

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire  
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

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



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم : الكيمياء الصناعية

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

Option : Génie de l'environnement

## Titre

**Etude expérimental de l'équilibre liquide-liquide du système  
ternaire (Eau+glycérol+1-butanol)**

Présenté par :

**AMARA DJIHAD**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Pr. Hasseine Abdelmalek**

**Encadreur : Dr. AbdKrim Merzougui**

**Examineur : Dr. Laiadi Djemoui**

**Promotion Juin 2015**

## Remerciement

*Au premier lieu, nous tenons à remercier Dieu qui nous a donné le courage volonté pour terminer ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui nous ont aidés à élaborer, ce travail en particulier*

*Dr. AbdKrim Merzougui pour son aide et ces orientations précieuses.*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury, Pr. Housseine Abdelmalek et Dr. Laiadi Djemoui pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de juger notre travail.*

*Nous remercions aussi l'ensemble des enseignants du département de chimie industrielle, qui ont contribué à notre formation.*

---

# SOMMAIRE

---

## SOMMAIRE

NOMENCLATURE.....	i
LISTE DE FIGURES.....	ii
LISTE DES TABLEAUX.....	iii
INTRODUCTION GENERALE.....	iv
<b>CHAPITRE I : ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQ-LIQ</b>	
I.1 L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE.....	2
I.2 MISCIBILITE DES PHASES.....	3
<b>I.3 REPRESENTATION DES MELANGES SUR LES DIAGRAMMES</b>	
TERNAIRES.....	3
II.4 LES PARAMETRES D'EQUILIBRE.....	6
II.4.1 Coefficient de distribution ou de partage et courbe de distribution.....	6
II.4.2 Sélectivité.....	7
<b>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
II.1 INTRODUCTION.....	10
II.2 DETERMINATION DES DONNEES D'EQUILIBRE.....	10
II.2.1 Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires de type :	
Eau+ Glycérol+1-Butanol.....	10
II.2.2.1 Matérielles, Produits et Technique expérimentale.....	10

---

# SOMMAIRE

---

<i>II.2.2.3 Les courbes d'étalonnage.....</i>	<b>11</b>
❖ <i>Les données d'équilibre et détermination des isothermes de solubilité.....</i>	<b>11</b>
❖ <i>Courbes d'étalonnage des systèmes ternaires.....</i>	<b>12</b>

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

<b>III.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>15</b>
<b>III.1.2 Les données d'équilibre liquide-liquide du Système :</b>	
« Eau+Glycérol+1Butanol ».....	<b>15</b>
<b>III.2.2 Fiabilité des données d'équilibre liquide-liquide.....</b>	<b>17</b>
<b>III.2.3 Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide.....</b>	<b>19</b>
<b>III.2.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage.....</b>	<b>19</b>
<b>III.2.3.2. Facteur de Sélectivité(S).....</b>	<b>20</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>22</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

---

---

<b>NOMENCLATURE</b>	
<b><math>\Phi</math></b>	Nombre de phases mises en jeu
<b><math>\nu</math></b>	Nombre de degrés de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)
<b><math>c</math></b>	Nombre de constituants
<b><math>(C)_{org}</math></b>	Concentration du soluté dans la phase organique.
<b><math>(C)_{aqu}</math></b>	Concentration du soluté dans la phase aqueuse
<b><math>D</math></b>	Coefficient de distribution
<b><math>x_{i3}, x_{i1}</math></b>	Fractions molaires des diluants et soluté dans la phase extrait et raffinat respectivement
<b><math>S</math></b>	Facteur de Sélectivité

---

---

---

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure I.1</b>	Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.	<b>4</b>
<b>Figure I.2</b>	Courbe de distribution.	<b>7</b>
<b>Figure II.1</b>	Courbe d'étalonnage pour le système Eau/Glycérol/1-Butanol	<b>12</b>
<b>Figure II.2</b>	Courbe d'étalonnage pour le système Eau/Glycérol/1-Butanol	<b>13</b>
<b>Figure III.1</b>	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-Glycérol-1-Butanol	<b>16</b>
<b>Figure III.2</b>	Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire : Eau-Glycérol-1-Butanol	<b>18</b>
<b>Figure III.3</b>	Corrélation de Hand pour le système ternaire : Eau-Glycérol-1-Butanol	<b>18</b>
<b>Figure III.4</b>	Sélectivité du système ternaire « Eau (1) +Glycérol (2) +1-Butanol (3) »	<b>21</b>

---

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau II.1</b>	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	<b>10</b>
<b>Tableau III.1</b>	Les données de solubilité du système Eau+glycérol+1-butanol, à 25°C	<b>15</b>
<b>Tableau III.2</b>	Données d'équilibre pour le système (Eau+glycérol+1-Butanol)	<b>16</b>
<b>Tableau III.3</b>	Coefficient des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Othmer-Tobie	<b>19</b>
<b>Tableau III.4</b>	Coefficient de distribution et facteur de sélectivité (S) du système Eau(1) +Glycérol(2) +1-Butanol(3)	<b>20</b>

### *INTRODUCTION GENERALE*

L'étude de l'équilibre entre les phases liquides est une grande importance dans le domaine du génie des procédés. En effet, le calcul ou dimensionnement d'un équipement de séparation (extraction, distillation, absorption...), dépend en grande partie sur les données expérimentales d'équilibre entre les phases [1,3]. La bonne représentation des résultats expérimentaux avec ce modèle thermodynamique a permis de l'utiliser dans le calcul des colonnes de distillation ou d'extraction, celles-ci étant considérées comme un assemblage d'étages théoriques.

Les procédés d'extraction par solvant sont basés sur la différence de solubilité des composés présents dans un mélange et dans un solvant est, donc ce procédé un meilleur choix pour séparer les composés organique tels que les arômes, les alcools, les acides ...etc., car ils sont solubles dans une série des solvants organiques ou ioniques et son avantage réside dans sa simplicité et surtout sa haute performance, l'efficacité et le coût relatif de l'équipement utilisé qui permet d'atteindre des degrés de séparation assez élevés[4,5].

L'objectif de cette mémoire, est de déterminé les données de l'équilibre liquide- liquide dusystème ternaire : Eau+Glycérol+1-Butanol à 25°C.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres qui sont décrits brièvement dans ce qui suit.

Une introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème, une revue bibliographique sur les aspects théoriques sur la thermodynamique des équilibres de phases liquide-liquideest présentée dans le chapitre I.

Le deuxième chapitre mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre du système ternaire Eau-glycérolé-n-Butanol à 25°C.

Le troisième et dernier chapitre présente les résultats expérimentaux de l'équilibre liquide-liquide du système Eau-glycérol-n-Butanol à 25°C, ainsi que leur discussion.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale.



# Chapitre 1

---

## ETUDE DE L'EQUILIBRE LIQ-LIQ

---

- I.1 L'EQUILIBRE LIQUIDE-LIQUIDE.
- I.2 MISCIBILITE DES PHASES.
- I.3 REPRESENTATION DES MELANGES SUR LES DIAGRAMMES  
TERNAIRES.
- II.4 LES PARAMETRES D'EQUILIBERE.
  - II.4.1 Coefficient de distribution ou de partage et courbe de distribution.
  - II.4.2 Sélectivité .

## I.1. L'équilibre liquide-liquide:

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) [6,7].

Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît.

A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse.

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

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

$$\Phi + \nu = c + 2 \quad (\text{I.1})$$

Où :  $\Phi$  : est le nombre de phases mises en jeu,

$\nu$  : est le nombre de degrés de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)

$c$  : est le nombre de constituants

Donc selon la règle de phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, solvant1 solvant2) présente trois degrés de liberté [8].

Autrement dit, à température et pression fixes, la composition (concentration) du soluté dans une phase détermine la composition de l'autre phase à l'équilibre].

## I.2. Miscibilité des phases :

La miscibilité partielle en phase liquide est un fait d'observation courante; elle découle des interactions moléculaires qui, au sein d'une phase dense, s'exercent entre les constituants.

Les différences de polarité jouent un rôle prépondérant dans les mélanges entre hydrocarbures et des solvants.

Il faut également citer l'auto-association par liaison hydrogène, qui est responsable de l'immiscibilité presque totale de l'eau et des hydrocarbures aux environs de la température ordinaire, ou de la miscibilité partielle d'éthanol avec les hydrocarbures saturés.

Les équilibres liquide-liquide sont sélectifs : dans un mélange ternaire qui se sépare en deux phases liquides, la distribution de chaque constituant reflète les interactions moléculaires que nous venons d'évoquer, et les procédés d'extraction liquide-liquide tirent parti de cette sélectivité [9,10].

## I.3. Représentation des mélanges sur les diagrammes ternaire :

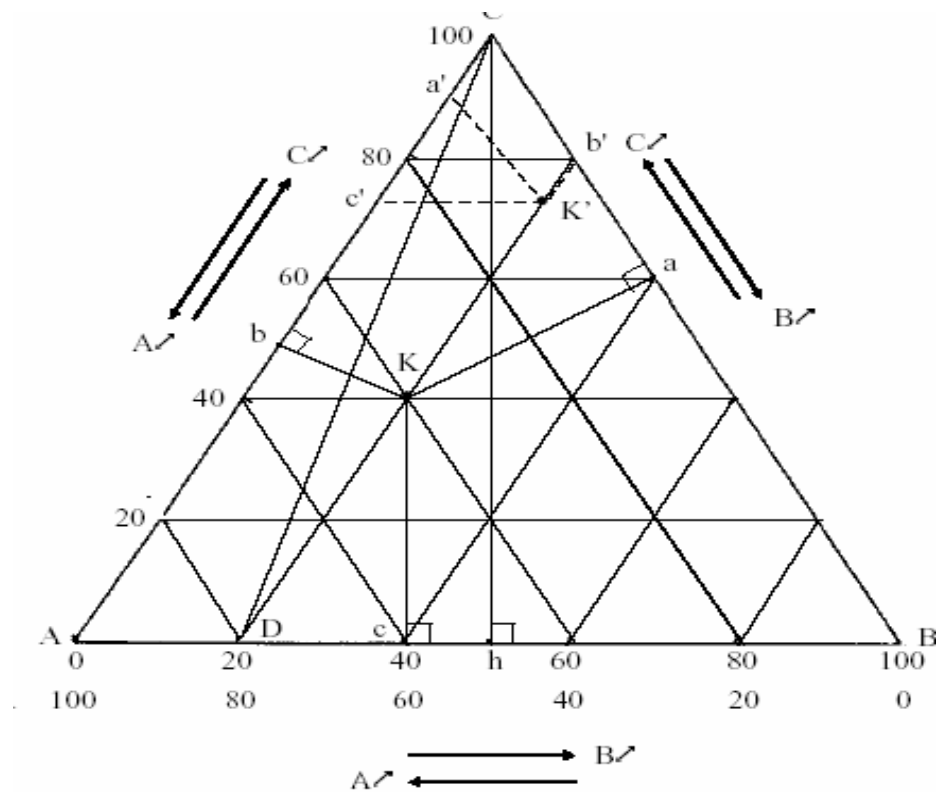
De tels système ternaire sont représentés par des triangles, soit équilatéraux, dont les cotés sont gradués en fraction massique/ou molaire des constituants, soit par des triangles isocèles, dont les cotes de l'angle droit sont gradués en fraction massique des constituants. Les sommets du triangle correspondant aux corps pur, les points se trouvant sur les cotés correspondant aux systèmes binaires, les points à l'intérieur du triangle correspondant aux mélange ternaire [11].

### ❖ *Lecture des diagrammes ternaires :*

La présence des trois constituants dans le mélange liquide, le soluté C et les deux constituants A et B, nous conduit à adopter une présentation graphique au moyen des triangles équilatéraux.

Chaque sommet représente un constituant pur A, B ou C. Sur chaque côté du triangle on peut indiquer la composition des mélanges binaires (entre 0 % et 100 %) A-B, B-C, A-C. Chaque point au cœur du triangle représente un mélange ternaire A-B-C.

Il s'agit donc de positionner le point représentatif en fonction de la proportion de chaque constituant sachant que  $\% A + \% B + \% C = 100 \%$ . La figure (I.1) rappelle les règles de lecture du diagramme.



**Figure (I.1) :** Principe de lecture des compositions sur les diagrammes ternaires.

Les propriétés des triangles permettent d'effectuer la lecture des concentrations différentes manières (figure I.1) :

- ✓ Pour un mélange ternaire K, la somme des distances perpendiculaires aux côtés  $Ka + Kb + Kc$  est égale à la longueur de la hauteur  $Ch$  du triangle ABC.

La hauteur  $Ch$  représente la totalité des fractions de chaque constituant soit 100 % de sorte que l'on peut lire sur le diagramme.

$$\% A = K_a = 40 \% A$$

$$\% B = K_b = 20 \% B$$

$$\% C = K_c = 40 \% C$$

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

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

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

$$CA = Ca' + a'c' + c'A, \text{ soit } CA = CB = AB = 100 \% = Ca' + Cb' + Ac' \text{ et}$$

les fractions de chaque constituant sont :

$$\% A = Ca' = 10 \% A$$

$$\% B = Cb' = 20 \% B$$

$$\% C = Ac' = 70 \% C$$

- ✓ Le point D représente un binaire contenant 80 % de A et 20 % de B.

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

L'unité utilisée pour indiquer la proportion des différents constituants peut être un pourcentage molaire, un pourcentage massique... [11].

## II.4. Les paramètres d'équilibre :

### II.4.1. Le coefficient de distribution ou de partage et courbe de distribution :

Le coefficient de distribution ou de partage «  $D$  » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre [5]:

$$D = \frac{(C)_{org}}{(C)_{aqu}} \quad (I.2)$$

Où :  $(C)_{org}$ : La concentration du soluté dans la phase organique.

$(C)_{aqu}$ : La concentration du soluté dans la phase aqueuse.

La courbe de distribution ou de partage est obtenue en traçant en coordonnées rectangulaires pour les deux phases (extrait et raffinat), les variations de la concentration du soluté dans la phase riche en solvant, en fonction de la concentration en soluté dans la phase pauvre en solvant.

C'est une courbe qui traduit l'équilibre de distribution du soluté entre les deux phases, extrait et raffinat.

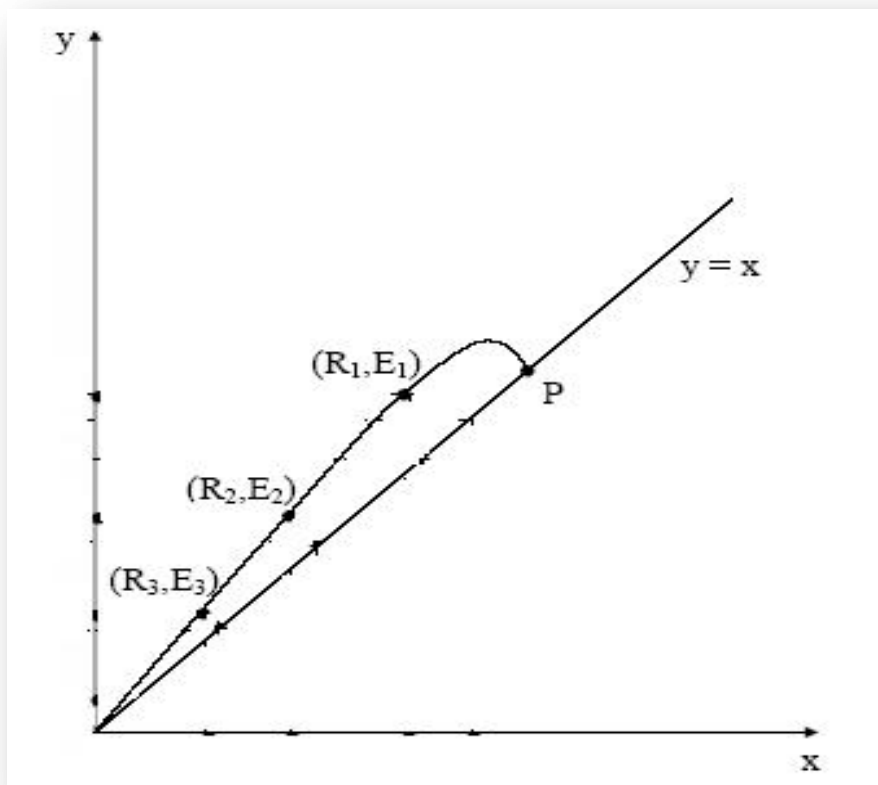


Figure (I.2) : Courbe de distribution.

#### 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 [12]. Ou plus simplement la sélectivité est le rapport des coefficients de partage du soluté et de diluant.

$$\beta = \frac{D_C}{D_A} = \frac{Y_C/X_C}{Y_A/X_A} \quad (\text{I.3})$$

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

$$D_C > D_A, \text{ donc } \beta > 1 \quad (\text{I.4})$$

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

$$D_C < D_A, \text{ donc } \beta < 1 \quad (\text{I.5})$$

La sélectivité varie avec les facteurs dont dépendent  $D_C$  et  $D_A$  à savoir la température et les titres en soluté.

Le diagramme permet de visualiser la sélectivité du solvant B pour les deux corps A et C.

On porte en abscisse le rapport :  $\left( \frac{C}{A+C} \right)$  dans les phases R et en ordonnée le même rapport dans les phases E. Si la courbe obtenue se situe au-dessus de la première bissectrice, le solvant extrait C sélectivement.

Ce diagramme se déduit du diagramme de Janacek de la même façon que le diagramme de distribution se déduit du diagramme triangulaire [7].



# Chapitre 2

---

# PARTIE EXPERIMENTALE

---

## II.1 INTRODUCTION.

## II.2 DETERMINATION DES DONNEES D'EQUILIBRE.

### II.2.1 Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires de type :

Eau+ Glycérol+1-Butanol

#### II.2.2.1 Matérielles, Produits et Technique expérimentale.

#### II.2.2.3 Les courbes d'étalonnage.

- ❖ *Les données d'équilibre et détermination des isothermes de solubilité.*
- ❖ *Courbes d'étalonnage des systèmes ternaires.*

## II.1 Introduction :

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour le système ternaire Eau/Glycérol/1-Butanol.

La détermination des données d'équilibre liquide-liquide a été réalisée par le biais de la réfractométrie, par le biais de courbes d'étalonnage donnant l'indice de réfraction pour différentes compositions.

## II.2 Détermination des données d'équilibre :

### II.2.1 Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires de type :

#### Eau+ Glycérol+1-Butanol

#### II.2.2.1 Matérielles, Produits et Technique expérimentale :

Les caractéristiques des produits chimiques utilisés dans cette étude ainsi que leur source, leur degré de pureté, certaines de leurs propriétés physiques telles que le poids moléculaire, la densité, et l'indice de réfraction sont montrés dans le tableau suivant :

	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mole)	Densité $d^{20}$	Indice de Réfraction $n_D^{20}$
Eau (H <sub>2</sub> O)	-	18.0153	1.000	1.3333
Glycérol C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	99.99	92.0938	1.26	1.4730
1-Butanol C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	99.98	74,12	0.80	1.3974

**Tableau II.1.** Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

### ***II.2.2.2 Mode opératoire:***

Les courbes binodales ont été déterminées en utilisant la méthode du point trouble (Cloud-Point) décrite en détail dans [13,17]. Les lignes d'attache ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite en détail par Briggs et Comings [18].

L'indice de réfraction de chaque phase à l'équilibre correspondant à chaque extrémité des lignes d'attache est mesuré afin de pouvoir déterminer leurs compositions.

La marche à suivre, pour tracer point par point les courbes d'équilibre des systèmes considérés par la méthode de mesure de l'indice de réfraction comporte les deux étapes suivantes :

### ***II.2.2.3 Les courbes d'étalonnage :***

Les différentes courbes d'étalonnages seront utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour la partie suivante sont montrées ci-dessous.

#### ***❖ Les données d'équilibre et détermination des isothermes de solubilité :***

Des mélanges ternaires de solvant, soluté et de diluant de volume égal à 80ml mais avec de concentrations différentes sont préparés. L'agitation de 3 heures assure l'homogénéité du contenu des tubes et facilite le transfert de matière entre les deux phases.

A température ambiante l'équilibre thermodynamique est réalisé en laissant le mélange au repos pendant 20 heures environ.

Les deux phases sont alors séparées par décantation. Des échantillons de la phase organique et de la phase aqueuse sont soumis à la mesure de l'indice de réfraction.

La solubilité de chaque constituant dans chaque phase, a été déterminée par extrapolation à partir des courbes d'étalonnages de l'indice de réfraction en fonction de la fraction connue du constituant dans la solution.

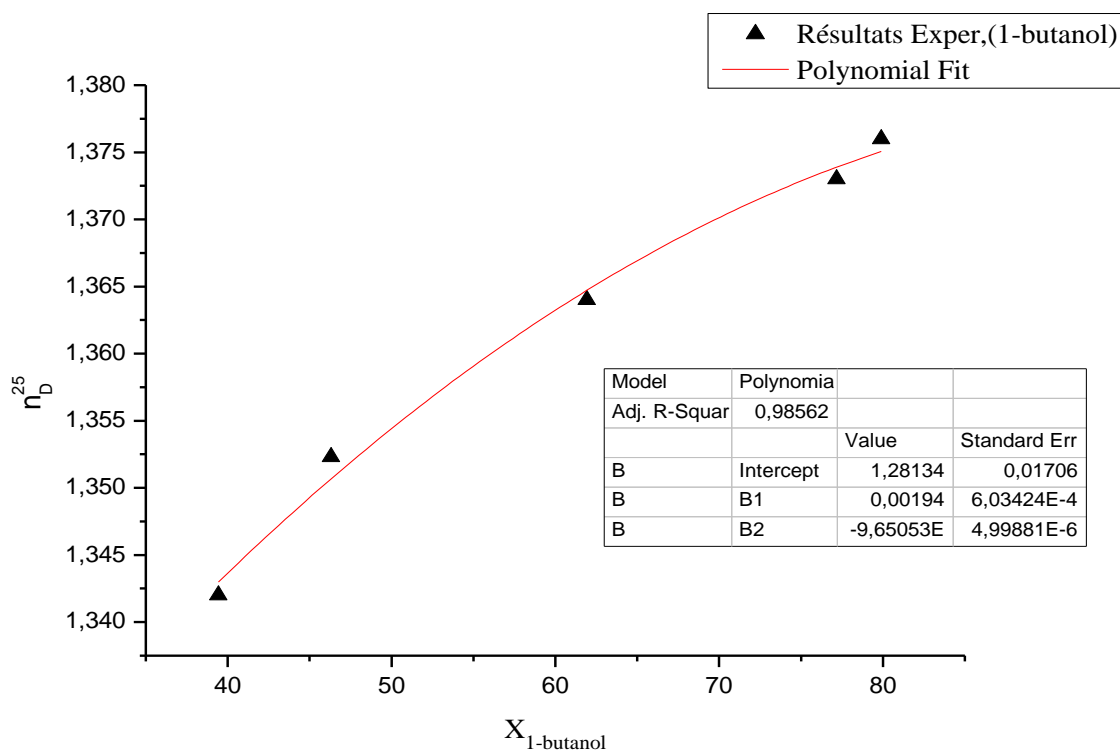
Les courbes binodales des systèmes considérés ont ainsi été obtenues.

❖ *Courbes d'étalonnage des systèmes ternaires :*

Les courbes d'étalonnage sont tracées en utilisant le logiciel Origin ® 6.0 et utilisées pour la détermination de la composition des phases à l'équilibre pour différentes lignes d'équilibre.

Dans toutes ces représentations graphiques, les résultats expérimentaux des solvants utilisés sont ajustés par un lissage pour faciliter la détermination précise des coordonnées d'équilibre.

Les courbes d'étalonnage obtenues permettent donc la détermination de la composition des phases correspondantes aux lignes d'attache. Les différentes courbes d'étalonnage obtenues pour le système Eau/Glycérol/solvant sont montrées sur les figures (II.1 à II.2).



**Figure II.1 :** Courbe d'étalonnage pour le système Eau/Glycérol/1-Butanol

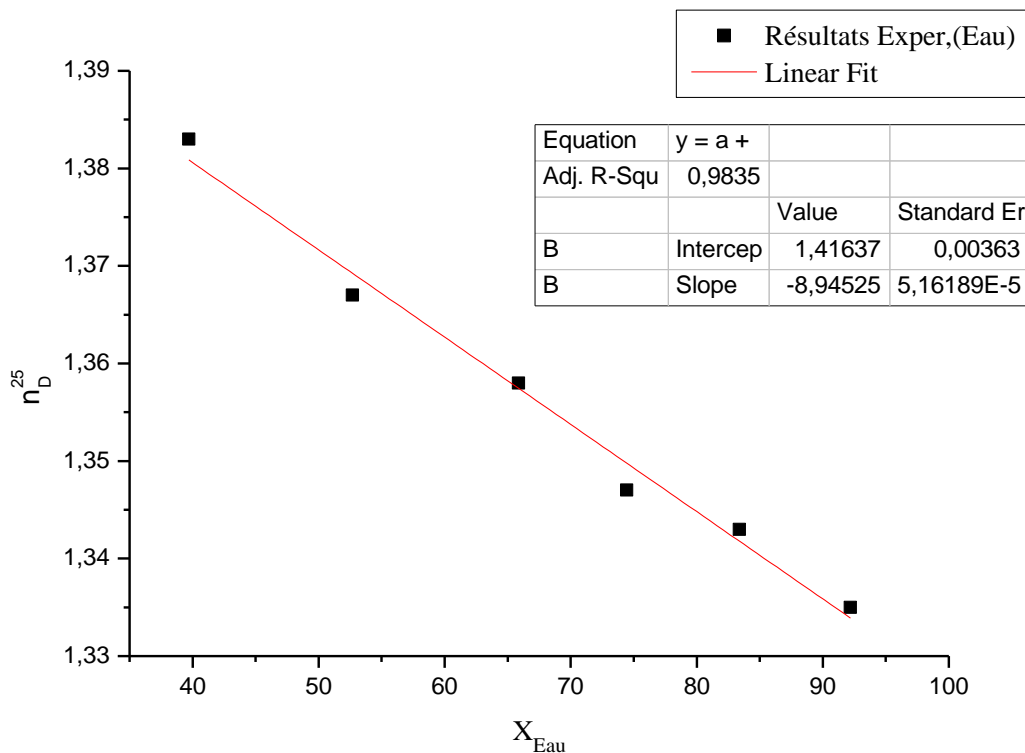


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage pour le système Eau/Glycérol/1-Butanol

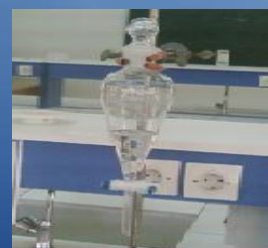
### ❖ MODE OPERATOIRE:



(m) g de solvant  
+ (m) g de diluant  
+ 10g de soluté



Le mélange est agité pendant 3 heures jusqu'à dissolution complète sur un agitateur magnétique



Après 20 heures au repos dans des ampoules à décanter les deux phases sont alors séparées par décantation puis pesées.

# Chapitre 3

---

# RESULTATS ET DISCUSSION

---

## **III.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.**

### **III.1.2 Les données d'équilibre liquide-liquide du système Eau+Glycérol+1-Butanol.**

#### **III.2.2 Fiabilité des données d'équilibre liquide-liquide.**

##### **III.2.2.1 Corrélation d'Othmer-Tobia**

##### **III.2.2.2 Corrélation de Hand**

#### **III.2.3 Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide.**

##### **III.2.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage.**

##### **III.2.3.2. Facteur de Sélectivité(S).**

### III.1 Résultats expérimentaux :

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats expérimentaux du système ternaire Eau+Glycerol+1-Butanol à 298.15K obtenus. Nous notons que les données de l'équilibre de ce système ternaire obtenu sont nouvelles.

#### III.1.2 Les données d'équilibre liquide-liquide du système Eau+Glycérol+1-Butanol :

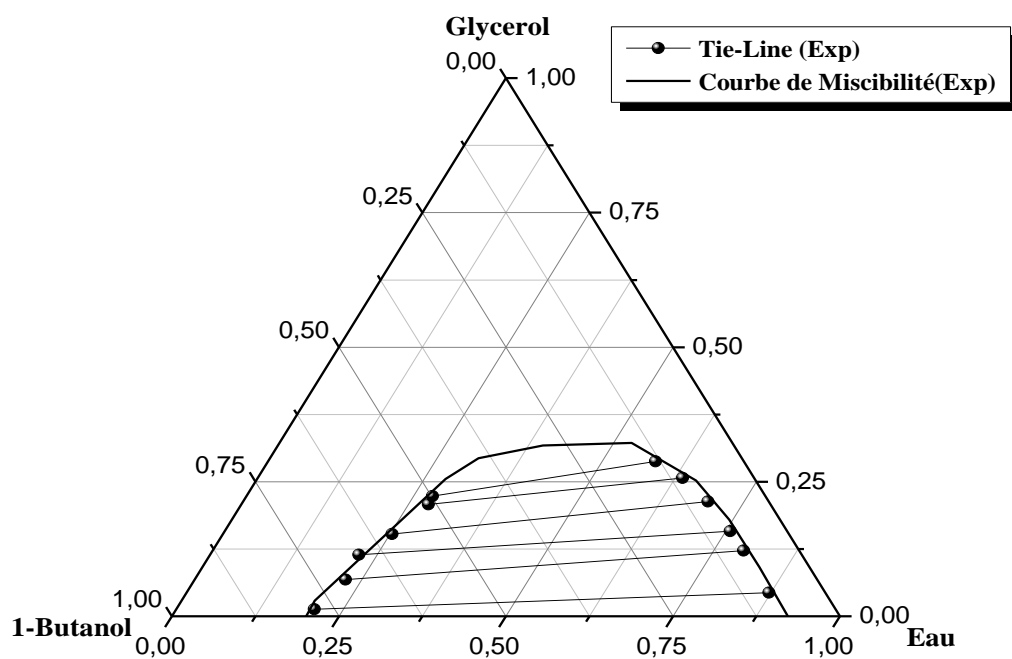
Les résultats expérimentaux obtenus (la courbe de miscibilité et les droites d'équilibres ou Tie-Line) pour le système ternaire étudié sont montrés dans les tableaux (III.1 et III.2) ainsi présenté dans la figure (III.1).

	Eau(1)	glycérol(2)	1-lonatub (3)	indice de réfraction ( $n_D$ )
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$n_D$
<b>Phase riche en Eau</b>	92.20	0.00	07.80	1,335
	83.38	09.10	07.52	1,343
	74.45	17.97	07.58	1,347
	65.87	25.22	08.91	1,358
	52.69	32.24	15.07	1,367
	39.70	31.71	28.59	1,383
	<b>Phase riche en 1-butanol</b>	31.2	29.37	39.43
28.20		25.50	46.30	1,3523
24.02		14.06	61.92	1,364
19.93		02.90	77.17	1,373
20.10		0.00	79.9	1,376

**Table III.1** : Les données de solubilité du système Eau+glycérol+1-butanol, à 25°C

Phase aqueuse (Raffinat)				Phase organique (extrait)			
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$n_D$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$n_D$
0,872	0,044	0.084	<b>1.3383</b>	0,207	0,013	0.780	<b>1.3742</b>
0,795	0,122	0.083	<b>1.3452</b>	0,226	0,068	0.706	<b>1.3700</b>
0,757	0,158	0.085	<b>1.3486</b>	0,223	0,114	0.663	<b>1.3678</b>
0,696	0,213	0.091	<b>1.3540</b>	0,253	0,153	0.594	<b>1.3627</b>
0,636	0,257	0.107	<b>1.3594</b>	0,280	0,208	0.512	<b>1.3556</b>
0,580	0,288	0.132	<b>1.3644</b>	0,279	0,223	0.498	<b>1.3540</b>

**Tableau III.2:** Les données d'équilibre (Tie-line) du système (Eau+glycérol+1-Butanol) à 25°C.



**Figure III.1 :** Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et tie-line) du système (Eau+Glycérol+1-Butanol), à 25°C.



### III.2.2 Fiabilité des données d'équilibre liquide-liquide :

La fiabilité des données expérimentales (droites d'équilibres ou Tie-line), est confirmée par plusieurs corrélations, dans ce travail on a choisi deux corrélations, Othmer-Tobias (éq.III.1) et Hand (éq.III.2).

Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes [1,2]:

$$\ln\left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}}\right) = a_1 + b_1 \ln\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right)$$

(III.1)

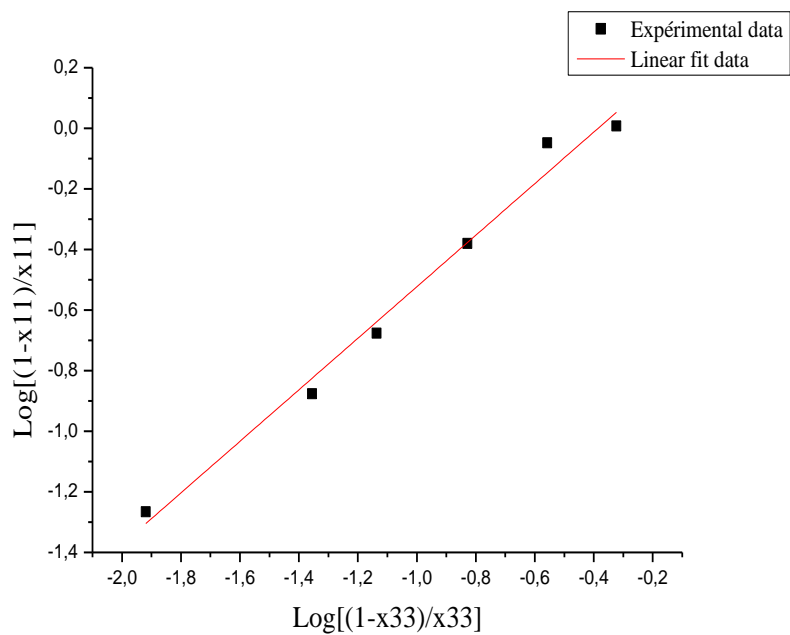
$$\ln\left(\frac{x_{23}}{x_{33}}\right) = a_2 + b_2 \ln\left(\frac{x_{21}}{x_{11}}\right)$$

(III. 2)

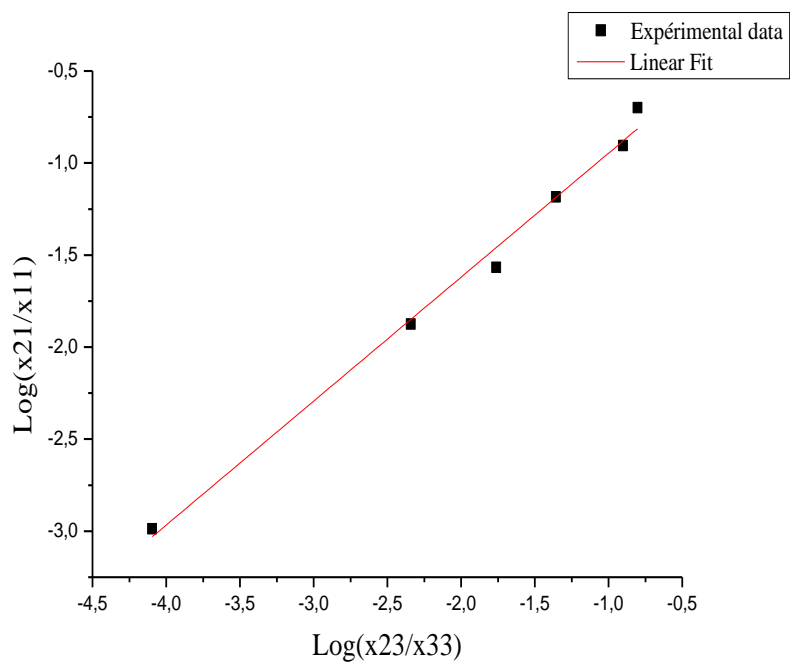
Avec  $x_{i1}$  et  $x_{i3}$ , les fractions du composé  $i$  dans la phase aqueuse et organique, respectivement.

Les corrélations sont montrées sur les figures (III.2) à (III.3). Les coefficients de corrélation et les valeurs du facteur de corrélation ( $R^2$ ) ont été estimés à l'aide d'un outil informatique (ORIGINE 7.5), et qui sont rapportés dans le tableau (III.3).

Un facteur de corrélation ( $R^2$ ) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales. D'après le tableau (III.3), les valeurs de  $R^2$  dans les deux corrélations sont près de 1 (0.9865 pour Othmer-Tobias et 0.98986 pour la corrélation de Hand).



**Figure III.2.** Corrélation d'Othmer-Tobias



**Figure III.3.** Corrélation de Hand

corrélation	a	b	R <sup>2</sup>
Othmer–Tobias	0.85072	0.32785	0.9823
Hand	0.67345	-0.27299	0.98985

**Tableau III.3:** Coefficient des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Othmer-Tobie.

### III.2.3 Paramètre de suivi l'équilibre liquide-liquide :

Certains paramètres sont souvent utilisés pour caractériser l'efficacité de l'extraction. On définit alors les différents paramètres: le coefficient de distribution( $D$ ) et la sélectivité( $S$ ).

#### III.2.3.1 Le coefficient de distribution ou de partage:

Le coefficient de distribution ou de partage «  $D$  » représente le rapport entre la concentration totale en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration totale en soluté dans le raffinat en équilibre.

Le coefficient de distribution  $D_i$  ( $i=1,2$  pour le diluant et le soluté, respectivement) est défini par [3,5]:

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}}$$

(III.3)

Où,  $x_{13}$ ,  $x_{23}$ ,  $x_{11}$  et  $x_{21}$ , sont les fractions molaires des diluants et soluté dans la phase extrait et raffinat respectivement et qui sont déterminées à partir de l'analyse des phases (voir la partie expérimentale).

**III.2.3.2. Facteur de Sélectivité(S) :**

Dans le cas où l'on cherche à choisir un solvant pour séparer un soluté, on doit prendre également en compte la sélectivité pour le solvant. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation  $S$  qui est donné par [3,6] :

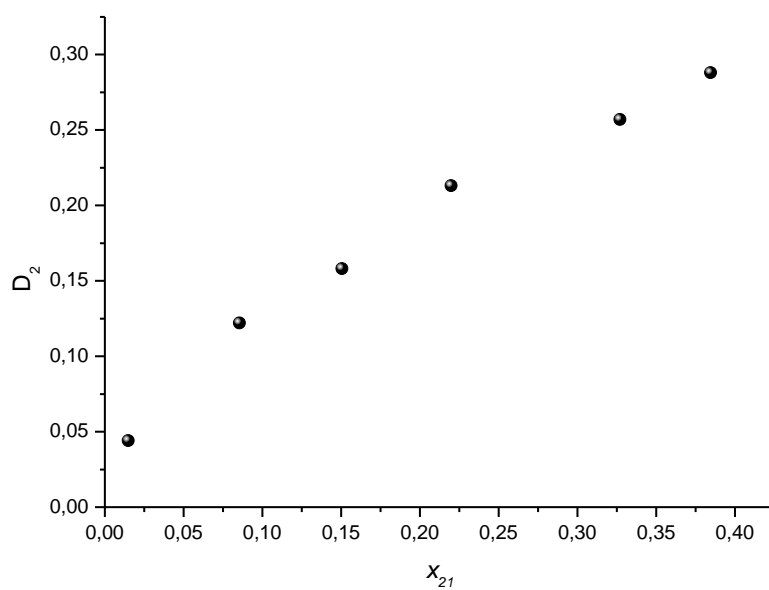
$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(x_{23} / x_{21})}{(x_{13} / x_{11})}$$

(III.4)

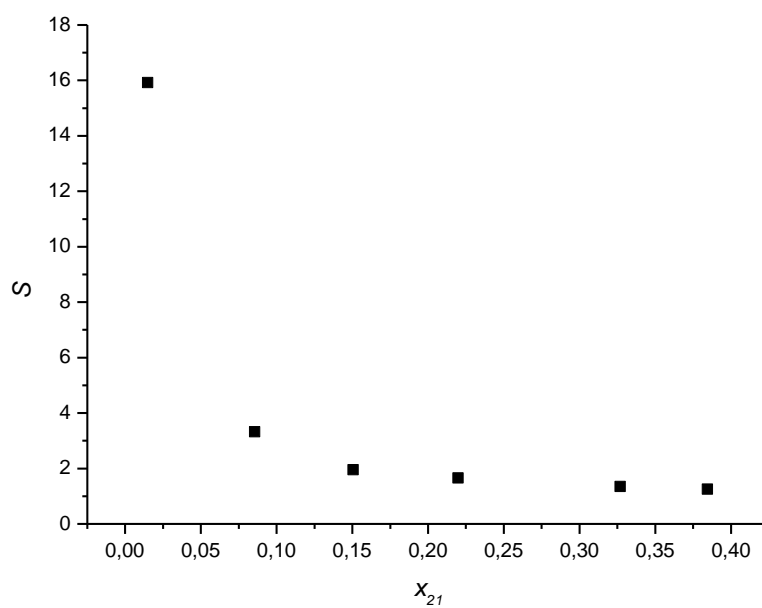
Le tableau ci-dessous donne les valeurs expérimentales du coefficient de distribution  $D_i$  et la sélectivité  $S$  du système Eau-Glycérol-1-Butanol.

$D_1$	$D_2$	$S$
0.2373	0.0149	15.9231
0.2842	0.0855	3.3235
0.2945	0.1506	1.9561
0.3635	0.2198	1.6536
0.4402	0.3270	1.3462
0.4810	0.3845	1.2511

**Tableau III.4:** Coefficient de distribution(D) et facteur de sélectivité (S) du système Eau(1) + Glycérol(2) +1-Butanol(3), à 25°C



**Figure III.4 :** coefficient de distribution du soluté (glycérol), à 25°C



**Figure III.5 :** Sélectivité du système ternaire « Eau (1) +Glycérol (2) +1-Butanol (3) », à 25°C

### Conclusion générale

L'étude de l'équilibre liquide-liquide de phases est une grande importance dans le domaine du génie chimique et surtout sur la simulation, l'optimisation et le contrôle des procédés de séparation.

Dans cette étude, des mesures expérimentales ont été effectuées dans le laboratoire de département de chimie industrielle pour comprendre le comportement de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire : Eau/Glycérol/n-Butane, à 25°C. Par conséquent cette étude est aussi une opportunité pour tester certaines de ces corrélations par rapport aux résultats expérimentaux obtenus, parmi les plus utilisées l'équation de Hand et Othmer-Tobias. Les résultats de corrélations pour le système ternaire étudié montrent clairement la bonne concordance entre les données calculées et expérimentales.

Le calcul de coefficient de distribution et le facteur de séparation montre que la séparation de glycérol est possible en utilisant le n-butane comme solvant

En perspective, l'étude de l'effet de sel sur l'équilibre liquide-liquide du ternaire Eau-glycérol-n-butanol, est indispensable parce que le n-butanol est un peu soluble dans l'eau.

# BIBLIOGRAPHIE

---

## Références bibliographiques

- [1] Guor-Shiarn shyu., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M Universty 1995.
  - [2] Jens m. Sørensen et al., Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction, Fluid Phase Equilibria, 3 ,47-82 ,1979.
  - [3] J. C. Godfrey and M. J. Slater, Eds. Liquid-Liquid Extraction Equipment. J. Wiley & Sons, Chichester 1994.
  - [4] A. Robins and R. W. Cusack. Liquid-Liquid Extraction Operations and Equipment. Perry's Chemical Engineers Handbook, McGraw Hill, New York 1997.
  - [5] A. Merzougui, « Etude Expérimentale Et Prédictive De L'équilibre Liquide-Liquide du Système Ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », Thèse De Magister Option Génie Chimique de Université Biskra 2009.
  - [6] Treybal RE. Liquid Extraction. 2nd Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1963.
  - [7] Perry RH, Green D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6th Ed. New York: Mc Graw-Hill, 1984.
  - [8] Raynie.de Extraction. Encyclopedia of Separation Science, Academic Press (a Hartcourt Science and Technology Company). vol1, P 118-128, 2000.
  - [9] Perry (J.H). Chemical engineering Handbook, Mc Graw-Hill book co, New York 1963(4<sup>th</sup> edition).
-

# BIBLIOGRAPHIE

---

- [10] Elliott, J.R, and C.T.Lira: Introductory chemical Engineering Thermodynamic, PrenticeHall, Upper Saddle River, N.J., 1999.
- [11] A. Merzougui, « Etude Expérimentale Et Prédicative De L'équilibre Liquide-Liquide du Système Ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline », Thèse De Magister Option Génie Chimique de Université Biskra 2009.
- [12] Albright, P.S.; Williams, J.W., Trans. Faraday Soc. 33,247, 1937.
- [13] J. J.Otero, J. F.Comesaña, J. M.Correa, A.Correa, Liquid-Liquid Equilibria of the System Water + 2-Propanol + 2,2,4-Trimethylpentane at 25°C, J. Chem. Eng. Data 45,898-901,2000.
- [14] J. J.Otero, J. F.Comesaña, J. M.Correa, A.Correa, Liquid-Liquid Equilibria of the System Water + Acetic Acid + 2-Hexanone at 25°C and 35°C, J. Chem. Eng. Data 46,1452-1456,2001.
- [15] D. F.Othmer, R. E.White, E.Trueger, Liquid-Liquid Extraction Data, Ind. Eng. Chem., 33,1240-1248,1941.
- [16] Stanford W. Briggs, Edward W. Comings, Effect of Temperature on Liquid-Liquid Equilibrium, Ind. Eng. Chem. 35,411-417,1943.
- [17] Letcher, T. M.;Sizwana, P. M. Liquid-liquid Equilibria for mixtures of alkanol +water + a methylsubstitutedbenzene at 25 °C. Fluid Phase Equilibria, 74, 203-217 ,1992.
- [18] Briggs, S. W.;Comings, E. W. Tie-line correlations and plait point determination. Ind. Eng. Chem, 35,411-415,1943.
-



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [19] Donald Othmer, Philip Tobias. ; Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation, *Ind. Eng. Chem.*, 34,693-696,1942.
- [20] D. B. Hand. ; Dimeric Distribution, *J. Phys. Chem.*, 34 (1930) 1961-2000.
- [21] M. Mohsen-Nia, B. Jazi, H. Amiri.; Binodal curve measurements for (water + propionic acid + dichloromethane) ternary system by cloud point method, *J. Chem. Thermodynamics* 41,859–863,2009.
- [22] S. Ismail Kırbaslar et al. (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems; *J. Chem. Thermodynamics* 39,284–290,2007.
- [23] Dilek Özmen, Détermination and corrélation of liquid–liquid équilibre for the (water + carboxylic acid + dimethylmaleate) ternary systems at  $T = 298.2\text{K}$ , *Fluid Phase Equilibria* 269, pp. 12–18,2008.
- [24] D.özmen, U.Dramur, B.Tatli,.Liquid-Liquid equilibria of propionic acid - water - solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexylacetate) ternaries at 298.15k, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 04, pp. 647 - 657, 2004.
-

**Résumé :**

Les données de l'équilibre liquide-liquide (ELL) du système ternaire (Eau + Glycérol + 1-Butanol) à 25°C est expérimentalement étudiée dans le présent travail. La fiabilité de ces données a été établie à partir des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Les coefficients de distribution et le facteur de sélectivité du solvant utilisé ont été calculés et présentés. D'après les résultats expérimentaux et calculés obtenus, nous concluons que l'extraction de glycérol de l'eau par le 1-butanol est possible.

**Mots clés :** l'équilibre liquide-liquide (ELL), distribution, l'extraction.

**Abstract:**

Liquid-liquid equilibrium (LLE) data of ternary system (Water + Glycerol + 1-Butanol) at 25°C is experimentally investigated in the present work. The reliability of this data was ascertained from Othmer-Tobias and Hand plots. The distribution coefficients and the selectivity factor of the solvent used were calculated and presented. From our experimental and calculated results, we conclude that for the extraction of glycerol from aqueous solutions with 1-butanol solvent is possible.

**Key words:** Liquid-liquid equilibrium (LLE), distribution, extraction.