du triangle équivaut à 100%.

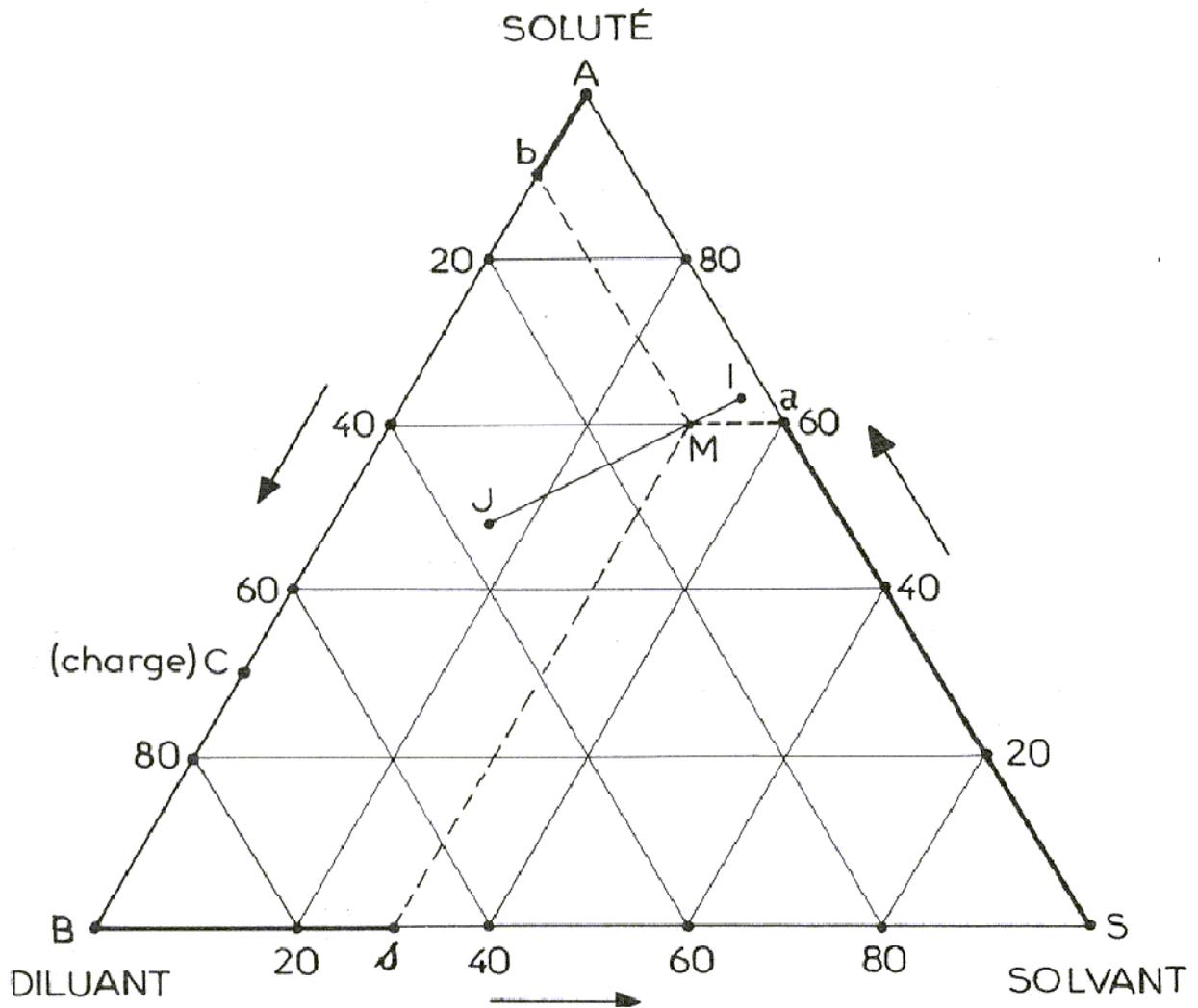


Figure II.1 : Représentation triangulaire équilatérale.

On établit facilement que le mélange des solutions I et J donne une solution globale représentée par un point M situé sur IJ et tel que :

$$\frac{\overline{MI}}{\overline{MJ}} = \frac{J}{I}$$

Les coordonnées des points I et J précisent les compositions des solutions correspondantes, les lettres I et J représentent leurs quantités (en poids si les concentrations sont en % poids par exemple).

Il se peut que le point M n'ait pas de signification physique, c'est-à-dire qu'il ne lui corresponde pas une phase homogène mais au contraire un extrait E et un raffinat R en équilibre : **figure (II.2)**.

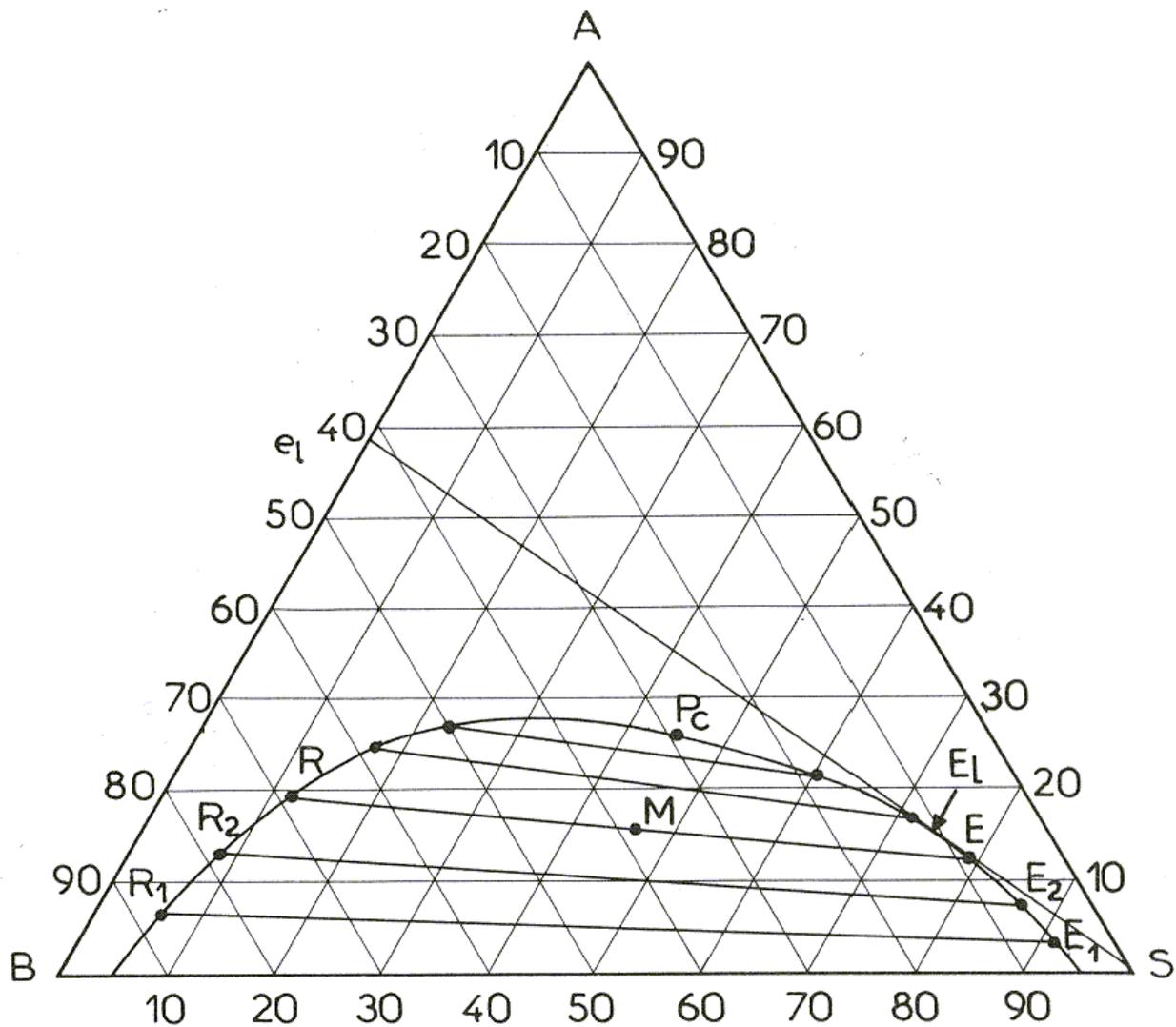


Figure II.2 : Isotherme de solubilité à une branche.

D'après la règle des moments chimiques, on aura :

$$\frac{\overline{ME}}{\overline{MR}} = \frac{R}{E}$$

Et M R E seront alignés ; c'est une ligne d'équilibre.

L'ensemble des points représentatifs des phases saturées (extraits et raffinats) constitue une courbe qui peut être soit à une branche : **figure (II.2)**, soit à 2 branches : **figure (II.3)**. Dans le cas de la **figure (II.2)** les extraits et les raffinats tendent l'un vers l'autre quand leur teneur en soluté A croît ; les lignes d'équilibre raccourcissent pour se transformer à la limite en un point critique (Pc)- La courbe, lieu des solutions saturées, s'appelle l'isotherme de solubilité ; elle divise le triangle en plusieurs régions dont l'une correspond à des mélanges globaux M se résolvant en 2 phases en équilibre (zone d'immiscibilité).

Quand une ligne d'équilibre est horizontale, il y a solutropie, l'azéotropie correspond au cas où la ligne d'équilibre passe par le point S. En effet, quand on élimine le solvant d'une phase (E ou R)

on obtient un mélange binaire (e ou r) de A et B qui est la projection par S du point représentatif (E ou R) sur AB ; la **figure (II.3)** montre cette construction. La dernière étape de l'extraction étant toujours l'élimination du solvant il n'y aura pas de séparation si e et r sont confondus, c'est-à-dire si la ligne d'équilibre passe par S [15].

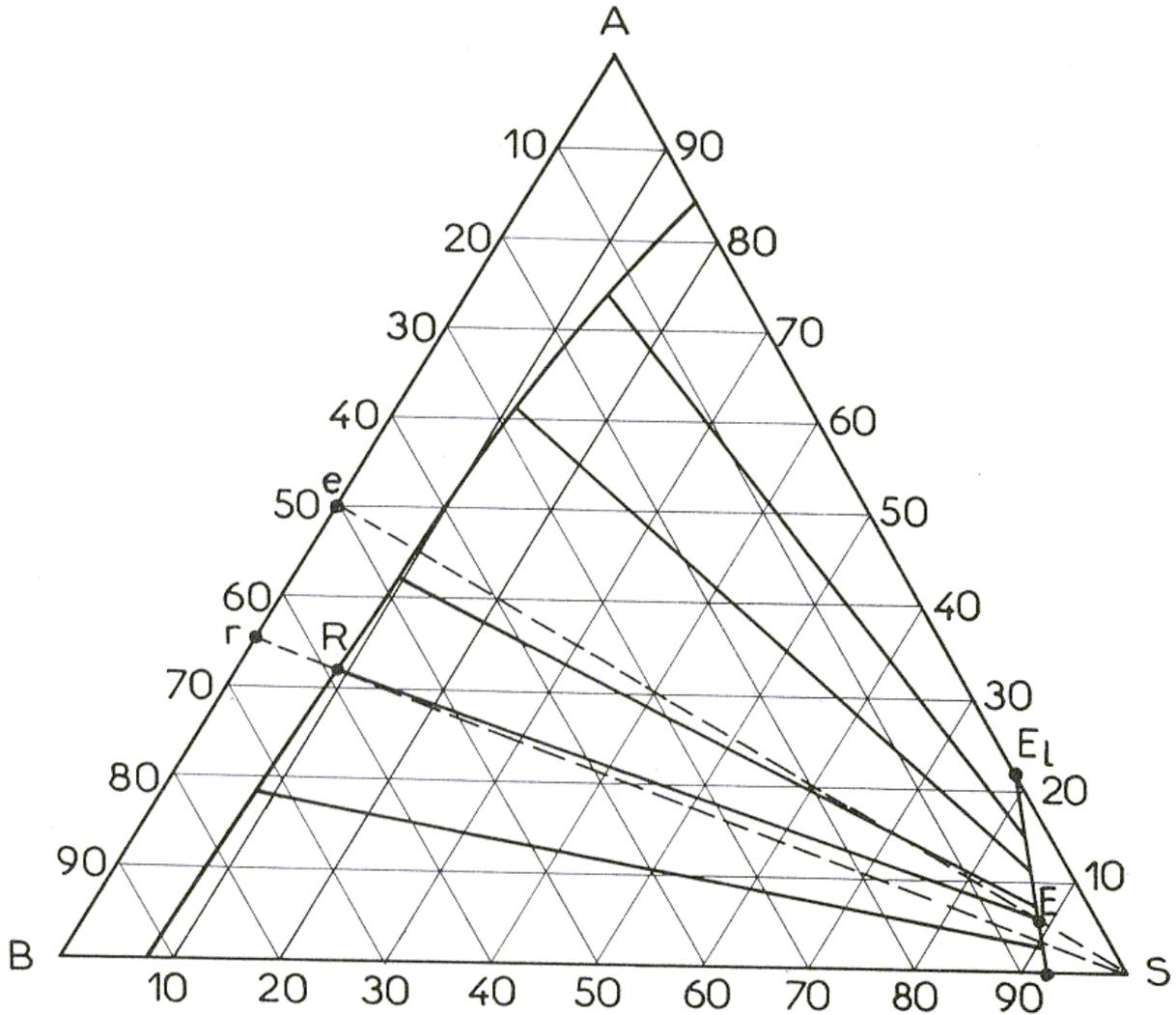


Figure II.3 : Isotherme de solubilité à deux branches.

II.3. Interpolation des lignes d'équilibre

L'expérience fournit toujours un nombre limité de lignes d'équilibre et les calculs d'efficacité pourront faire appel à des lignes supplémentaires qu'il faut déterminer graphiquement. Dans ce but, on associe un point à chaque ligne d'équilibre, l'ensemble des points obtenus permet de tracer une courbe de corrélation (**figure II.4**).

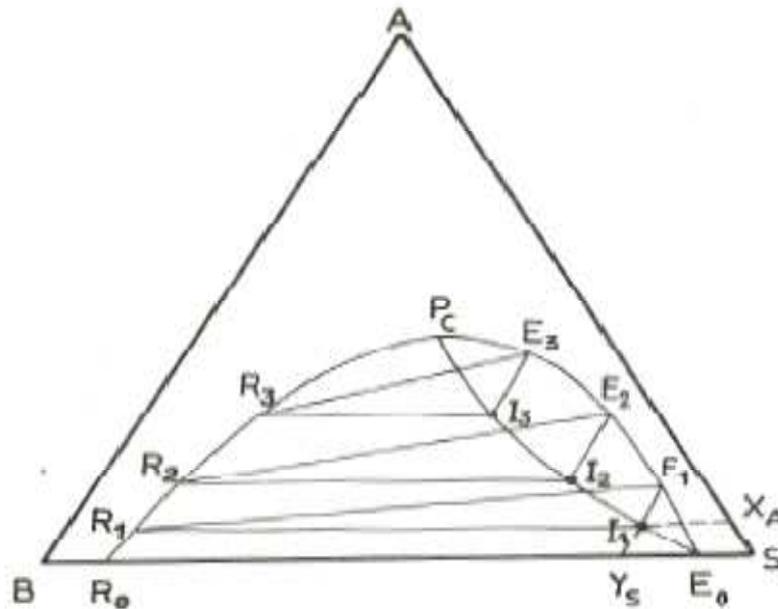


Figure II.4 : Courbe de corrélation.

On peut par exemple, remplacer une ligne d'équilibre par un point I de coordonnées Y_S et X_A , comme le montre la **figure (II.4)** Cette courbe commence en E_0 et se termine au point critique, elle permet d'interpoler par une construction inverse les compositions de toutes les phases en équilibre.

Il est possible de transformer le triangle équilatéral en un triangle rectangle isocèle par une projection. On porte alors en coordonnées les teneurs en solvant et en soluté, la teneur en diluant est obtenue par complément à 100. Les constructions précédentes sont encore valables avec ce mode de représentation [14].

II.4 Paramètres de suivi

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

II .4.1 Coefficient de partage

Le partage d'un soluté entre les deux phases liquides à l'équilibre est donnée par le coefficient de partage D . Cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs respectives du soluté dans l'extrait et le raffinat, lorsque l'équilibre des teneurs en soluté des phases est réalisé.

$$D = \frac{\text{Teneur en soluté dans l'extrait}}{\text{Teneur en soluté dans le raffinat}} = \frac{y}{x} \quad 2.1$$

Le coefficient de partage varie avec la nature du soluté et du solvant et généralement avec les teneurs en soluté d'un mélange donné. Il change aussi avec la température.

- **Courbe de partage ou d'équilibre**

La courbe de partage représente la variation de la teneur en soluté dans l'extrait (y) en fonction de la teneur en soluté dans le raffinat (x) à l'équilibre. La courbe représentative est une droite lorsque le coefficient de partage est constant, c'est à dire qu'il est indépendant des teneurs du soluté dans les phases [16].

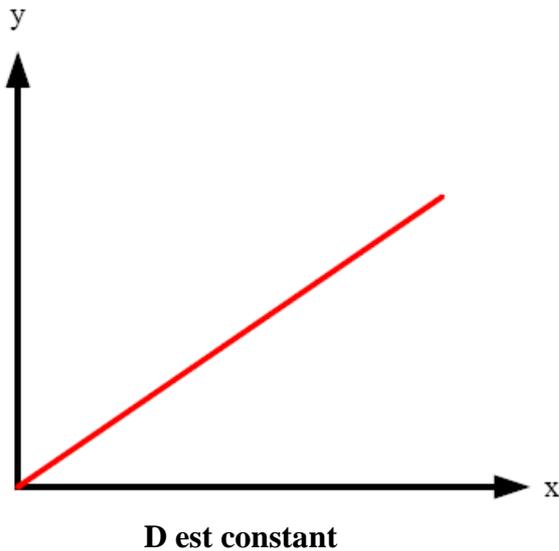


Figure II.5: Distribution régulière.

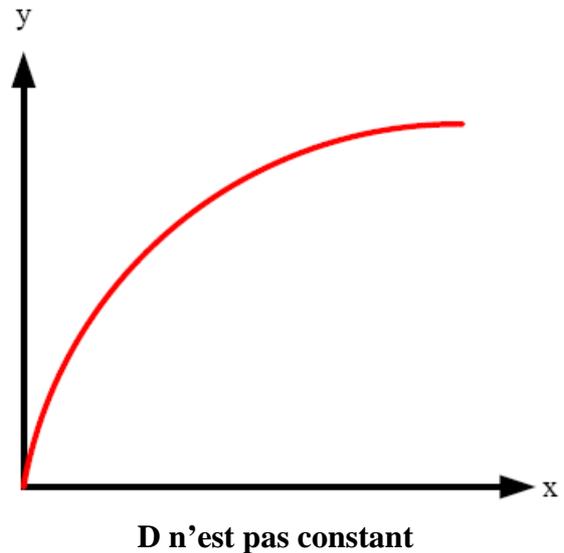


Figure II.6 : Distribution irrégulière.

II.4.2 Sélectivité

On appelle sélectivité la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant.

Elle est obtenue de la même façon que le coefficient de distribution remplaçant les concentrations y_B et x_B par les concentrations des phases sans solvant Y_B et X_B , ces concentrations sont exprimées comme suit :

$$Y_B = \frac{y_B}{y_A + y_B} \quad \text{et} \quad X_B = \frac{x_B}{x_A + x_B} \quad 2.2$$

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

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \quad 2.3$$

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

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

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

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

La courbe de sélectivité traduit la relation entre la teneur en soluté d'un extrait et un raffinat en équilibre, hors solvant [17].

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 β :

$$\beta = \frac{D_2}{D_1} \quad 2.4$$

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 [4].

II.5 Calcul des équilibres liquide-liquide

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

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

$$x_i^E \gamma_i^{L,E} = x_i^R \gamma_i^{L,R} \quad 2.5$$

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

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

$$x_1^E = \frac{x_1^R \gamma_1^{L,R}}{\gamma_1^{L,E}} \quad 2.6$$

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

$$x_1^E \approx \frac{1}{\gamma_1^{L,E}} \quad 2.7$$

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

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

$$\frac{x_i^E}{x_i^R} = \frac{\gamma_i^{L,R}}{\gamma_i^{L,E}} \quad 2.8$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i^E/x_i^R}{x_j^E/x_j^R} = \frac{x_i^E/x_j^E}{x_i^R/x_j^R} = \frac{\gamma_j^{L,E}/\gamma_i^{L,E}}{\gamma_j^{L,R}/\gamma_i^{L,R}} \quad 2.9$$

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

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_j^{L,E}}{\gamma_i^{L,E}} \quad 2.10$$

Ce n'est cependant qu'une approximation commode, dans le cas de la séparation aromatiques/paraffines par exemple, les mélanges d'hydrocarbures sont loin d'être idéaux ; elle permet cependant, à l'aide des coefficients d'activité à dilution infinie d'une paraffine et d'un aromatique dans des solvants polaires, d'établir une échelle de sélectivité qui peut guider dans le choix des solvants [18].

II.6 La relation de Gibbs-Duhem

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

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \quad 2.11$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad 2.11. a$$

m : nombre de constituant dans le mélange.

n : nombre de moles de constituant i .

En appliquant la relation de Gibbs-Duhem à l'équation (2.11.a), on relie les coefficients d'activité individuels γ_i à l'enthalpie libre d'excès par différentiation :

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_j, i \neq j} \quad 2.12$$

Les équations (2.11.a) et (2.12) sont utiles dans la pratique puisqu'elles permettent d'interpoler ou d'extrapoler des données incomplètes par rapport à la composition, pourvu que l'on connaisse une expression mathématique de G^E en fonction de la composition, appelé modèle de coefficient d'activité [19].

$$G^E = RT \sum_{i=1}^m (n_i \ln \gamma_i) \quad 2.13$$

II.7 Les modèles de coefficient d'activité

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

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

Dans la pratique, on utilise beaucoup aussi l'équation UNIQUAC décrite dans cette partie, et surtout l'expression en contributions de groupes UNIFAC, qui est basée sur l'expression UNIQUAC [20].

II.7.1 L'équation NRTL (Non Random Tow Liquids)

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

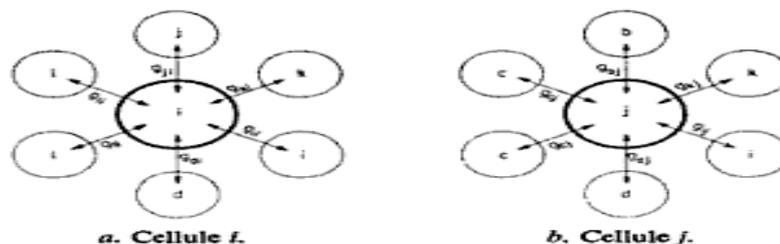


Figure II.7 : Cellule élémentaire d'un mélange à n constituant.

Pour prendre en considération le caractère non aléatoire de la répartition des molécules 1,2,...,j,...,k,...,n autour de la molécule i, on suppose que les fractions molaires locales X_{ji} et X_{ii} (probabilité de trouver une molécule j ou i, première voisine d'une molécule i) sont liées par la relation suivante :

$$\frac{X_{ij}}{X_{ii}} = \frac{X_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{X_i \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT}\right)} \quad 2.14$$

Les g_{ji} et g_{ii} sont des paramètres d'énergie libre pour les interactions j-i et i-i.

α_{ji} : Caractérise la répartition non aléatoire des molécules j autour de la molécule centrale i.

X_j et X_i : Sont les fractions molaires globales des constituants j et i dans le mélange.

On pose de plus : $\alpha_{ii} = \alpha_{ji}$

Donc on peut écrire :

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j}{X_i} \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT}\right) \quad 2.15$$

On déduit les valeurs des constituants molaires locales :

$$X_{ji} = \frac{X_j \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_K X_k \exp\left(-\alpha_{ji} \frac{C_{ji}}{RT}\right)} \quad 2.16$$

Donc on a fait apparaitre dans l'expression précédente les trois paramètres NRTL valables à la température T pour un couple i-j de la cellule :

$$C_{ij} = g_{ij} - g_{ii} \quad \text{et} \quad C_{ji} = g_{ji} - g_{ii}$$

L'enthalpie libre molaire d'une cellule ayant i en son centre est la somme des enthalpies libres de chacun des couples i-j de cette cellule, dans le mélange on a :

$$g^{(i)} = \sum_j X_{ji} \cdot g_{ji} \quad 2.17$$

Et dans le liquide pur : $g_{pur}^i = g_{ii}$

L'enthalpie libre molaire d'excès d'un mélange de n constituants est la somme des n variations d'enthalpie libre liées au transfert de X_i molécules de constituant i d'une cellule de liquide i pur à une cellule prise dans le mélange et ayant une molécule i en son centre.

$$g_E = RT \sum X_i (g^i - g_{pur}^i) \quad 2.18$$

Ce qui peut s'écrire en explicitant les fractions molaires locales en faisant apparaître les paramètres NRTL :

$$g^E = RT \sum X_i \cdot \frac{\sum_j X_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_K X_K G_{Ki}} \quad 2.19$$

Où :

$$G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right) \quad \text{et} \quad \tau_{ji} = \left(\frac{C_{ji}}{RT}\right)$$

L'extension de l'équation NRTL pour permettre son utilisation comme expression $g_E(T,x)$ dans un large domaine de température consiste à prendre pour les paramètres C_{ji} et α_{ji} des fonctions linéaires de la température, ce qui porte à six le nombre de paramètres par couple de constituants dans le mélange :

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} = C_{ji}^C + C_{ji}^T(T - 273.15) \quad 2.20$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^C + \alpha_{ji}^T(T - 273.15) \quad 2.21$$

Les paramètres C_{ji}^C et α_{ji}^C représentent la valeur des paramètres à 0°C et les paramètres C_{ji}^T et α_{ji}^T leur dépendance avec la température.

Dans l'expression de l'énergie libre d'excès, on peut déduire les coefficients d'activité dans le mélange comme suite :

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot X_i}{\sum_K^N G_{Ki} \cdot X_K} + \sum_j^N \frac{X_j G_{ij}}{\sum_K^N G_{Kj} X_K} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum X_K \cdot \tau_{Kj} \cdot G_{Kj}}{\sum_K^N G_{Kj} \cdot X_K} \right] \quad 2.22$$

Les paramètres NRTL peuvent être calculés à dilution infinie au moyen des relations suivantes :

$$\ln \gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad 2.23$$

$$\ln \gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{21} \tau_{21}) \quad 2.24$$

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

- La flexibilité fournie par ses six paramètres permet de représenter toutes sortes de formes des coefficients d'activité en fonction de la composition d'un mélange binaire.
- Elle permet de représenter les équilibres liquide-liquide.
- Elle ne contient que des paramètres binaires et la validité du modèle qui a servi à l'établir est confirmée par la possibilité de prédire les équilibres liquide-vapeur des mélanges ternaires et supérieurs à partir de données binaires et les équilibres liquide-liquide à plus de trois constituants à partir des ternaires.

Elle permet de représenter les enthalpies de mélange [21].

II.7.2 L'équation UNIQUAC (Universal Quasichemical Activity coefficient)

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

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

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

Elle s'écrit :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \quad 2.25$$

Avec :

$$g^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad 2.26$$

$$g^{E,res} = - \sum_i q_i x_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad 2.27$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad 2.28$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_j} \quad 2.29$$

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

L'équation UNIQUAC a des performances proches de celles de l'équation NRTL, mais avec un nombre de paramètres binaires moindre [20].

Chapitre III:

*L'effet De Sel
Sur L'équilibre
Liquide-Liquide*

Introduction

Parmi les plusieurs critères de sélection des solvants, le coefficient de distribution et le facteur de sélectivité qui sont des valeurs importantes puisqu'ils mesurent le pouvoir de la séparation du solvant. Pour augmenter le coefficient de distribution ainsi que le facteur de sélectivité d'un solvant, on peut ajouter un sel. La présence du sel dans la phase liquide a une influence substantielle sur l'équilibre du système et peut provoquer l'effet « *salting-out* » ou l'effet « *salting-in* », cette dernière effet peut être utilisée pour récupérer des sels à partir des solutions aqueuses concentrés.

Cependant, une attention limitée est donnée pour appliquer ce phénomène dans les opérations industrielles. En fait, relativement peu de données ont été réalisées sur l'effet des divers sels sur l'extraction des non-électrolytes à partir de la solution aqueuse [22].

III.1 L'électrolyte

III.1.1 Définition

Un électrolyte est une substance conductrice, car elle contient des ions mobiles. Il existe des électrolytes liquides et solides. Les électrolytes liquides sont les électrolytes aqueux dans lesquels les ions proviennent d'un sel soluble et les sels fondus qui ne sont constitués que d'ions. Les électrolytes solides sont des cristaux dans lesquels certains ions sont mobiles ou des polymères comme ceux utilisés dans les membranes échangeuses d'ions.

Par exemple : le sel de table (chlorure de sodium, NaCl) qui se dissocie en ions, lorsque solubilisé dans l'eau. Une substance non-électrolyte ne conduit pas le courant électrique une fois dissoute dans l'eau. Par exemple: le sucre (comme le glucose) ne se dissocie pas en ions une fois solubilisé dans l'eau. Un courant est ainsi généré lorsqu'une charge est en mouvement. Traditionnellement l'électricité est générée par le mouvement des électrons. Le même principe s'applique ici, mais au lieu d'avoir des électrons en mouvement, ce sont des ions.

III.1.2 Historique

C'est le phénomène de dissociation électrolytique, dont la théorie a été formulée par Svante August Arrhenius en 1887 puis perfectionnée par Peter Debye et Erich Hückel, qui explique la conductibilité électrolytique. Cette théorie fut complétée par Gilbert Newton Lewis [23].

III.2 L'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide

III.2.1 Définition de l'effet de sel

L'addition d'un électrolyte (sel) dans une solution aqueuse contenant un non électrolyte (soluté) peut provoquer un changement de la solubilité de ce dernier, ce phénomène est connu comme l'effet de sel «*salting effect*». Ainsi, il peut y avoir une augmentation ou une diminution de la solubilité du non-électrolyte avec l'augmentation des concentrations du sel ajouté. Cette augmentation ou diminution sont connues sous le nom de l'effet «*salting-out*» et l'effet «*salting-in*», respectivement.

III.2.2 Signification générale de l'effet «*salting-out*»

Le phénomène «*salting-out*» est d'intérêt fondamental. Son étude peut fournir plusieurs d'information d'importance théorique à comprendre la nature complexe des interactions entre les ions et les molécules du solvant.

Puisque le «*salting-out*» augmente la récupération des solutés, il a tout à fait beaucoup d'applications industrielles. Par exemple, il est employé pour la purification des produits chimiques (synthétiques et semi-synthétiques), pharmaceutiques, pétrolières et la purification des enzymes.

III.2.3 Application de l'effet de sel

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

Cependant, l'effet de sel sur la distribution du soluté entre deux phases liquides dans les opérations d'extraction a suscité peu d'attention où le seul travail sur l'utilisation de la solution de sel est dû à Meissner et al qui ont étudié la déshydratation extractive d'une solution de méthylethylcétone dans l'eau par le chlorure de calcium. Ce type d'étude peut être d'une signification importante dans de tels systèmes où le soluté préfère la phase aqueuse à la phase organique. Ramana Rao et Subba Reddy et al, Narayana et al ont étudié l'effet de chlorure de sodium, chlorure de calcium, chlorure d'ammonium et sulfate de potassium sur la distribution de l'acide acétique entre la phase aqueuse et la phase de benzène. Dans le système étudié, l'augmentation de la concentration du soluté dans la phase du solvant s'est produite avec l'augmentation de la concentration en sel entre 10% et 20%. Les résultats ont montré que l'addition des sels peut changer favorablement la sélectivité d'un solvant.

L'effet de chlorure de sodium, chlorure de lithium, chlorure de magnésium et le chlorure de potassium sur la distribution de l'acide acétique, l'acide propénoïque et l'acide butyrique entre la phase de benzène et la phase aqueuse à la température 25°C a été étudié par Edwin et al, Maulin et al. Ces derniers ont trouvé que pour tous les systèmes étudiés, le système (Eau+Acide Acétique+Benzène) exhibe une solutropie avec l'addition du chlorure de magnésium et l'effet du chlorure de lithium diminue avec l'augmentation du nombre d'atome de carbone dans l'acide carboxylique [22].

III.3 La solvation dans les solutions aqueuses des sels

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.

L'eau est un excellent solvant grâce à sa polarité. Quand un composé ionique ou polaire pénètre dans l'eau, il est entouré de molécules d'eau. La relative petite taille de ces molécules d'eau fait que plusieurs d'entre elles entourent la molécule de soluté. Les sites négatifs de l'eau attirent les régions positivement chargées du soluté, et vice versa pour les sites positifs. L'eau fait un excellent écran aux interactions électriques, et dissocie donc facilement les ions [24].

III.4 L'équilibre liquide-solide

III.4.1 Solubilité d'un solide dans un mélange liquide

Lorsqu'une espèce solide A (pure) est en équilibre avec une solution liquide constituée des deux espèces A et B, la solubilité de A dans le mélange liquide est donnée par :

$$\ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta h_A^{L-S}}{RT_A^{(f)}} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T}\right) + \frac{\Delta c_{pA}}{R} \left(1 - \frac{T_A^{(f)}}{T} + \ln\left(\frac{T_A^{(f)}}{T}\right)\right) \quad 3.1$$

Où $\Delta h_A^{(L-S)}$ est l'enthalpie de fusion du corps A, $T_A^{(f)}$ sa température de fusion, et $\Delta c_{pA} = c_{pA}^{(S)} - c_{pA}^{(L)}$ la différence de capacité calorifique entre l'état solide et l'état liquide du corps pur A.

III.4.2 Calcul de l'équilibre liquide-solide

Considérons l'équilibre de la solution composée d'un soluté noté (2) et d'un solvant noté (1) avec le solide pur (2) à une température T et une pression P fixées.

Les deux phases étant à même température et même pression, la condition d'équilibre conduit à l'égalité suivante :

$$\mu_2^L(T, P, x_2^L) = \mu_2^S(T, P, x_2^S) \quad 3.2$$

Le solide étant pur (non solvato), on considérera par la suite que $x_2^S = 1$ et donc que son potentiel chimique s'écrit :

$$\mu_2^S(T, P, x_2^S) = \mu_2^{Spur}(T, P) \quad 3.2.a$$

Le potentiel chimique du soluté en phase liquide s'écrit :

$$\mu_2^L(T, P, x_2^L) = \mu_2^{Lpur}(T, P) + R T \ln(\gamma_2^{eq} x_2^{L,eq}) \quad 3.2.b$$

Dans ce cas l'état de référence du solide est : état liquide pur. Cet état est un état hypothétique de liquide surfondu à T et P.

Par combinaison des équations précédentes (Équilibre liquide-solide et Potentiel chimique en phase liquide), on obtient :

$$RT \ln(\gamma_2^{eq} x_2^{L,eq}) = \mu_2^{Spur}(T, P) - \mu_2^{Lpur}(T, P) \quad 3.3$$

En utilisant l'expression du potentiel chimique pour un fluide incompressible démontrée précédemment, on obtient :

$$\ln(\gamma_2^{eq} x_2^{L,eq}) = -\frac{\Delta h_{f,2}(T_{f,2}, P_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,2}} \right) + \frac{(P_0 - P)}{RT} (V_{L,2} - V_{S,2}) + \frac{(c_{pL,2} - c_{pS,2})}{R} \left(-1 + \frac{T_{f,2}}{T} - \ln \left(\frac{T_{f,2}}{T} \right) \right) \quad 3.4$$

Si on pose :

$$\Delta c_{p,2} = (c_{pL,2} - c_{pS,2}) \text{ et } \Delta v_2 = (v_{L,2} - v_{S,2}) \quad 3.4.a$$

$$\ln(\gamma_2^{eq} x_2^{L,eq}) = -\frac{\Delta h_{f,2}(T_{f,2}, P_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,2}} \right) + \frac{(p_0 - P)}{RT} \Delta v_2 + \frac{\Delta c_{p,2}}{R} \left(-1 + \frac{T_{f,2}}{T} - \ln \left(\frac{T_{f,2}}{T} \right) \right) \quad 3.5$$

Cette relation montre que la fraction molaire à l'équilibre d'un soluté dans un mélange peut être calculée à partir des propriétés du solide qui cristallise : l'enthalpie et la température de fusion à pression atmosphérique, la différence des capacités calorifiques, et la différence des volumes molaires.

Cette équation peut être simplifiée en négligeant le terme proportionnel à la différence des capacités calorifiques $\left(1 - \frac{T_f}{T} + \ln\left(\frac{T}{T_f}\right)\right)$.

Ainsi l'équation devient :

$$\ln(\gamma_2^{eq} x_2^{L,eq}) = -\frac{\Delta h_{f,2}(T_{f,2} P_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,2}}\right) + \frac{(P_0 - P)}{RT} \Delta v_2 \quad 3.6$$

À température fixe, l'effet de la pression dépendra du signe de la différence des volumes molaires du solide Δv_2 .

- Si $\Delta v_2 > 0$ soit $\Delta v_{L,2} > v_{s,2}$ une augmentation de pression entraînera une diminution de la fraction molaire à l'équilibre (γ_2^{eq} étant supposé constant)
- Si $\Delta v_2 < 0$ soit $\Delta v_{L,2} < v_{s,2}$ une augmentation de pression entraînera une augmentation de la fraction molaire à l'équilibre (γ_2^{eq} étant supposé constant)

On retrouve ainsi la loi de Le Chatelier.

À pression modérée, dans la majorité des cas, la correction de pression n'est pas significative :

$$\ln(\gamma_2^{eq} x_2^{L,eq}) = -\frac{\Delta h_{f,2}(T_{f,2} P_0)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{f,2}}\right) \quad 3.7$$

Connaissant le coefficient d'activité du solide en solution, γ_2^L son enthalpie de fusion, ΔH_f et sa température de fusion T_f , on peut en déduire la fraction molaire du solide à saturation.

Le coefficient d'activité permet de tenir compte de la non idéalité de la solution. Des modèles permettant de les calculer seront présentés dans la suite.

Pour exemple, le kétoprofène qui est un anti-inflammatoire de formule brute $C_{16}H_{14}O_3$ présente une solubilité de 124 ± 1 ppm à $20,1^\circ\text{C}$ dans l'eau et de $0,431 \pm 0,007$ kg de kétoprofène/kg de solution à $19,8^\circ\text{C}$ dans l'acétone. La température et l'enthalpie de fusion sont respectivement de

$94,2 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ et $28\,226 \pm 254$ J/mol. Les coefficients d'activité expérimentaux sont donc respectivement de 11000 et 0,651 respectivement dans l'eau et dans l'acétone (Espitalier et coll. 1995) [25].

Chapitre IV:
Procédure
Expérimentale

IV.1 L'équilibre liquide - liquide

Dans cette première partie, nous nous sommes intéressés à étudier l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol). Ainsi que le système quaternaire (Eau+ Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) à la température constante $T=20^{\circ}\text{C}$ et à la pression atmosphérique.

IV.1.1 Produits chimiques utilisés

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

Produits chimique	Provenance	Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	Densité (20/4) g/cm^3	Indice de réfraction à 20°C	Indice de réfraction expérimentale
Eau distillée	Laboratoire	100	1	1,334	1,334
Phénol	Biochem chemopharma	182	1,071	1,527	/
2-Butanol	Carloerba	100	0,806	1,3964	1,4015
1-Octanol	Biochem	194,85	/	1,428	1,4327

a. Phénol

Le phénol, appelé aussi hydroxybenzène, acide phénique, ou encore acide carbolique, est composé d'un cycle aromatique benzénique (hydrocarbure aromatique) et d'une fonction hydroxyle. C'est la plus simple molécule de la famille des phénols.

➤ Quelques propriétés

Le tableau suivant résume quelques propriétés de Phénol :

Tableau IV.1: Quelques propriétés de Phénol.

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire g·mol⁻¹	94,1112 ± 0,0055
Masse volumique g·cm⁻³	1,073
Composition chimique	C 76,57 %, H 6,43 %, O 17 %
Indice de réfraction	1,5427.
Apparence	cristaux incolores à jaunes ou rose clair, d'odeur caractéristique

➤ Production

Le phénol est produit aujourd'hui à plus de 85 % par synthèse à partir du cumène. Ce procédé mis au point en 1944 par Hock et Lang est utilisé depuis les années 1950. Son avantage réside dans sa simplicité de mise en œuvre, son bon rendement (90 %) et le fait d'obtenir phénol et acétone à partir du cumène disponible en grande quantité par pétrochimie. Il consiste en une oxydation du cumène par l'air fournissant l'hydroperoxyde de cumyle en tant qu'intermédiaire qui, en milieu acide aqueux, fournit le phénol et l'acétone.

➤ Utilisation

- Intermédiaire important pour de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques.
- En parfumerie : thymol, estragol, eugénol, vanilline, etc.
- En médecine, il est surtout utilisé comme antiseptique puissant.
- En biologie moléculaire, le phénol est utilisé pour éliminer les protéines dans les protocoles d'extraction d'acides nucléiques.
- Préparation de la phénolphthaléine, un indicateur de pH bien connu des chimistes.
- Par action du chlore gazeux sur le phénol, on obtient des chlorophénols, tels le 2,4,6-trichlorophénol.
- Utilisé en entomologie pour la conservation des planches d'insectes contre les moisissures.
- En alimentation, pour la conservation de la viande [26].

b. 1-Octanol

L'octan-1-ol est un alcool linéaire.

Le terme octanol est aussi abusivement employé pour désigner les isomères du n-octanol c'est-à-dire les autres alcools de formule $C_8H_{18}O$

➤ Quelques propriétés

Le tableau suivant résume quelques propriétés de 1-Octanol :

Tableau IV.2: Quelques propriétés de 1-Octanol.

Formule brute	$C_8H_{18}O$
Masse molaire $g \cdot mol^{-1}$	$130,2279 \pm 0,008$
Masse volumique $g \cdot cm^{-3}$	0,82162
Composition chimique	C 73,78 %, H 13,93 %, O 12,29 %,
Indice de réfraction	1.4276
Apparence	liquide incolore, d'odeur caractéristique

➤ **Production** : Il est produit à partir de l'éthanol.

➤ **Utilisation** : C'est un produit chimique intermédiaire utilisé dans les domaines suivants :

- parfumerie
- cosmétiques
- solvant
- anti-écume [27].

c. 2-Butanol

Le butan-2-ol ou sec-butanol est un des isomères du butanol. C'est un alcool secondaire, et une molécule chirale, présentant donc 2 énantiomères, appelés classiquement (*R*)-butan-2-ol et (*S*)-butan-2-ol. On le trouve en général sous la forme d'un mélange racémique.

➤ **Quelques propriétés**

Le tableau suivant résume quelques propriétés de 2-Butanol :

Tableau IV.3: Quelques propriétés de 2-Butanol.

Formule brute	C ₄ H ₁₀ O
Masse molaire g·mol⁻¹	74,1216 ± 0,0042
Masse volumique g·cm⁻³	0,8
Composition chimique	C 64,82 %, H 13,6 %, O 21,59 %
Indice de réfraction	1,3953
Apparence	liquide incolore, d'odeur caractéristique

- **Production :** Le butan-2-ol est synthétisé dans l'industrie par oxydation de la double liaison du but-2-ène.
- **Utilisation :** Le butan-2-ol est utilisé comme solvant, mais aussi comme intermédiaire chimique (synthèse de la butanone par exemple), ou dans certains détergents.

La plupart des esters issus du butan-2-ol sont volatils et dégagent un parfum agréable. Ils sont d'ailleurs beaucoup utilisés pour les arômes artificiels et en parfumerie [28].

IV.1.2 Matériels utilisés

- Balance électrique (YP402N) avec une précision 0.01 g
- Agitateur (Nahita Modèle 690)
- Burette (Nahita) de 50 ml
- Réfractomètre (modèle 2WAJ)
- Ampoule à décanté (Nahita) de 200 ml
- Becher, pipette, support, barre magnétique, Acétone,

IV.1.3 Techniques expérimentales

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

IV.1.3.1 Construction de la courbe de solubilité (Binodale) pour les systèmes ternaires

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

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

Partie gauche de la courbe: nous suivons les mêmes étapes précédentes, la différence entre les deux parties consiste dans : pour la 2^{ème} partie, les mélanges binaires initiaux sont (soluté + solvant), et on ajoute le troisième élément (diluant) par titrage jusqu'à l'apparition d'un trouble. La conversion des compositions obtenue en poids (masses) à des fractions massiques est déterminée par la relation suivante :

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

Avec :

x_i : la fraction massique du constituant (**i**) (Phénol, Solvant, Eau).

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

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

IV.1.3.2 Construction des droites d'équilibres (tie-line) pour les systèmes ternaires

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

A température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 6 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été réalisé en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 200 ml pour une durée de 12 heures.

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

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

- **Système : Eau+ Phénol + 2-Butanol**

Phase raffinat :	Phénol :	$n_D = 1.39111 - 0.04622 x_2$	$R^2 = 0,95837$
	Eau :	$n_D = 1.35203 - 0,11479x_1$	$R^2 = 0,89381$
Phase extrait :	Phénol :	$n_D = 1.39639 + 0.14849 x_2$	$R^2 = 0,99392$

- **Système : Eau + Phénol + 1-Octanol**

Phase raffinat :	Phénol :	$n_D = 1,33475 - 0,24804x_2$	$R^2 = 0,91569$
	Eau :	$n_D = 1,51891 - 0,18482x_1$	$R^2 = 0,99693$
Phase extrait :	Phénol :	$n_D = 1,43083 + 0,09853x_2$	$R^2 = 0,9954$

IV.1.4 Construction des courbes binodale et tie-line pour les systèmes quaternaires

On prépare par pesée des mélanges binaire initiaux (solvant + solvant) pour le système (diluant + M + solvant). On définit M comme suite :

$$M = x_{1Octanol} / (x_{1-Octanol} + x_{2-Butanol})$$

M prend la valeur 0.2, 0.4, 0.6 et 0.8.

Détermination de la composition des deux phases d'équilibre au système quaternaire se fait à partir de la même manière du système ternaire. Les mélanges composés de (diluant + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol).

Les courbes d'étalonnage pour le système quaternaire sont représentées par les équations suivantes :

- **Système : Eau + Phénol + M=0.2**

Phase raffinat : $n_D = 1.3159 + 0.0347x_1 + -0.0313x_2$

Phase extrait : $n_D = 1.4786 + -0.0568 x_1 -0.0909 x_2$

- **Système : Eau + Phénol + M=0.4**

Phase raffinat : $n_D = 1.2685 + 0.0816 x_1 + 0.0976 x_2$

Phase extrait : $n_D = 1.4757 -0.0462 x_1 -0.0780 x_2$

- **Système : Eau + Phénol + M=0.6**

Phase raffinat : $n_D = 1.2500 + 0.1017 x_1 -0.0283 x_2$

Phase extrait : $n_D = 1.4838 -0.0351 x_1 -0.0756 x_2$

- **Système : Eau + Phénol + M=0.8**

Phase raffinat : $n_D = 1.3553 -0.0073 x_1 -0.1682 x_2$

Phase extrait : $n_D = 1.4698 + 0.0097 x_1 -0.0657 x_2$

IV.2 L'équilibre liquide-solide

Dans cette deuxième partie, on a présenté les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour le système binaire (Eau,-2-Butanol) en présence de différents sels (NaCl , Na_2HPO_4) à une température ambiante de 20°C et une pression atmosphérique. Toutes les expériences sont réalisées au niveau du laboratoire de chimie industrielle.

IV.2.1 Produits chimiques utilisés

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

Produits chimiques	Provenance	Point d'ébullition ($^\circ\text{C}$)	Densité (20/4) g/cm^3	Indice de réfraction à 20°C
Eau distillée	Laboratoire	100	1	1.334
-2-Butanol	Carloerba	100	0.806	1,3964
NaCl	Biochem	1413	2.165	1.5442
Na_2HPO_4	Biochem	250	1.7	/

IV.2.2 Matériels utilisés

- Balance électrique (YP402N) avec une précision 0.01 g.
- Agitateur (Nahita Modèle 690).
- Réfractomètre (modèle 2WAJ).
- Ampoule à décanté (Nahita) de 200 ml.
- Becher, pipette, support, barre magnétique, Acétone,

IV.2.3 Techniques expérimentales

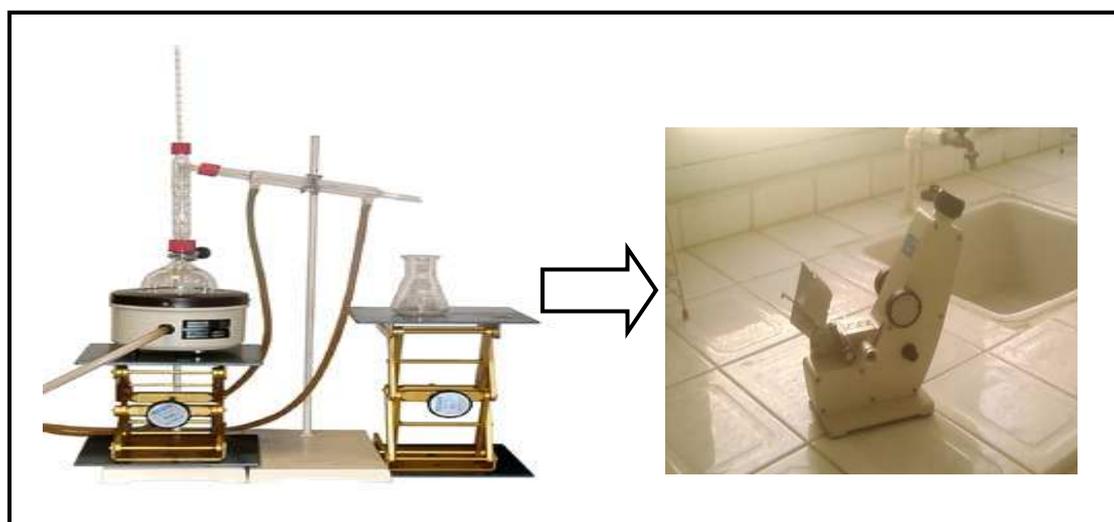
On a préparé des mélanges hétérogènes : quatre mélanges forment deux phases liquides, deux mélanges formés d'une phase liquide et une phase solide et un mélange forme trois phases (deux liquides et un solide). Ces compositions couvrent le diagramme de phase adéquate.

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation d'une série des mélanges ternaire de (eau+ 2-Butanol + sel) de masse totale égale 20g avec des compositions différentes.

A la température ambiante, chaque mélange est vigoureusement agité avec un agitateur magnétique pendant 2 heures afin de permettre un contact intime entre les phases. L'équilibre a été atteint en assurant le repos des mélanges dans des ampoules à décanter de 200 ml pour une durée de 12 heures.

Les deux phases (extrait et raffinat) sont alors séparées par décantation puis pesées. La phase extrait est prélevée puis analysée en utilisant une colonne de distillation en verre accompagnée d'un système de refroidissement pour récupérer la phase liquide et le reste présente la quantité du sel dans cette phase.

Un échantillon de la phase liquide est analysé en utilisant un réfractomètre (WYA Abbe Réfractomètre (2WA-J)) pour calculer leur indice de réfraction, et à partir de la courbe d'étalonnage nous pouvons connaître la fraction massique du soluté qui nous aide à déterminer les fractions massiques des autres composants (**figure IV.1**).



1° Distillation.

2° Réfractométrie.

Figure IV.1: Les étapes d'analyse d'une des deux phases séparées.

La composition de l'eau a été déterminée par extrapolation à partir de courbe d'étalonnage présenté par la figure suivante :

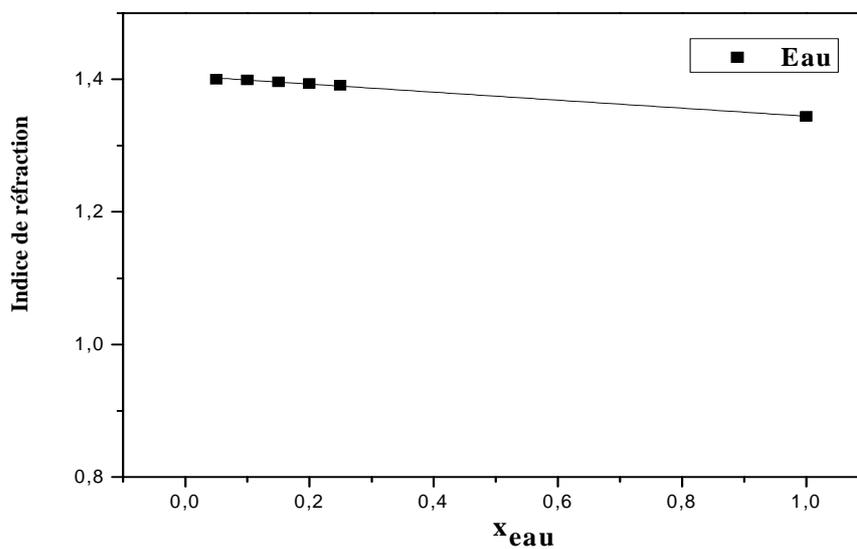


Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage du système (Eau, -2-Butanol).

V.1 L'équilibre liquide - liquide

Dans cette première partie, on résume les résultats obtenue pour les systèmes ternaires (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol) et le système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol), à la Température constante $T = 20^{\circ}\text{C}$ et à la pression atmosphérique.

V.1.1 Les systèmes ternaires

Les données d'équilibre (tie-line) pour les systèmes étudiés sont résumées dans les tableaux et représentées par les figures suivantes :

a) Eau + Phénol + 2-Butanol

Tableau V.1: Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + Phénol + 2-Butanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{Phénol}}$	$X_{2\text{-Butanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{Phénol}}$	$X_{2\text{-Butanol}}$
0,8678	0,009	0,1232	0,18088	0,35026	0,46885
0,8894	0,0177	0,0929	0,18338	0,51795	0,29867
0,8808	0,0142	0,105	0,18408	0,56304	0,25287
0,88519	0,0159	0,09891	0,1853	0,6452	0,1695

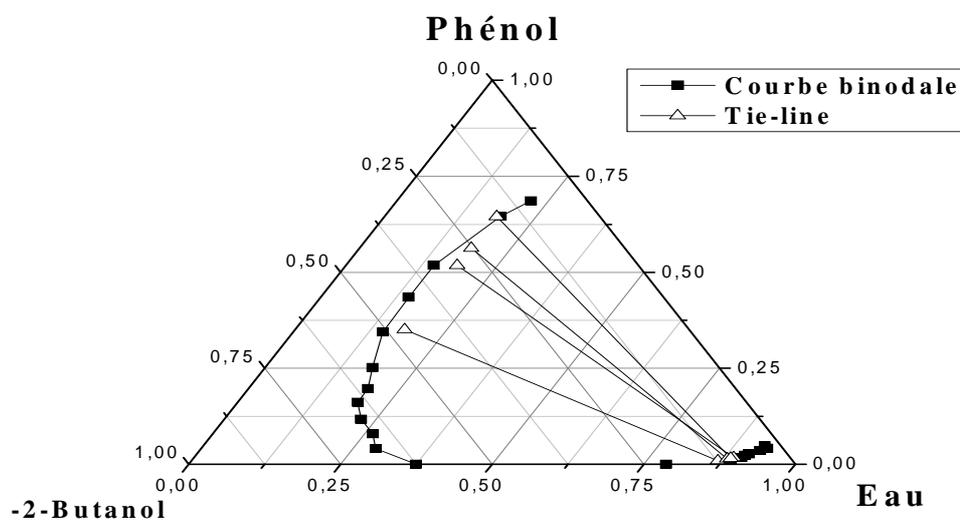


Figure V.1: Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système ternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol).

b) Eau + Phénol + 1-Octanol

Tableau V.2: Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + Phénol + 1-Octanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X_{eau}	$X_{\text{Phénol}}$	$X_{\text{1-Octanol}}$	X_{eau}	$X_{\text{Phénol}}$	$X_{\text{1-Octanol}}$
0,9735	0,0171	0,0094	0,0031	0,1093	0,8876
0,9713	0,0187	0,01	0,019	0,17528	0,80572
0,941	0,0413	0,0177	0,0407	0,2656	0,6937
0,9572	0,0292	0,0136	0,06101	0,34983	0,58916
0,9469	0,0369	0,0162	0,0806	0,431	0,4884

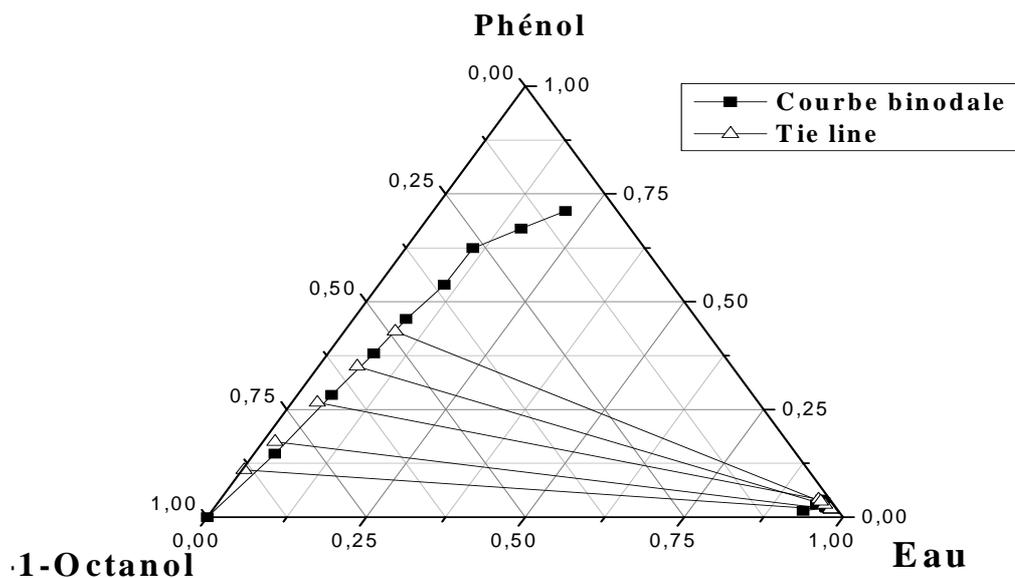


Figure V.2: Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système ternaire (Eau + Phénol + 1-Octanol).

Les figures V.1 et V.2 montrent un comportement de type II de l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau + Phénol + 2-Butanol) (Eau + Phénol + 1-Octanol) à $T = 293,15$ K.

V.1.1.1 Comparaison entre les systèmes ternaires pour les deux solvants

Dans ces deux systèmes ternaires, l'eau est la plus soluble dans le solvant 2-Butanol (125g/l) que le 1-Octanol (0.540g/l). La zone de miscibilité augmente pour le système qui contient 1-Octanol que le système qui utilise 2-Butanol comme un solvant pour extraire le Phénol (**figure V.3**).

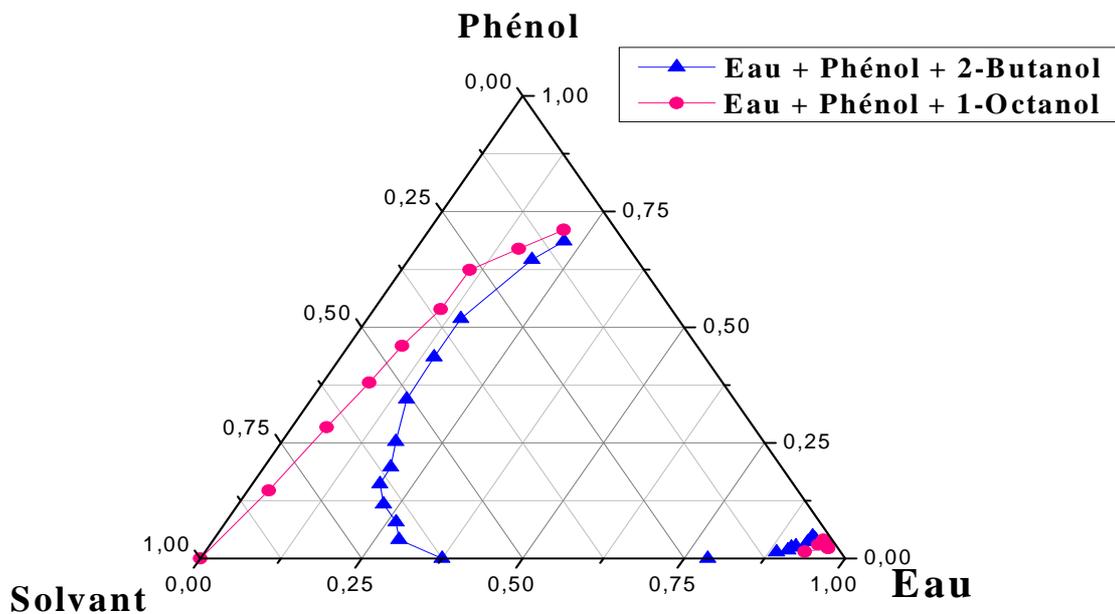


Figure V. 3: Comparaison de la zone de miscibilité des deux systèmes : (Eau + Phénol + 2-Butanol) et (Eau + Phénol + 1-Octanol).

V.1.1.2 Paramètres de suivi

Pour montrer la sélectivité, l'efficacité et la force des solvants (2-Butanol, 1-Octanol) dans l'extraction liquide-liquide de phénol à partir de l'eau. On doit être calculés les coefficients de distribution (D_i) pour le phénol et pour l'eau, ainsi que le facteur de séparation (β).

Le coefficient de distribution est calculé par la formule suivante :

$$D_i = \frac{\text{Fraction massique de (i) dans la phase extrait } (x_i^E)}{\text{Fraction massique de (i) dans la phase raffinat } (x_i^R)}$$

Avec (i) : 1 : Eau

2 : Phénol

Le facteur de séparation est exprimé comme suite :

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

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

Tableau V.3: Les coefficients de distributions (D_i) et le facteur de séparation (β) pour chaque système.

D_2	D_1	β	D_2	D_1	β
(Eau + Phénol + 2- Butanol)			(Eau + Phénol + 1-Octanol)		
0,02569	4,79761	0,00536	0,15647	314,0314	0,0004
0,02522	4,7843	0,00527	0,10668	51,12616	0,00209
0,02465	4,7770	0,00516	0,08347	23,12039	0,00532
/	/	/	0,08561	15,69023	0,00729
/	/	/	/	11,74814	/

Les figures suivantes représentent les courbes des coefficients distributions et les facteurs de séparation en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat pour chaque système.

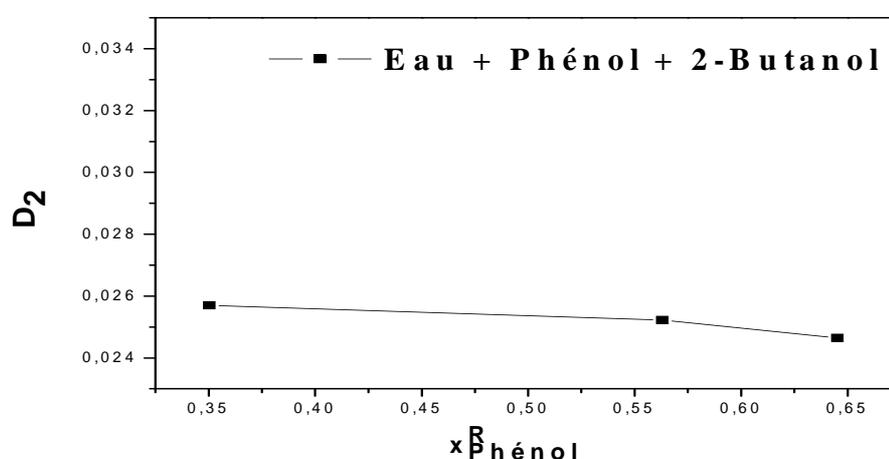


Figure V.4: Coefficient de distribution (D_2) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{p^{R}}^{\text{Phénol}}$).

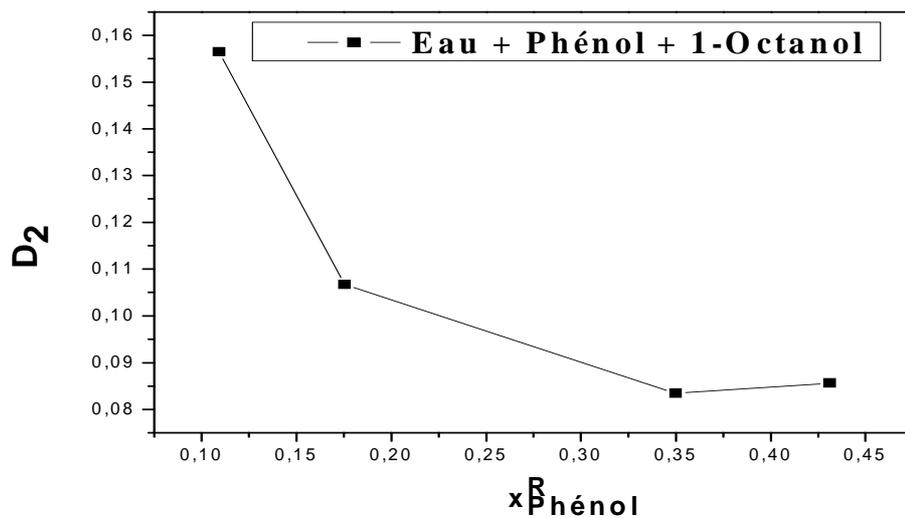


Figure V.5: Coefficient de distribution (D_2) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{\text{Phénol}}^R$).

D'après les figures (V.4, V.5) : le Coefficient de distribution est plus grand dans le système qui utilise 1-Octanol comme solvant.

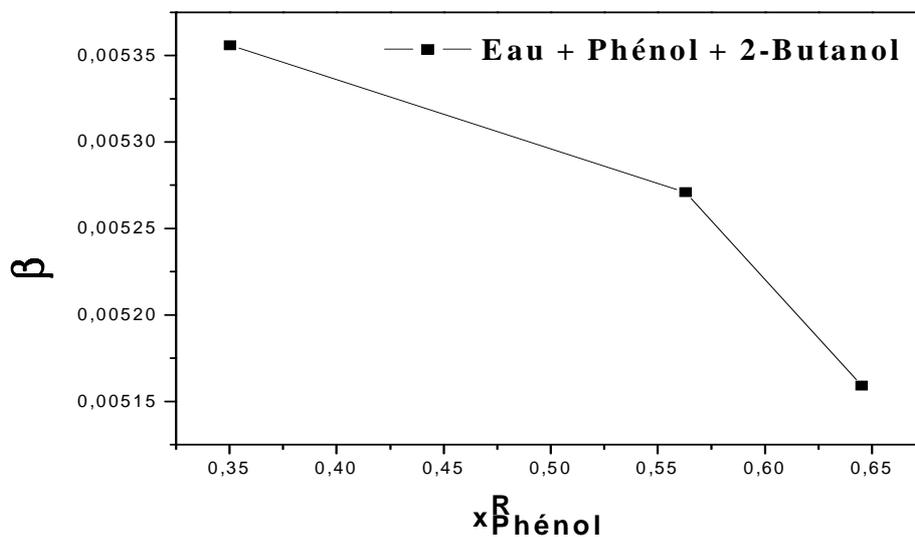


Figure V.6: Facteur de séparation (β) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{\text{Phénol}}^R$).

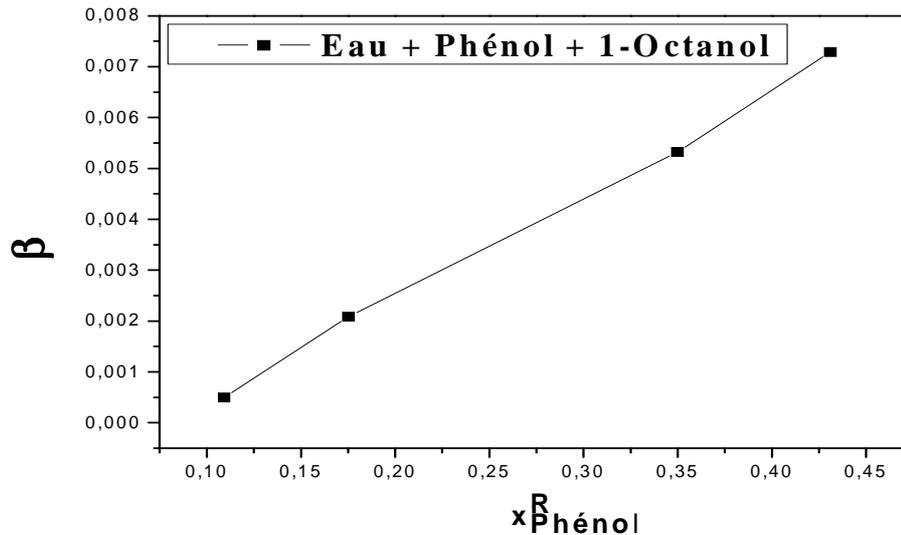


Figure V.7: Facteur de séparation (β) en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat ($x_{\text{Phénol}}^R$).

Les figures (V.6 et V.7) montrent que le solvant 1-Octanol donne un meilleur facteur de séparation ($\beta = 0,00729$) que le solvant 2-Butanol pour la séparation de Phénol dans l'eau; c.-à-d. le solvant 1-Octanol est plus efficace que 2-Butanol pour séparer le soluté (Phénol).

V.1.1.3 La sélectivité

Pour justifier le choix de 2-Butanol ou 1-Octanol dans notre étude comme un solvant on définit la sélectivité (S), la sélectivité est une indication de la capacité du solvant (2-Butanol ou 1-Octanol) pour séparer un soluté (Phénol).

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

$$S = \frac{x_{\text{Phénol}}^E / (x_{\text{Phénol}}^E + x_{\text{eau}}^E)}{x_{\text{Phénol}}^R / (x_{\text{Phénol}}^R + x_{\text{eau}}^R)} \quad (3)$$

Les valeurs de sélectivité obtenues pour les deux systèmes étudiés sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.4: La sélectivité des solvants (2-Butanol ou 1-Octanol) pour chaque système.

Les sélectivité (S) des deux systèmes	
S Phénol - 2-Butanol	S Phénol - 1-Octanol
0,01557	0,01775
0,02105	0,02094
0,02272	0,03476
0,02642	0,04452
	0,04849

On remarque que, la valeur de la sélectivité de phénol dans le 1-Octanol est plus grande par rapport qu'on utilise le 2-Butanol (**Figure V.8**).

Donc, l'extraction de Phénol par le solvant 1-Octanol est plus efficace de celle avec le 2-Butanol.

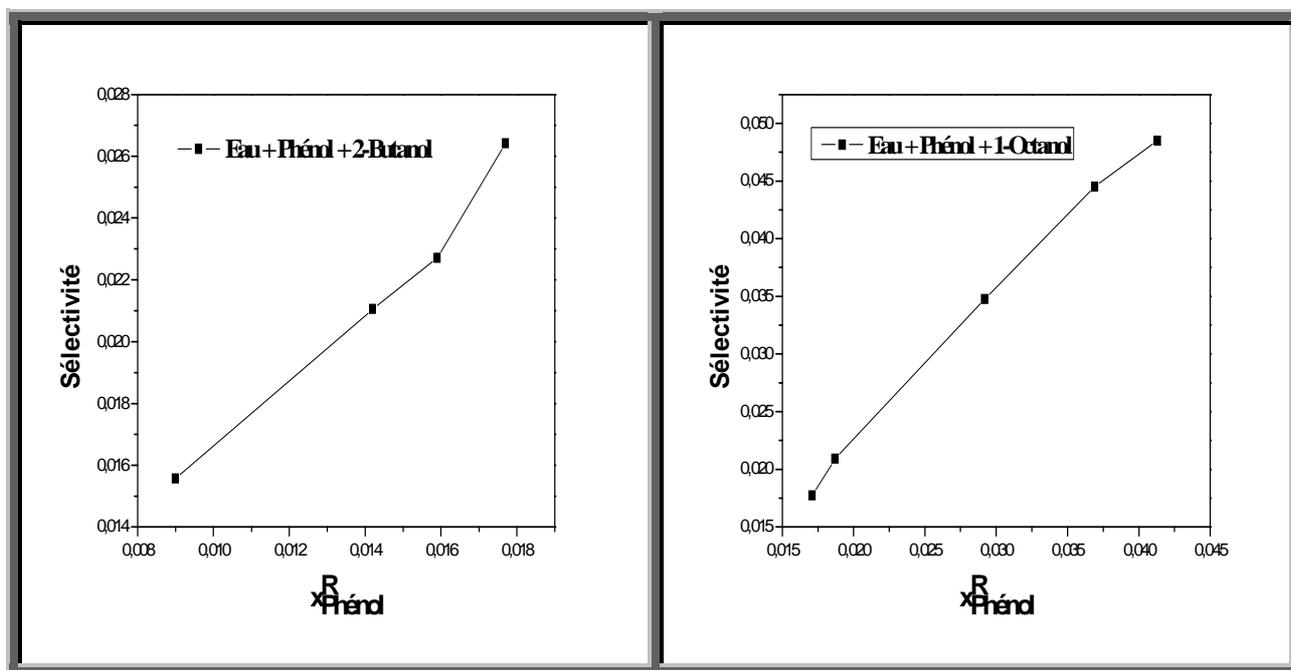


Figure. V.8: Les courbes de sélectivité des deux systèmes ternaires avec différent solvant (2-Butanol, 1-Octanol).

V.1.1.4 Fiabilité des données expérimentales

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou tie-line), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, corrélation d'Othmer-Tobias [29] et Hand [30].

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes :

Corrélation d'Othmer-Tobias :

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

Corrélation de Hand :

$$\log\left(\frac{x_{\text{phénol}}^E}{x_{\text{solvant}}^E}\right) = B \log\left(\frac{x_{\text{phénol}}^R}{x_{\text{eau}}^R}\right) + A$$

Les figures (V.9 et V.10) représentent les courbes de fiabilité de corrélation d'Othmer-Tobias et Hand respectivement :

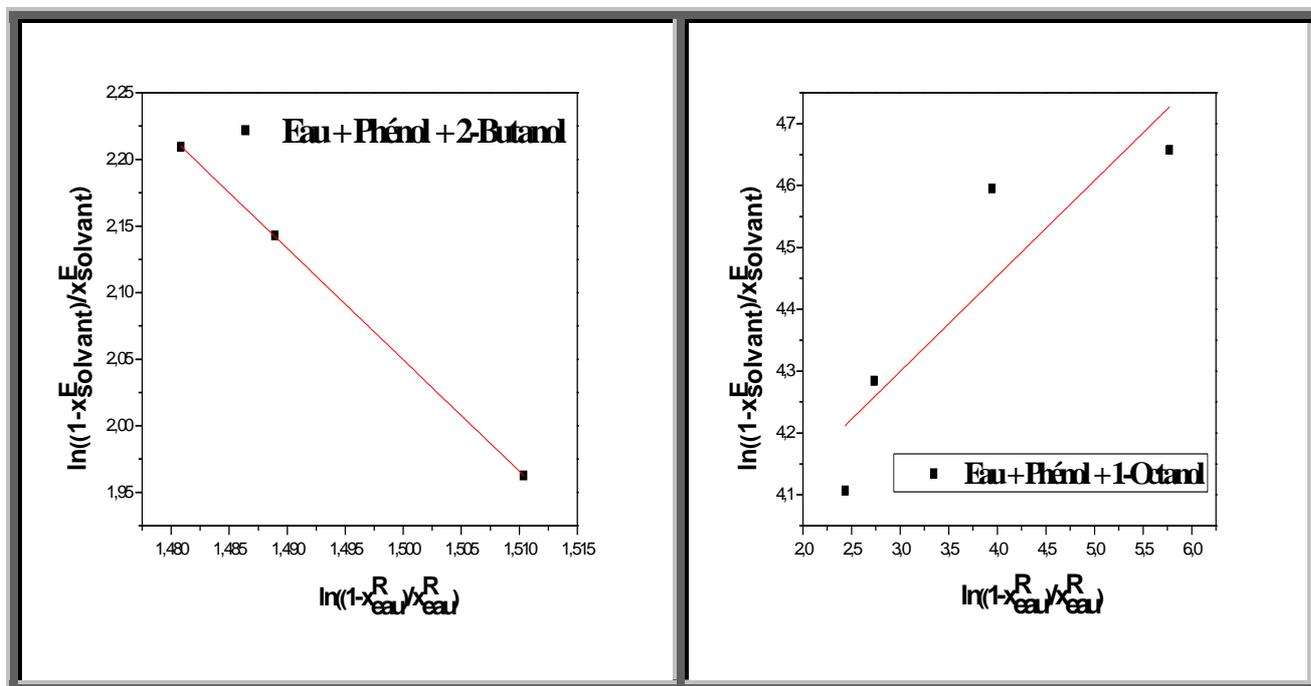


Figure V.9: Corrélation d'Othmer-Tobias.

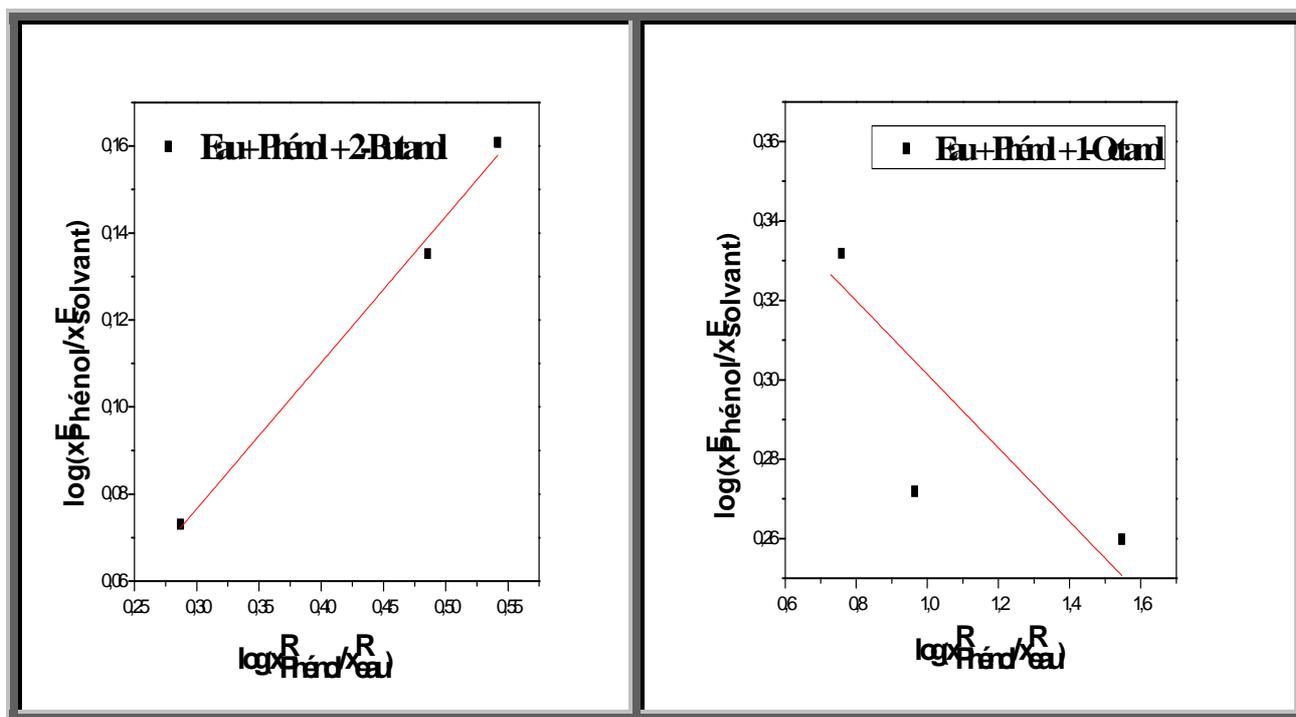


Figure V.10 : Corrélations de Hand.

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation (R^2) des équations de Hand et Othmer Tobias ont été déterminés par la méthode de la régression de moindre carré (Tableau V.5). Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

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

Corrélation	Othmer-Tobias	Hand
Système		
Eau + Phénol + 2-Butanol	B = -8.369 A = 14 .60 $R^2 = 0.999$	B = 0.33 A = -0.02 $R^2 = 0.988$
Eau + Phénol + 1-Octanol	B = 0.15 A = 3.83 $R^2 = 0.711$	B = -0.10 A = 0.40 $R^2 = 0.527$

V.1.1.5 Modélisation des équilibres liquide-liquide et calcul des paramètres d'interactions

Dans ce travail, les données de l'équilibre d'extraction liquide-liquide du système ternaire : (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol) sont obtenues à partir d'observations expérimentales. Les résultats expérimentaux seront analysés et utilisés pour la détermination des paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL.

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

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

Tableau V.6 : Paramètres structuraux pour les composants purs pour les modèles UNIQUAC et NRTL.

modèle	Paramètre	Eau	Phénol	2-Butanol	1-Octanol
UNIQUAC	r_i	0.92	3.5465	3.9243	6.15
	q_i	1.4	2.716	3.668	5.21
NRTL	α	$\alpha_{ij} = 0.2$			

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

$$f = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{K=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} (x_{Ki}^{cal} - x_{Ki}^{Exp})^2$$

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

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

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou déviation de l'erreur quadratique moyenne (**RMSD**) qui définie comme suivante :

$$RMSD = \sqrt{\frac{f}{N_p N_b N_c}}$$

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

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

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

Les fractions massique estimées par les modèles NRTL et UNIQUAC sont résumées dans le tableau (V.7) et représentent par les figures (V.11, V.12) :

Tableau V.7 : Les fractions massiques de Tie line (conodale) par UNIQUAC et NRTL ($\alpha = 0.2$)

EAU (phase aqueuse)						Solvent (phase organic)					
x ₁		x ₂		x ₃		x ₁		x ₂		x ₃	
Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL
Eau + Phénol + 1-Octanol											
0,9851	0,9779	0,0148	0,0103	0,00001	0,0118	0,0122	0,0071	0,10959	0,1152	0,87821	-0,8777
0,975	0,9715	0,0249	0,0167	0,00001	0,0118	0,0232	0,0131	0,1679	0,1783	0,8089	0,8086
0,9578	0,9609	0,0421	0,0273	0,00001	0,0118	0,0473	0,0301	0,25923	0,2771	0,69347	0,6928
0,9433	0,9528	0,0565	0,0354	0,00002	0,0118	0,0713	0,0521	0,3237	0,3483	0,605	0,5996
0,9243	0,94411	0,0754	0,0442	0,00003	0,0117	0,10649	0,0904	0,39126	0,4207	0,50225	0,4889
Eau + Phénol + 2-Butanol											
0,8338	0,86859	0,0018	0,00191	0,1644	0,1295	0,2268	0,18022	0,3506	0,35284	0,4226	0,46695
0,89001	0,9002	0,0011	0,00101	0,10889	0,09879	0,1776	0,18127	0,5385	0,51775	0,2839	0,30098
0,8982	0,89792	0,0001	0,00101	0,1008	0,10107	0,1705	0,17567	0,5732	0,55842	0,2563	0,26591
0,9159	0,89535	0,00008	0,00101	0,0833	0,10364	0,15488	0,18386	0,66003	0,6411	0,18508	0,17505

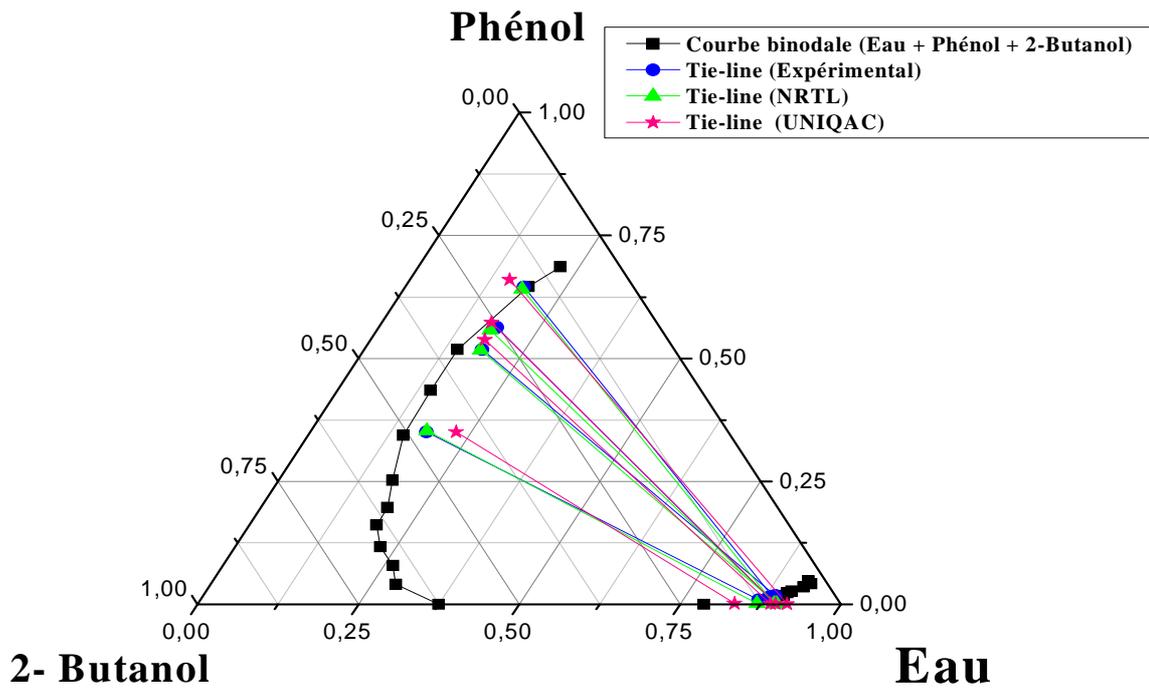


Figure V.11 : Courbe de binodale et les conodales du système (Eau + Phénol + 2-Butanol).

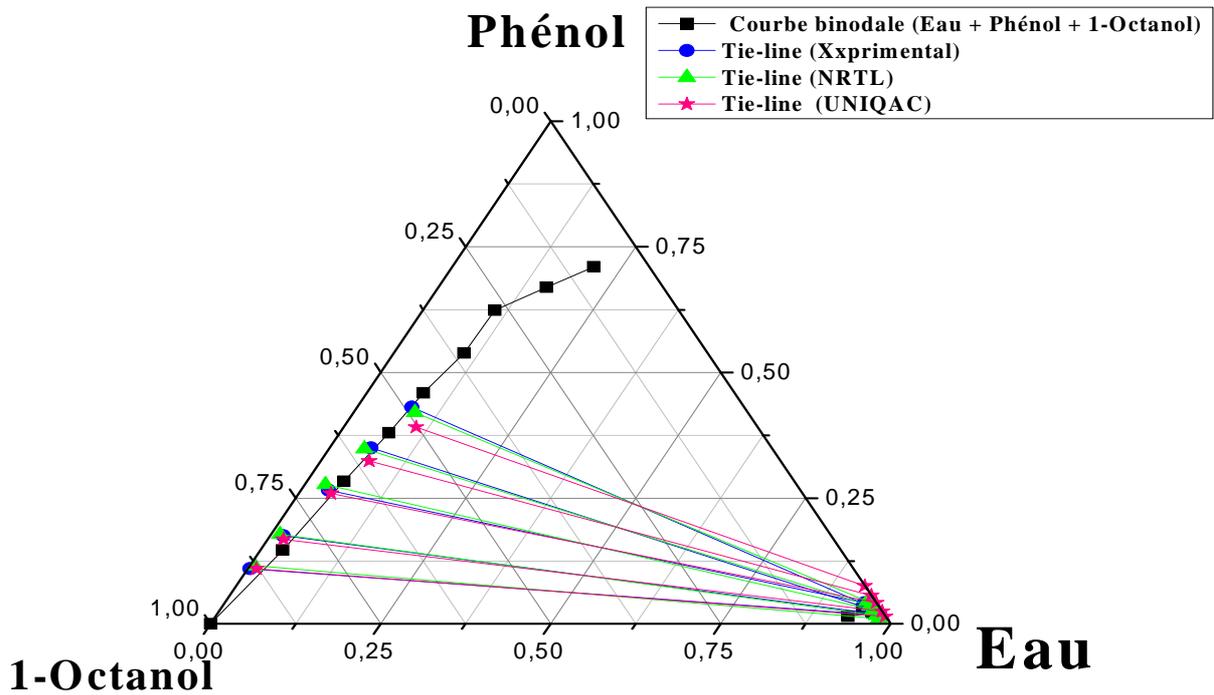


Figure V.12 : Courbe de binodale et les conodales du système (Eau + Phénol + 1-Octanol).

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

Tableau V.8 : Les valeurs des paramètres d'interactions des systèmes ternaires (NRTL).

i-j	Δu_{ij}	Δu_{ji}	RMSD
Eau + Phénol + 2-Butanol			
1-2	2.1253	0.3485	
1-3	0.8491	0.0063	0.0073
2-3	0.6184	0.6395	
Eau + Phénol + 1-Octanol			
1-2	0.8938	-0.0616	
1-3	0.7976	1.3968	0.0075
2-3	0.7518	-0.3856	

Tableau V.9 : Les valeurs de paramètres d'interactions des systèmes ternaires (UNIQUAC).

i-j	Δg_{ij}	Δg_{ji}	RMSD
Eau + Phénol + 2-Butanol			
1-2	0.5080	0.0967	
1-3	0.5311	0.2244	0.0223
2-3	0.1458	1.3017	
Eau + Phénol + 1-Octanol			
1-2	1.2473	0.0266	
1-3	0.1668	1.7119	0.0165
2-3	1.3952	1.8142	

La modélisation de l'équilibre liquide-liquide des systèmes (Eau + Phénol + 2-Butanol) et (Eau + Phénol + 1-Octanol) montre que le modèle NRTL est capable de corrélérer assez bien les données expérimentales pour les deux systèmes ternaires étudiés que le modèle UNIQUAC car les valeurs de RSMD pour le modèle NRTL est faible par rapport le modèle UNIQUAC.

V.1.2 Les systèmes quaternaires

Les données d'équilibre pour le système (Eau + Phénol + 1-Octanol + 2-Butanol) sont présentées dans le tableau et les figures suivantes :

Tableau V.10 : Les données d'équilibre (tie-line) pour le système quaternaire.

Phase raffinat			Phase extrait		
X eau	X Phénol	X M = 0.2	X eau	X Phénol	X M = 0.2
M=0.2					
0,93645	0,0144	0,04915	0,14349	0,55455	0,30195
0,93965	0,04737	0,01298	0,13632	0,38993	0,47375
0,95157	0,0302	0,01823	0,16596	0,25167	0,58237
0,95106	0,02813	0,02081	0,16237	0,045	0,79263
M=0.4					
0,90853	0,04853	0,04293	0,18693	0,61999	0,19308
0,92929	0,03938	0,03134	0,13823	0,49534	0,36643
0,92779	0,03109	0,04112	0,18874	0,33842	0,47284
0,92424	0,0305	0,04526	0,19131	0,20814	0,60054
0,92381	0,02161	0,05458	0,22059	0,04293	0,73648
M=0.6					
0,93633	0,0376	0,02607	0,18465	0,60814	0,20721
0,93734	0,03967	0,02298	0,13764	0,49652	0,36584
0,93898	0,03434	0,02667	0,11698	0,39526	0,48775

0,95237	0,02398	0,02365	0,15125	0,25699	0,59176
0,95425	0,02073	0,02502	0,21266	0,05981	0,72753
M=0.8					
0,95813	0,03553	0,00634	0,19589	0,55899	0,24512
0,96045	0,03346	0,00609	0,13492	0,43375	0,43133
0,95428	0,0299	0,01582	0,13519	0,3168	0,54801
0,95121	0,02783	0,02096	0,12921	0,21081	0,65998
0,95205	0,02102	0,02693	0,18802	0,04293	0,76905

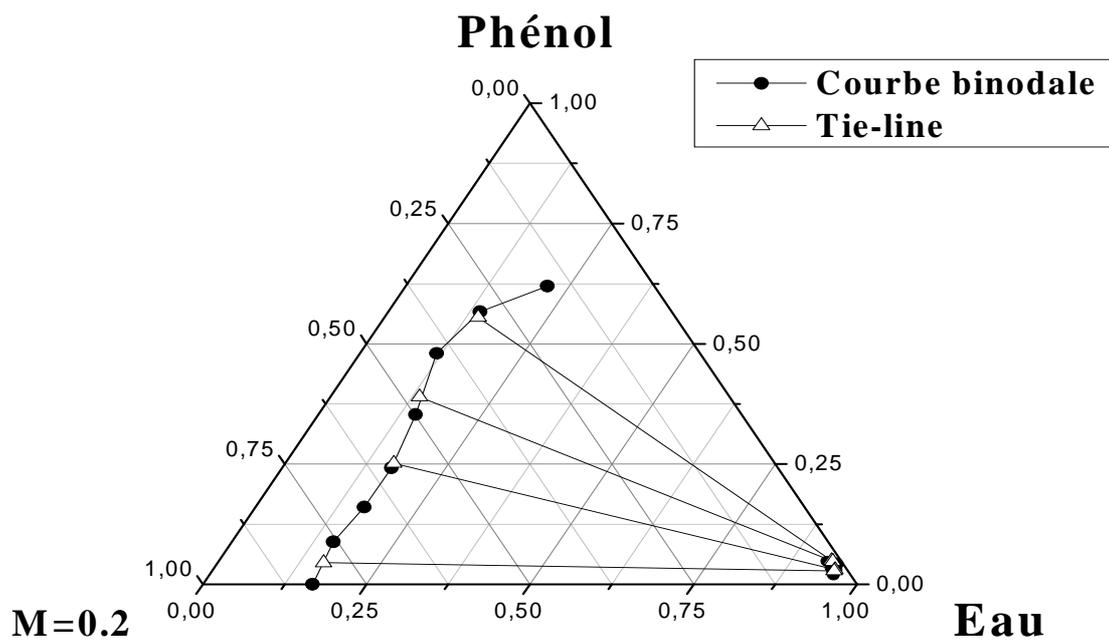


Figure V.13 : Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système

(Eau +Phénol + M = 0.2).

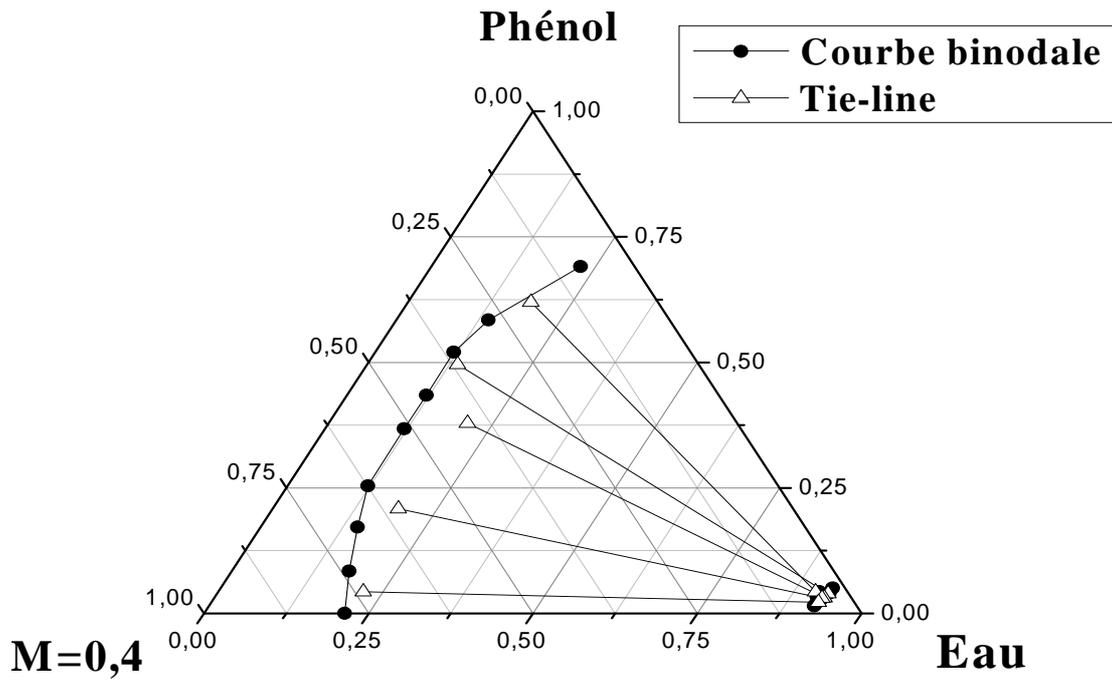


Figure V.14 : Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau + Phénol + M = 0.4).

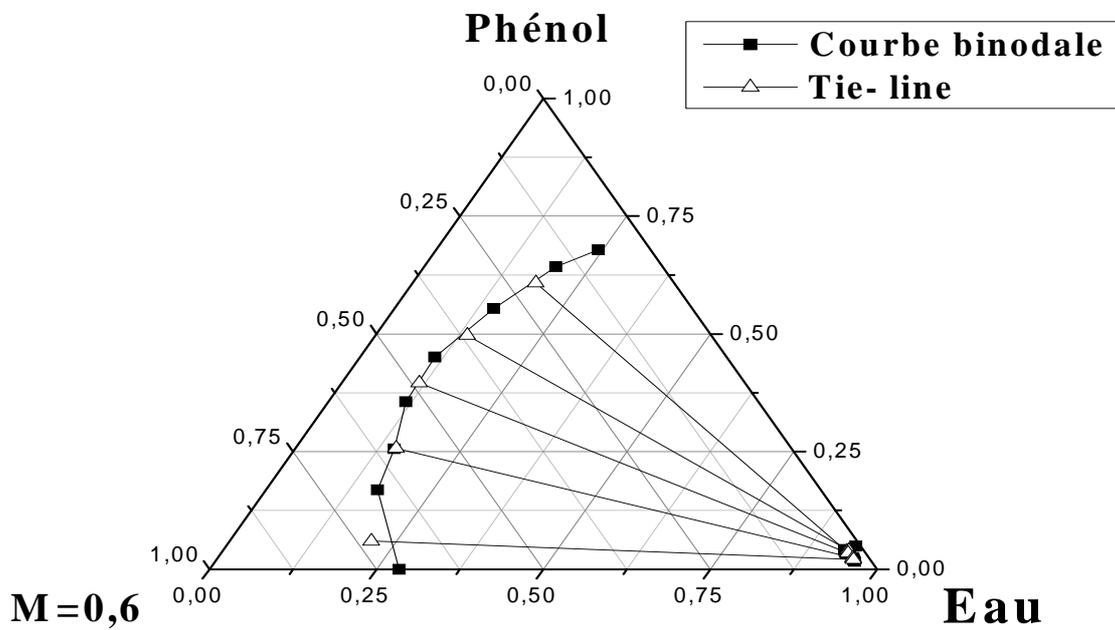


Figure V.15 : Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau + Phénol + M = 0.6).

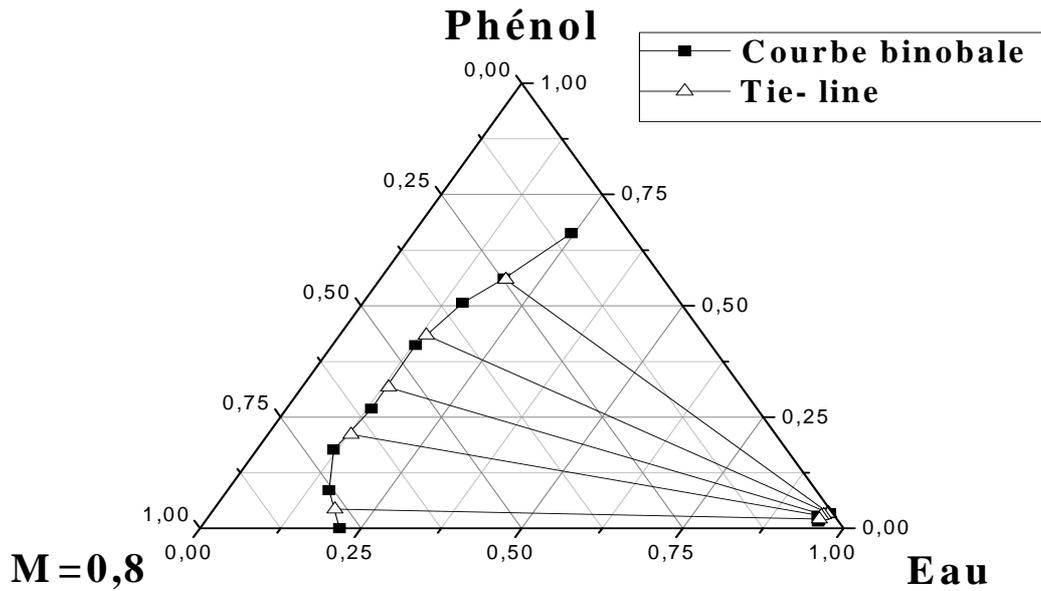


Figure V.16: Diagramme d'équilibre représente la courbe binodale et tie-line du système (Eau + Phénol + M = 0.8).

V.1.2.1 Comparaison de la courbe de solubilité pour les systèmes quaternaires

La figure V.17 représente les courbes bonidale du système quaternaire pour différent valeurs de M.

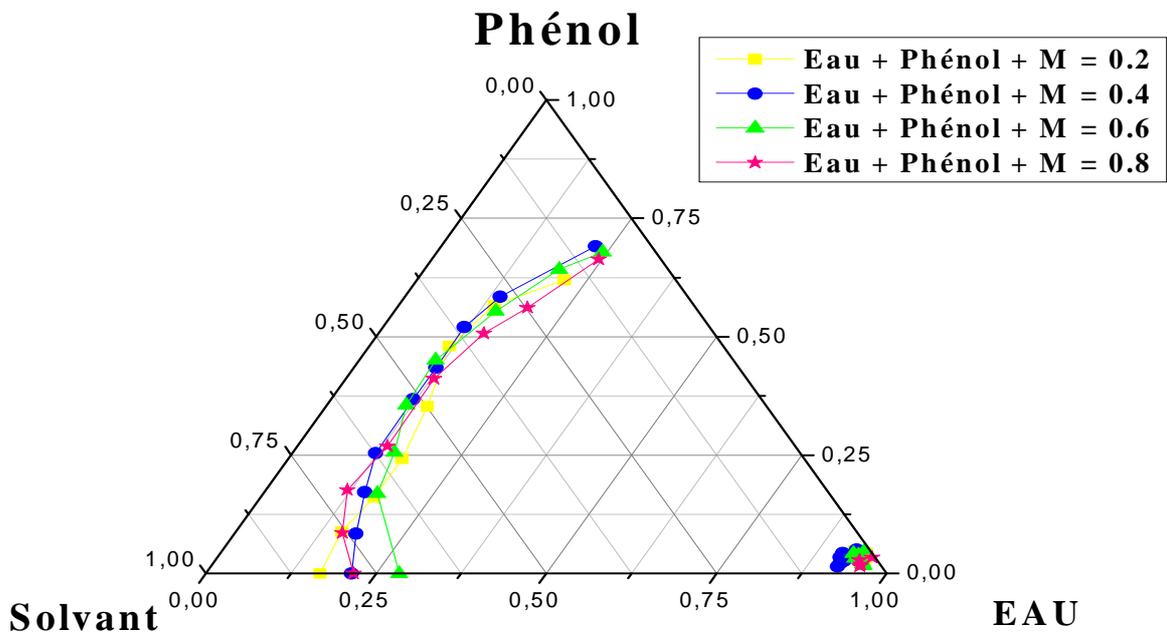


Figure V.17: Comparaison de la zone de miscibilité des systèmes quaternaire : (Eau + Phénol + M).

D'après la **figure (V.17)** on remarque que la zone de miscibilité augmente avec l'augmentation du pourcentage de 1-Octanol dans le mélange (2-Butanol + 1-Octanol) ; c'est-à-dire le mélange $M = 0.8$ donne une grande zone de miscibilité.

V.1.2.2 Paramètres de suivi

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

Tableau V.11 : Coefficient de distribution et le facteur de séparation pour le système quaternaire.

D_2	D_1	β	D_2	D_1	β
Eau + Phénol +M = 0.2			Eau + Phénol +M = 0.6		
11,28313	0,15323	73,63494	16,17323	0,12459	85,22988
8,33333	0,17441	47,78032	10,71605	0,15881	92,3749
1,6	0,17072	9,37183	2,88571	0,22286	67,4769
/	/	/	/	/	12,94882
Eau + Phénol +M = 0.4			Eau + Phénol +M = 0.8		
12,57895	0,14875	84,5657	15,73333	0,14047	92,29182
6,82524	0,207	32,97287	12,6946	0,14167	74,78214
1,9863	0,23878	8,31859	10,59406	0,19749	55,76055
/	/	/	7,57447	/	10,34102
/	/	/	2,04225	/	/

Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations en fonction de la fraction massique de Phénol dans la phase raffinat pour chaque système sont présentés dans les figures suivantes :

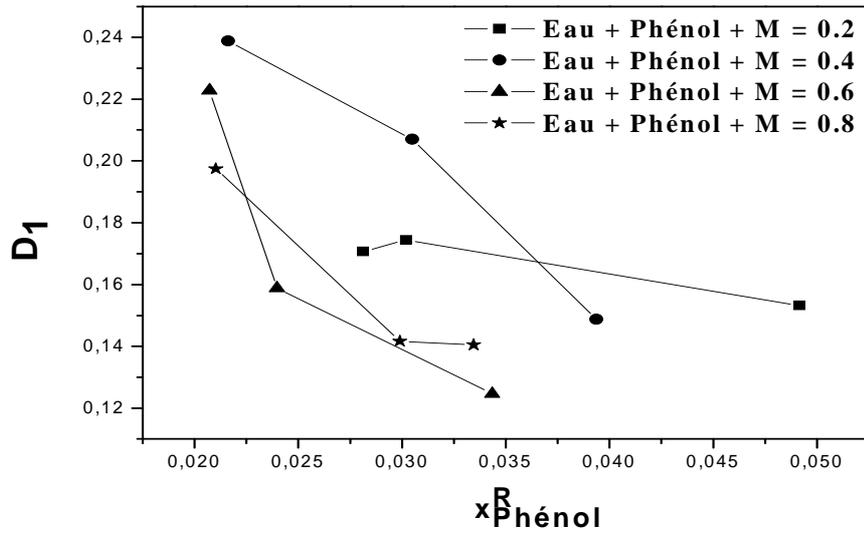


Figure V.18 : Courbe de coefficient de distribution D_1 pour chaque système.

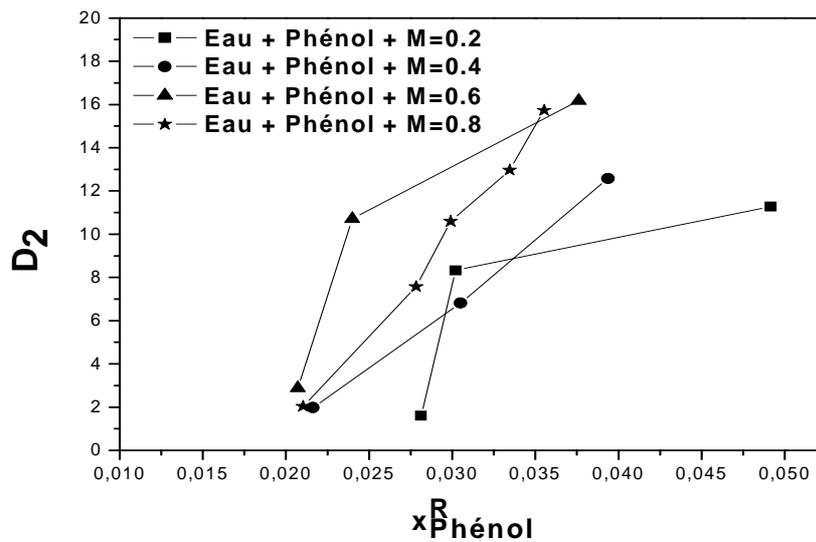


Figure V.19 : Courbe de coefficient de distribution D_2 pour chaque système.

Les figures (V.18, V.19) montrent que, quand la composition de -1-Octanol est augmentée dans le mélange (2-Butanol + 1-Octanol), la valeur du coefficient de distribution augmente. Le cas où $M = 0.8$, donne une valeur maximale du coefficient de distribution $D_1=19.749$ et $D_2 = 15.7333$.

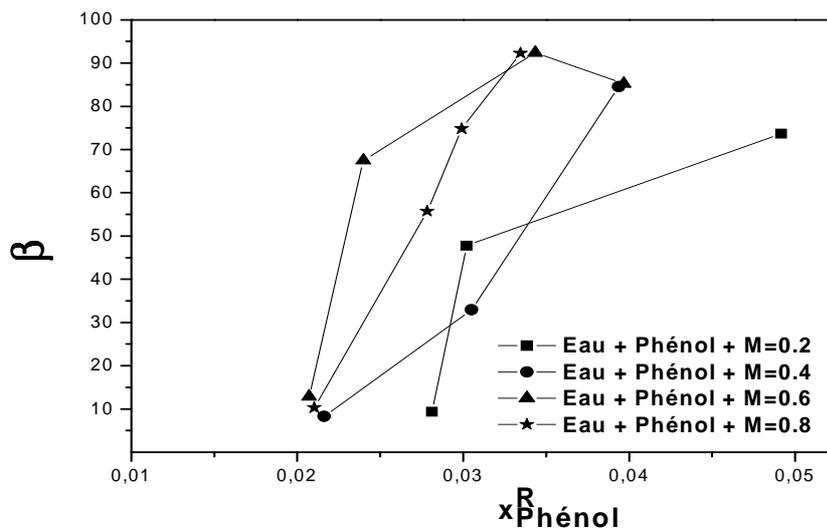


Figure V.20 : Courbe du facteur de séparation pour chaque système.

Les valeurs du facteur de séparation calculés donnent une grande valeur pour le système (Eau +Phénol + M = 0.8) figure(V.20).

V.1.2.3 La Sélectivité

La figure suivante représente la sélectivité des deux alcools par rapport à l'eau pour différentes compositions de mélange.

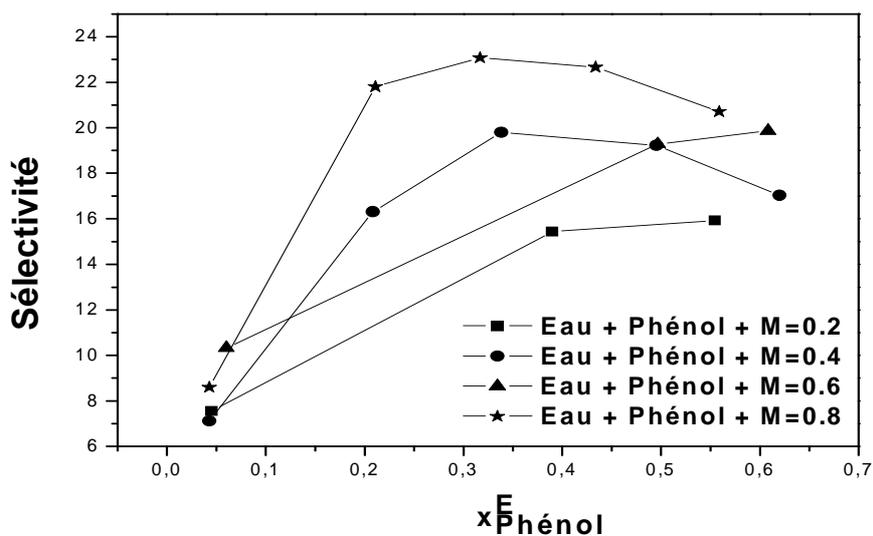


Figure V.21 : Courbe de la sélectivité pour chaque système quaternaire.

Le système (Eau + Phénol + M = 0.8) donne une grande valeur de la sélectivité, ce qui s'explique par une grande quantité de 1-Octanol dans le mélange (2-Butanol + 1-Octanol); c'est-à-dire la sélectivité est meilleure pour 1-Octanol que 2-Butanol.

V.1.2.4 Fiabilité des données expérimentales

Les figures ci-dessous sont représentées les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand respectivement.

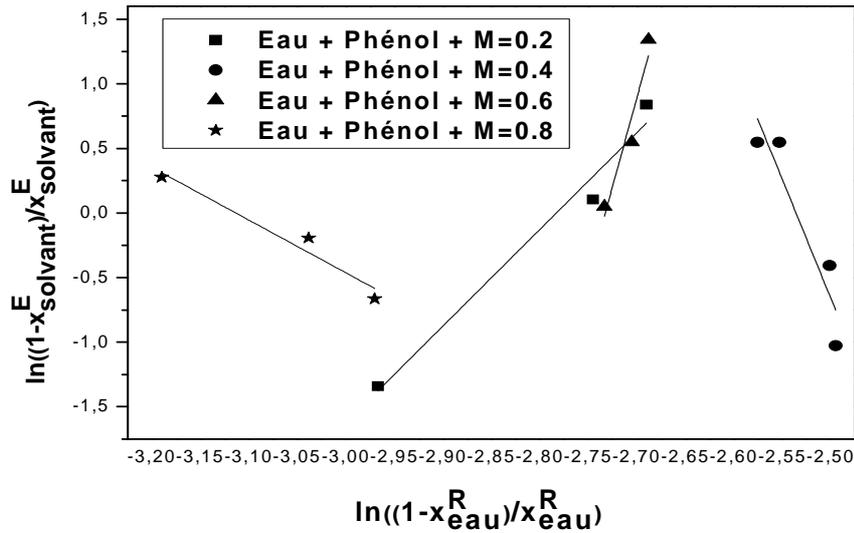


Figure V.22 : Corrélation d'Othmer-Tobias.

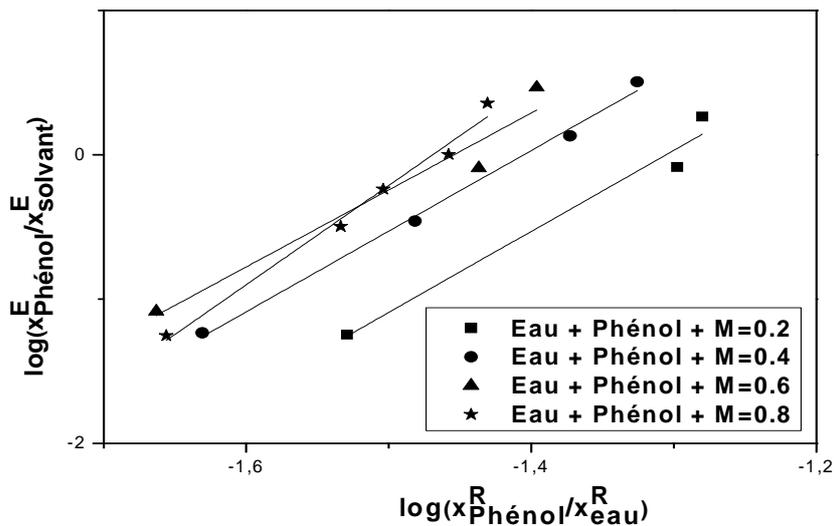


Figure V.23 : Corrélation de Hand.

Le tableau (V.12) présente la fiabilité de notre résultat expérimental. Ces résultats ont été confirmés par deux corrélations Othmer-Tobias et Hand.

Tableau V.12 : Coefficient des corrélations et facteur de régression pour chaque système.

Corrélation Système	Othmer-Tobias	Hand
Eau + Phénol +M = 0.2	B = 7.483 A = 20.228 R ² = 0.956	B = 5.610 A = 7.320 R ² = 0.949
Eau + Phénol +M = 0.4	B = -18.409 A = -46.685 R ² = 0.818	B = 5.590 A = 7.856 R ² = 0.992
Eau + Phénol +M = 0.6	B = 5.243 A = 14.874 R ² = 0.691	B = 5.3333 A = 7.7569 R ² = 0.903
Eau + Phénol +M = 0.8	B = -4.082 A = -12.709 R ² = 0.907	B = 6.884 A = 10.110 R ² = 0.983

Le tableau **V.12** montre que l'équation de Hand corréle assez bien les données expérimentales que les corrélations Othmer-Tobias.

V.2 L'équilibre liquide – solide

Dans cette deuxième partie, on résume les résultats obtenues pour les systèmes (eau + NaCl + 2-Butanol), (eau + Na₂HPO₄ + 2-Butanol), à la Température constante T = 20°C et à la pression atmosphérique.

Les données d'équilibre (tie-line) pour les systèmes étudiés sont résumées dans les tableaux et représentées par les figures suivantes :

- **Eau + NaCl + 2-Butanol**

Tableau V.13: Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + NaCl + 2-Butanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X _{eau}	X _{sel}	X _{2-Butanol}	X _{eau}	X _{sel}	X _{2-Butanol}
Phase liquide + phase solide					
0,73809	0,26191				
0,6823	0,23006	0,08763			
Deux phases liquides + phase solide					
0,4787	0,28098	0,24033	0,1575	0,12328	0,71922
Deux phases liquides					
0,7983	0,07	0,1317	0,234	0,00309	0,76291
0,88046	0,0901	0,02944	0,14844	0,03346	0,8181
0,82319	0,17441	0,0024	0,16229	0,04392	0,79379
0,73479	0,2047	0,06051	0,11953	0,06952	0,81095

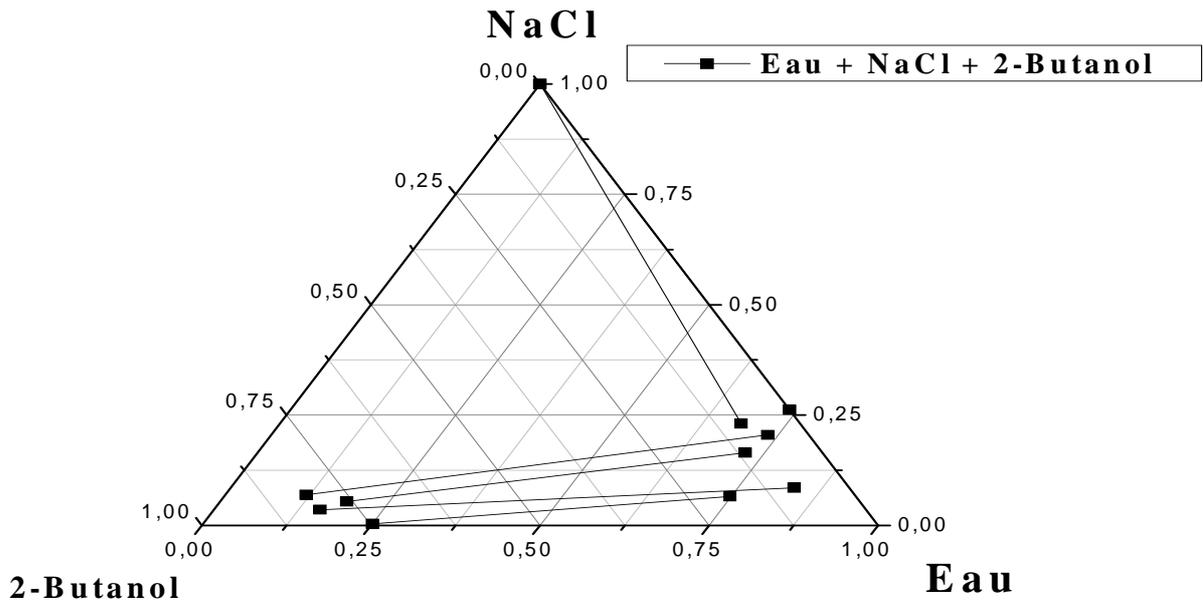


Figure V.24 : Diagramme d'équilibre du système (Eau + NaCl + 2-Butanol) tie-line.

- Eau + Na₂HPO₄ + 2-Butanol

Tableau V.14: Données d'équilibre expérimental (tie-line) du système (Eau + Na₂HPO₄ + 2-Butanol) en fraction massique.

Phase raffinat			Phase extrait		
X eau	X sel	X 2-Butanol	X eau	X sel	X 2-Butanol
Phase liquide + phase solide					
0,87691	0,12309				
0,87894	0,08263	0,03843			
Deux phases liquides + phase solide					
0,44467	0,19639	0,35894	0,21512	0,08769	0,69719
Deux phases liquides					
0,95563	0,01873	0,02564	0,19625	0,01008	0,79367
0,8905	0,024	0,0855	0,2397	0,0127	0,7476
0,7532	0,1161	0,1307	0,2285	0,0369	0,7346

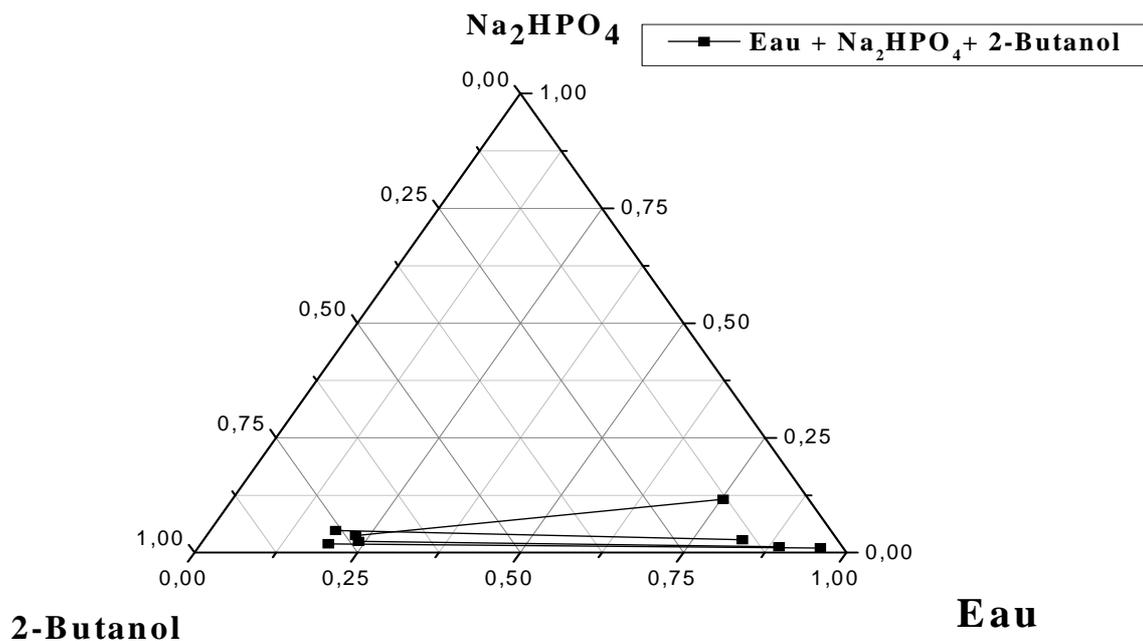


Figure V.25 : Diagramme d'équilibre du système (Eau + Na₂HPO₄ + 2-Butanol) tie-line.

*Conclusion
Générale*

Conclusion générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol); et le système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) à température constante 20°C. Ainsi que l'effet de sel sur le système binaire (Eau + 2- Butanol).

L'étude des systèmes ternaires montre que :

Le solvant 1-Octanol donne un meilleur coefficient de distribution que le solvant 2-Butanol pour la séparation de Phénol dans l'eau; c-à-d le solvant 1-Octanol est plus efficace que 2-Butanol.

Le solvant 1-Octanol présente une grande sélectivité pour l'extraction de phénol à partir de la solution aqueuse, donc le solvant 1-Octanol est capable assez bien d'extraire le Phénol que 2-Butanol.

La comparaison entre les zones de miscibilité pour les deux systèmes ternaires (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol) montre que le solvant 1-Octanol (0.540g/l) donne une grande zone de miscibilité par rapport au 2-Butanol (125g/l).

Les paramètres d'interaction des systèmes ternaires pour l'extraction ont été calculés par les deux modèles thermodynamiques : NRTL et UNIQUAC. Le modèle NRTL corrélé les données expérimentales mieux que le modèle UNIQUAC.

Pour le système quaternaire, on a trouvé :

Lorsque la composition de 1-Octanol est augmentée dans le mélange (2-Butanol + 1-Octanol), les valeurs de coefficient de distribution et le facteur de séparation sont augmentés. Le système (Eau + Phénol + M = 0.8) donne une grande valeur de coefficient de distribution. Ainsi qu'une valeur de facteur de séparation bien remarquable.

Le système (Eau + Phénol + M = 0.8) montre une grande sélectivité de séparer le Phénol à partir de l'eau.

La comparaison entre les zones de miscibilité pour les quatre systèmes quaternaires (Eau + Phénol + M) montre que le solvant (M = 0.8) donne une grande miscibilité.

Finalelement, les données d'équilibre de tie-line (conodale) pour les systèmes ternaires et quaternaire satisfaisants sont corrélées par les deux méthodes Othmer-Tobias et Hand. La corrélation de Hand donne des coefficients proches de 1. Ce qui montre que nos résultats expérimentaux sont fiables.

Références
Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Mokrani Nour El-houda & Atia Nabila, Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaires (Eau + Acide Acétique + Acide Lactique+Alcool isoamylique ou acétate d'éthyle) thèse de Master, Université Biskra, Juin 2012.
- [2] Touati Mourad & Baghezza Abderrezak , Etude expérimentale de l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires :(n-Heptane + Methanol), (n-Heptane+Xylerte+Sulfolarte) et (n-Heptane + Toluene + Sulfolane) . thèse de Ingenieur d'Etat Université Biskra, 2008/2009.
- [3] [htt://nte .mine. albi fr / Thermo](http://nte.mine.albi.fr/Thermo)
- [4] A. Bouraqadi Idrissi, «Extraction par Solvant : Etude et modélisation du système Tributylphosphate – Acide Monocarboxyliques», Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [5] [www .interfora .fr](http://www.interfora.fr)
- [6] René Rhode, «Extraction liquide-liquide», Cours, Lycée Pradeau La Sède Tarbes, 1998.
- [7] <http://www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/CataloguePapier/DOSSIERWEB/TI-DW31/dw31.pdf>
- [8] - Robert H. Perry et Don W. Green, Perry's chemical engineers 'handbook, McGraw-Hill, 2007.
- Marcel Loncin, Opérations unitaires du Génie Chimique, Paris, Dunod, 1961.
- [9] [http:// web-sciences.com/fiches2d/fiche5/fiche5.php](http://web-sciences.com/fiches2d/fiche5/fiche5.php) www.
- [10] Hachemi Djamel & Fillali Soufian , Etude expérimentale de l'équilibre du système (Eau – Acides carboxyliques- Solvants) thèse de Ingénieur d'Etat , Université Biskra, 2010.
- [11] www.cea.fr
- [12] [www .emse .fr](http://www.emse.fr)
- [13] [htt://fr .wikipedia .org /wiki /Extraction-liquide-liquide.](http://fr.wikipedia.org/wiki/Extraction-liquide-liquide)
- [14] ALDERS (L). Liquid Liquid Extraction. Elsevier Pub. Co., 1955.
- [15] J.DURANDET, A.RUFF et coll, extraction par solvant (Vol. 2. 2nd ed), pages 566 – 570, Paris, 2003.
- [16] industriesdesprocedes.perso.sfr.fr/Cours/GC/extrliqliq/...

- [17] Archane .A, « Etude de L'absorption des Gaz Acides dans des Solvants Mixtes, Développement d'une approche expérimentale originale et modélisation des données par une équation d'état d'électrolytes », thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2009.
- [18] J.P.WAUQUIER; Le raffinage du pétrole, procédé de séparation; Edition Technip, Paris, 1998.
- [19] HADJ KALI Mohamed Kamel. « Application de la simulation moléculaire pour le calcul des équilibres liquide-vapeur des nitriles et pour les prédictions des azéotropes », Thèse de doctorat, Institut Polytechnique d'Alger, 2004.
- [20] Jacques Schwartzentruber. Équilibres liquide-liquide de mélanges ternaires Éditeur, EMAC. Couverture géographique, France, 26 juillet 2010.
- [21] E.J.Henley.J.D.Seader. « Equilibrium-stage separation operations in chemical engineering. » John Wiley and Sons, Inc, 1981.
- [22] Grover .P.K, Ryall .R.L, « Critical Appraisal of Salting-Out and Its Implications for Chemical and Biological Sciences », Chemical Reviews, Vol. 105, No. 1. , 2005.
- [23] [fr .wikipedia .org /wiki/eléctrolyte](http://fr.wikipedia.org/wiki/eléctrolyte)
- [24] Hribar .B, Southall .N.T, Vlachy .V and Dill .K.A, « How Ions Affect the Structure of Water », J. Am. Chem. Soc., 124 12302,(2002) .
- [25] [htt://forum-science- senegal .franceserv.org/equilibres-liquide-liquide. htm](http://forum-science-senegal.franceserv.org/equilibres-liquide-liquide.htm)
- [26] [fr . wikipedia .org /wiki /Phénol-\(molécule\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Phénol-(molécule))
- [27] [fr .wikipédia .org / wiki /Octan-1- ol](http://fr.wikipédia.org/wiki/Octan-1-ol)
- [28] [fr .wikipédia .org / wiki /Butan-2- ol](http://fr.wikipédia.org/wiki/Butan-2-ol)
- [29] Othmer, D.F. and P.E. Tobias, 1942. The tie correlation. Ind. Eng. Chem; 34:690.
- [30] Hand, D.B; 1930. Dynamic distribution, J. Phys. Chem; 34:1961

Annexe

Tableau.1 : Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système ternaire
(Eau + Phénol + 2- Butanol).

Phase raffinat				Phase extrait			
X _{eau}	X _{Phénol}	X _{Butanol}	n _D	X _{eau}	X _{Phénol}	X _{Butanol}	n _D
0,88715	0,01376	0,0991	1,35	0,78734	0	0,21266	1,4
0,90228	0,0179	0,07982	1,3495	0,37476	0	0,62524	1,446
0,90513	0,02369	0,07118	1,3494	0,28802	0,04064	0,67134	1,413
0,91024	0,02667	0,06309	1,3476	0,2643	0,07893	0,65677	1,424
0,92437	0,03548	0,04014	1,3483	0,22556	0,11701	0,65743	1,427
0,93269	0,0422	0,0251	1,349	0,19767	0,16109	0,64125	1,433
0,92579	0,0481	0,0261	1,3493	0,19707	0,19707	0,60585	1,444
/	/	/	/	0,17661	0,25242	0,57097	1,465
/	/	/	/	0,14796	0,34414	0,5079	1,473
/	/	/	/	0,14511	0,43532	0,41957	1,493
/	/	/	/	0,1453	0,51795	0,33675	1,4965
/	/	/	/	0,19124	0,64622	0,16255	1,3629
/	/	/	/	0,2209	0,68643	0,09266	1,3625

Tableau.2 : Donnée expérimentales de la courbe de solubilité pour le système ternaire
(Eau + Phénol + 1-Octanol).

Phase raffinat				Phase extrait			
X _{eau}	X _{Phénol}	X _{Octanol}	n _D	X _{eau}	X _{Phénol}	X _{Octanol}	n _D
1	0	0	1.334	0	0	1	1.4327
0.9303	0.0145	0.0551	1.339	0.0326	0.1469	0.8203	1.445
0.9626	0.0221	0.0152	1.3412	0.0538	0.2835	0.6625	1.458
0.9610	0.0237	0.0152	1.3414	0.0719	0.3800	0.5479	1.3433
0.9436	0.0296	0.0267	1.3418	0.0832	0.4592	0.4574	1.3769
0.9534	0.0347	0.0117	1.3435	0.1032	0.5391	0.3576	1.485
0.9462	0.0404	0.0133	1.3438	0.1056	0.6243	0.2699	1.4921
/	/	/	/	0.1587	0.6700	0.1712	1.496
/	/	/	/	0.2080	0.7108	0.0811	1.497

Tableau. 3: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire
(Eau + Phénol + M = 0.2).

Phase raffinat				Phase extrait			
X _{eau}	X _{Phénol}	X _{M = 0.2}	n _D	X _{eau}	X _{Phénol}	X _{M = 0.2}	n _D
0.9545	0.0193	0.0261	1.3457	0.1553	0.0881	0.7565	1.3535
0.9494	0.0269	0.0235	1.347	0.1661	0.1607	0.6730	1.3532
0.9531	0.0297	0.0170	1.3465	0.1669	0.2420	0.5909	1.44
0.9433	0.0345	0.0220	1.3472	0.1487	0.3528	0.4983	1.355
0.9489	0.0422	0.0088	1.3479	0.1170	0.4803	0.4026	1.4665
0.9460	0.0444	0.0095	1.3482	0.1402	0.5664	0.2933	1.484
0.9298	0.0482	0.0219	1.3481	0.2166	0.6198	0.1634	1.4934
/	/	/	/	0.1676	0	0.8323	1.4046

Tableau. 4: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (Eau + Phénol + M = 0.4).

Phase raffinat				Phase extrait			
x_{eau}	$x_{\text{Phénol}}$	$x_{\text{M} = 0.4}$	n_D	x_{eau}	$x_{\text{Phénol}}$	$x_{\text{M} = 0.4}$	n_D
0.9203	0.0149	0.0647	1.3435	0.1784	0.0843	0.7372	1.3503
0.9211	0.0211	0.0577	1.3435	0.1475	0.1720	0.6804	1.4355
0.9242	0.0265	0.0492	1.344	0.1221	0.2541	0.6237	1.3488
0.9204	0.0279	0.0516	1.3445	0.1205	0.3675	0.5119	1.3482
0.9145	0.0345	0.0508	1.345	0.1206	0.4349	0.4444	1.3479
0.9140	0.0429	0.0429	1.3456	0.1189	0.5206	0.3603	1.476
0.9307	0.0401	0.0290	1.3452	0.1402	0.5843	0.2754	1.4845
0.9304	0.0505	0.0189	1.3471	0.2268	0.6910	0.0821	1.4955
/	/	/	/	0.2139	0	0.7860	1.35

Tableau. 5: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire (Eau + Phénol + M = 0.6).

Phase raffinat				Phase extrait			
x_{eau}	$x_{\text{Phénol}}$	$x_{\text{M} = 0.6}$	n_D	x_{eau}	$x_{\text{Phénol}}$	$x_{\text{M} = 0.6}$	n_D
0.9577	0.0165	0.0257	1.3421	0.1673	0.1690	0.6636	1.3463
0.9544	0.0203	0.0252	1.3428	0.1490	0.2557	0.9552	1.3464
0.9512	0.0246	0.0241	1.3426	0.1163	0.3560	0.5275	1.4612
0.9379	0.0322	0.0298	1.3435	0.1121	0.5404	0.4373	1.4717
0.9627	0.0372	0.0248	1.3444	0.1488	0.5535	0.2976	1.486
0.9392	0.0389	0.0218	1.3445	0.1976	0.6425	0.1598	1.4946
0.9302	0.0418	0.0279	1.345	0.2432	0.6784	0.0783	1.4978
0.9432	0.0494	0.0072	1.347	0.2840	0	0.7159	1.347

Tableau. 6: Données expérimentales de la courbe de solubilité pour le système quaternaire

(Eau + Phénol +M = 0.8).

Phase raffinat				Phase extrait			
x_{eau}	$x_{\text{Phénol}}$	$x_{M=0.8}$	n_D	x_{eau}	$x_{\text{Phénol}}$	$x_{M=0.8}$	n_D
0.9525	0.0156	0.0317	1.3415	0.1577	0.0855	0.7567	1.343
0.9524	0.0192	0.0283	1.3409	0.1194	0.1764	0.7041	1.3431
0.9459	0.0282	0.0258	1.3425	0.132	0.2690	0.5990	1.3434
0.9614	0.0339	0.0046	1.4616	0.1291	0.4112	0.4595	1.4727
/	/	/	/	0.1544	0.5071	0.3383	1.4836
/	/	/	/	0.1918	0.5611	0.2470	1.4911
/	/	/	/	0.2454	0.6634	0.0911	1.4974
/	/	/	/	0.2167	0	0.7832	1.3424

Titre : Etude expérimentale et modélisation de l'équilibre liquide-liquide de système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol).

Résumé :

Les données d'équilibre liquide-liquide pour des systèmes ternaires (Eau + Phénol + 2-Butanol), (Eau + Phénol + 1-Octanol) et le système quaternaire (Eau + Phénol + 2-Butanol + 1-Octanol) sont étudiés à température constante 20°C et pression atmosphérique. Coefficients de distribution ont été calculés pour évaluer la solubilité des solvants 2-Butanol et 1-Octanol. Les diagrammes de solubilité pour les systèmes ternaires et quaternaires, dans ce travail, ont été déterminés par la méthode de point trouble.

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

Mots-clés : Équilibre liquide-liquide, système quaternaire, Phénol, 2-Butanol, 1-Octanol, Chlorure de Sodium, Phosphate Disodique, UNIQUAC, NRTL.

Title: Experimental study and modeling of equilibrium liquid-liquid to the quaternary system (Water + Phenol + 2-Butanol + 1-Octanol).

Abstract:

Liquid-liquid equilibrium data for ternary systems of (Water + Phenol + 2-Butanol), (Water + Phenol + 1-Octanol); and quaternary system (Water + Phenol + 2-Butanol + 1-Octanol) are studied at constant temperature 20°C and ambient pressure. Distribution coefficients were calculated to evaluate the solubility of 2-Butanol or 1-Octanol. The diagrams for ternary and quaternary systems in this work including the experimental are presented .

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

Key words: Liquid-liquid Equilibrium, quaternary system, phenol, 2-Butanol, 1-Octanol, Sodium Chloride, Disodium Phosphate, UNIQUAC, NRTL.

العنوان: الدراسة التطبيقية والمحاكات للتوازن محلول-محلول للنظام الرباعي (ماء + الفينول + بيوتانول 2 + أوكتانول 1).

ملخص:

معطيات توازن محلول-محلول لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + الفينول + بيوتانول 2)، (ماء + الفينول + أوكتانول 1) والنظام الرباعي (ماء + الفينول + بيوتانول 2 + أوكتانول 1) درست عند درجة حرارة ثابتة ± 20 د م و تحت ضغط محلي . حساب معامل التوزيع (D) لمعرفة مدى ذوبانية كل من بيوتانول 2 أو أوكتانول 1. الرسومات البيانية للأنظمة الثلاثية و الرباعية في هذا العمل مثلت بمعرفة نتائج العمل التجريبي. من أجل تقييم فعالية المذيب العضوي قمنا بحساب الاختيارية. و لدراسة دقة النتائج التجريبية قمنا بتطبيق طرق مثل طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند. بالإضافة إلى استعمال بعض النماذج الترموديناميكية لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة الثلاثية كنموذج UNIQUAC و NRTL .

الكلمات الدالة: توازن محلول-محلول، النظام الرباعي، الفينول، بيوتانول 2، -أوكتانول 1، كلوريد الصوديوم، فوسفات الصوديوم، ، UNIQUAC، NRTL.