

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle

Ref :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم:

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
Du diplôme de
Doctorat en sciences en chimie industrielle

**Expérimentation, simulation et optimisation
des équilibres de phases**

Présentée par :
MERZOUGUI Abdelkrim

Soutenue publiquement le /.... /

Devant le jury composé de :

Mr. OMARI Mahmoud	Pr	Président	Univ. BISKRA
Mr. HASSEINE Abdelmalek	MCA	Directeur de thèse	Univ. BISKRA
Mr. MENAI Abdelsalam -H.	Pr	Examineur	Univ. CONSTANTINE
Mr. BENCHEIKH Lehocine-M	Pr	Examineur	Univ. CONSTANTINE
Mr. KORICHI Mourad	MCA	Examineur	Univ. OUARGLA
Mr. BEN TEMAM Hachemi	MCA	Examineur	Univ. BISKRA

Remerciements

- *Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force pour mener à terme ce long et dur travail ;*

- *En premier lieu je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse Monsieur HASSEINE Abdelmalek Maître de conférence à l'Université de Biskra pour : sa disponibilité, ses conseils avisés et pour la confiance qu'il m'a accordés tout au long de ma formation. Il a guidé mes pas dans la recherche depuis l'Ingéniorat, le Magister et maintenant le Doctorat, il m'a fait profiter de son expérience et de sa rigueur, ce fut un grand plaisir de travailler avec lui. Qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude et de mon admiration pour ses qualités scientifiques, Merci encore Monsieur HASSEINE Abdelmalek.*

- *Je tiens aussi à remercier Monsieur OMARI Mahmoud professeur à l'université de Biskra pour m'avoir fait un grand honneur et plaisir en acceptant de présider le jury.*

- *Je remercie aussi Messieurs A.-H. MENIAI et BENCHEIKH LEHOCINE M professeurs à l'université de Constantine, KORICHI Mourad Maître de conférence à l'Université de Ouargla et BEN TEMAM Hachemi Maître de conférence à l'Université de Biskra, pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail ;*

- *Je ne saurais oublier toutes les autres personnes qui, plus ou moins directement, ont contribué aussi bien à la réussite de ce travail*

Résumé :

L'étude des équilibres de phases est très importante pour la conception, l'optimisation et le contrôle des opérations de transformations et séparations. L'investigation des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur ont été le sujet de beaucoup d'intérêt dans l'industrie chimique et pétrochimique ces dernières années.

L'optimisation des procédés de séparation est l'une des branches les plus importantes dans la conception des procédés, et de nombreuses recherches, à la fois pratiques et théoriques.

L'objectif de ce travail est double. Dans un premier temps il s'agit, en s'appuyant sur un travail expérimental pour déterminer des données des équilibres liquide-liquide des systèmes : {Eau(1) + Alcool(2) + Dichlorométhane, Diethyl éther(3)} et {n-Heptane(1)-Toluène, Xylène(2) +Aniline, Méthanol ou Sulfolane(3)}. Et le deuxième objectif, les résultats expérimentaux ont été analysés et exploités pour calculer de nouveaux paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL. Les valeurs optimales de ces paramètres ont été obtenues par des nouvelles méthodes d'optimisations telles que les algorithmes génétiques hybrides(HGA), *recuit simulé* hybride et la méthode d'harmonie(HSA).

Mots clés : Expérimentale, équilibre liquide-liquide, modélisation, optimisation, GA, SA, HySA, HyGA, HSA.

Abstract

The study of phase Equilibria is very important for the design, optimization and control of transformations and separations. The investigations of liquid-liquid or liquid-vapor have been the subject of much interest in the chemical and petrochemical industry in recent years.

The optimization of the separation process is one of the most important branches in process design and much research, both practical and theoretical.

The objective of this work is twofold; initially it is based on experimental work the liquid-liquid equilibrium data for the Ternary Systems: {water (1) + Alcohol (2) + Dichloromethane, Diethyl ether (3)} and {n-Heptane(1)-Toluene, Xylene(2) +Aniline, Methanol or Sulfolane(3)} have been determined. The second objective, the experimental data were being analyzed and used for the estimation of new interactions parameters of thermodynamic models such as UNIQUAC and NRTL. The optimal values of these parameters will be obtained by new optimization methods such as hybrid simulated annealing(HySA), hybrid genetic algorithms (HyGA) and harmony search algorithm (HSA).

Keywords: Experimental, liquid-liquid equilibrium, modeling, optimization, SA, GA, HySA, HyGA, HSA.

ملخص

إن دراسة توازن الأطوار مهم في عملية التصميم و تحسين و مراقبة عمليات التحويل . كما تعتبر دراسة الأطوار سائل-سائل أو سائل-غاز ذات اهمية كبيرة في مجال الصناعة الكيميائية و البيتروكيميائية في السنوات الأخيرة.

كما تعتبر دراسة تحسين طرق الفصل واحدة من أهم مجالات البحث العلمي في عملية تصميم طرق الفصل من الناحية التطبيقية و النظرية.

الهدف من هذا العمل مزدوج: أولاً نقوم بعمل تجريبي من أجل استنتاج بيانات تجريبية جديدة لتوازن الأنظمة الثلاثية(ماء+غول+ثنائي كلورو ميثان أو ثنائي ايثيل الايثير) و (الهبتان+ التوليان أو اكزيلان + الأنيلين أو الميثانول أو السيلفولان).

و الهدف الثاني من هذه الدراسة هو تحليل و استخدام النتائج التجريبية لتوازن سائل-سائل المحصل عليها لتقدير عناصر التداخل للنماذج الترموديناميكية(NRTL et UNIAUQC) من خلال استخدام طرق التحسين لحساب توازن الأطوار هذه الطرق منها المحددة مثل (طريقة NELDER-MEAD) و الطرق العشوائية مثل(طريقة محاكاة الصلب، الخوارزميات الجينية و أو طريقة البحث عن التناغم) و الطرق الهجينة.

الكلمات المفتاحية: تجريبي، توازن سائل-سائل، التحسين، محاكاة الصلب، الخوارزميات الجينية، البحث عن التناغم، الطرق الهجينة

SOMMAIRE

NOMENCLATURE	i
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES PUBLICATIONS	ix
LISTE DES CITATIONS BIBLIOGRAPHIQUES PAR LES AUTRES	x
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.	Introduction.....	3
I.2.	Calcul et optimisation des équilibres de phases liquides.....	3
I.3.	Modélisation des équilibres entre les phases liquides.....	6
I.3.1.	Modèles Thermodynamiques Pour les systèmes non électrolytes.....	6
I.3.1.1.	Le Modèle de Wilson	8
I.3.1.2.	Le Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)	8
I.3.1.3.	Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)	8
I.3.1.4.	Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)	9
I.3.2.	Modèles Thermodynamiques Pour les Systèmes électrolytes.....	10
I.3.2.1.	Modèles Basés Sur NRTL.....	11
I.3.2.2.	Modèles Basés Sur NRF.....	12
I.3.2.3.	Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson.....	12
I.3.2.4.	Modèles Basés Sur UNIQUAC.....	13
I.3.2.5.	Modèles Basés Sur UNIFAC.....	14
I.4.	Références citées dans le chapitre I.....	14

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

II.1.	Introduction.....	19
II.2.	Concepts et définitions thermodynamiques.....	19
II.2.1.	Enthalpie libre - potentiel chimique.....	19
II.2.2.	Activité chimique des systèmes non électrolytes.....	22
II.2.3.	Activité chimique des électrolytes.....	23
II.2.4.	La séparation de phases.....	24
II.2.5.	Condition d'équilibre liquide-liquide.....	26
II.3.	Modélisation des équilibres de phases par le modèle NRTL et UNIQUAC.....	28
II.3.1.	Forme générale du modèle NRTL pour les solutions non électrolytiques.....	29
II.3.2.	Forme générale du modèle UNIQUAC pour les solutions non électrolytiques.....	32
II.3.3.	Choix du modèle.....	34
II.3.4.	paramètres structuraux du modèle UNIQUAC ou NRTL.....	34
II.3.4.1.	Détermination des paramètres structuraux.....	34
II.4.	Estimation des paramètres d'interaction binaire du NRTL et UNIQUAC.....	35
II.5.	Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires.....	36
II.6.	Références citées dans le chapitre II.....	36

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.1.	Introduction.....	39
III.2.	Détermination des données d'équilibre.....	39
III.2.1.	Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires de type : Eau(1) + Alcool(2) + solvant(3)	39
III.2.1.1.	Matérielles, Produits et Technique expérimentale	39
III.2.2.	Etude des équilibres liquide-liquide du système ternaire n-heptane(1) +Toluène, Xylène(2) + Aniline, Méthanol, Sulfolane (3)	45

III.2.2.1.	Processus Expérimental.....	45
III.2.2.1.1.	Extrapolation des Résultats.....	49
III.3.	Références citées dans le chapitre III.....	56

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.1.	Introduction.....	58
IV.2.	Les problèmes d'optimisation.....	58
IV.3.	Les éléments d'optimisation.....	59
IV.4.	Caractéristiques.....	60
IV.4.1.	Sensibilité et robustesse d'une méthode d'optimisation.....	60
IV.4.2.	Opérateurs de recherche fondamentaux.....	60
IV.4.3.	Mode de recherche de l'optimum.....	61
IV.4.4.	Ordre d'une méthode de résolution.....	61
IV.5.	Classification des méthodes d'optimisation.....	64
IV.5.1.	Les méthodes déterministes.....	64
IV.5.1.1.	Les méthodes de recherche utilisant les dérivées.....	64
IV.5.1.2.	Les méthodes indirectes basées sur les dérivés.....	64
IV.5.1.3.	Les méthodes directes basées sur les dérivées du critère.....	65
IV.5.1.4.	Les méthodes de recherche directe.....	66
IV.5.2.	Les méthodes stochastiques.....	67
IV.5.2.1.	Les méthodes de recherche stochastique dirigée.....	67
IV.5.2.2.	Les méthodes inspirées sur des comportements biologiques.....	68
IV.5.2.3.	Les méthodes du type clustering.....	68
IV.5.2.4.	Les méthodes inspirées des principes physiques.....	69
IV.5.3.	Les méthodes Heuristiques.....	69
IV.5.4.	Méthodes hybrides.....	69
IV.6.	Méthodologie de travail.....	70
IV.6.1.	Méthode de Nelder & Mead.....	70
IV.6.2.	Les Algorithmes Génétiques.....	72
IV.6.2.1.	Principe.....	73
IV.6.2.1.1.	Les sélections.....	73
IV.6.2.1.2.	Les Croisements ou recombinaison.....	74
IV.6.2.1.2.	Les mutations.....	74
IV.6.2.1.3.	Codage.....	74
IV.6.3.	Le recuit simulé (Simulated Annealing, SA).....	75
IV.6.3.1.	Algorithme.....	76
IV.6.3.1.1.	L'algorithme de Metropolis.....	76
IV.6.3.2.	Etat initial de l'algorithme.....	77
IV.6.3.3.	Variation de la température.....	77
IV.6.3.4.	Amélioration.....	78
IV.6.4.	Algorithme de recherche d'harmonie (search harmony Algorithm, HSA).....	78
IV.6.4.1.	Les Étapes de l'Algorithme Harmony Search.....	79
IV.6.4.1.1.	Initialisation des paramètres du problème d'algorithme.....	79
IV.6.4.1.2.	Initialisation de la mémoire d'harmonie.....	80
IV.6.4.1.3.	Improvisation d'une nouvelle harmonie.....	80
IV.6.4.1.4.	Mise à jour de mémoire d'harmonie.....	81
IV.6.4.1.5.	Vérification de critère d'arrêt.....	81
IV.7.	Application de la méthode d'optimisation.....	81
IV.7.1.	NELDER-MEAD-SIMPLEX.....	82
IV.7.2.	la méthode de recuit simulé (SA).....	83
IV.7.3.	les algorithmes génétiques (GA).....	85
IV.7.4.	La méthode d'harmonie (HSA).....	87
IV.7.5.	Les méthodes hybrides.....	88
IV.8.	Références citées dans le chapitre IV.....	90

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.1	Introduction.....	94
V.2.	Résultats expérimentaux.....	94
V.2. 1.	Les données d'équilibre liquide-liquide.....	94
V.2.1.1.	Système n-heptane + toluène, xylène+aniline, méthanol ou sulfolane.....	94
V.2.2.	Fiabilité des données d'équilibre liquide-liquide.....	100
V.2.3.	Paramètres a suivi l'équilibre liquide-liquide.....	105
V.2.3.1.	Le coefficient de distribution ou de partage.....	105
V.2.3.2.	Facteur de Sélectivité(S)	405
V.3.	Résultats théorique.....	110
V.3.1.	Analyse de la sensibilité.....	110
V.3.1.1.	Simplex- Nelder–Mead.....	110
V.3.1.2.	Algorithmes génétiques.....	113
V.3.1.3.	La méthode de recuit simulé (Simulated Annealing, SA)	118
V.3.1.4.	La méthode d'harmonie.....	120
V.3.1.5.	les méthodes Hybrides.....	122
V.3.2.	Calcul des paramètres d'interaction pour le modèle NRTL et UNIQUAC et prédiction des données d'équilibre.....	123
V.3.3.	Comparaison entre les différents algorithmes.....	129
V.4.	Références citées dans le chapitre V.....	133
		136
	CONCLUSION	
	ANNEXE	137
	PUBLICATIONS REALISEES AU COURS DE LA THESE	146

	NOMENCLATURE
A, A'	Paramètre d'interaction binaire
A _k	Surface de Van der Waals du groupement k
a _i	Activité du composé i
G	Enthalpie libre de Gibbs
G _{ij}	Paramètre d'énergie
F	Fonction objective
g^{ex}	L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel
U	énergie totale du système
H	Enthalpie molaire du système
S	entropie du système
T	température du système
V	volume du système
n	Nombre de mole
R	constante des gaz parfaits
N _c	nombre de constituants
x	Fraction molaire
c	concentration molaire
m	concentration molale
N _c	Nombre de constituant
N _b	Nombre de binodale ou conodale
N _p	Nombre de phase
p _m	Probabilité de mutation
p _c	Probabilité de croisement
l_i	paramètre relatif au constituant i
r_i	Paramètre volumique du modèle UNIQUAC pour le composé i

q_i	Paramètre surfacique du modèle UNIQUAC pour le composé i
Q_k	Paramètre surfacique pour le groupement k
R_k	Paramètre volumique pour le groupement k
V_k	Volume de Van der Waals du groupement k
z	Nombre de coordination
W	est le facteur de poids
	Lettres grecques
α_{ij}	Paramètre du modèle NRTL
v_k^i	Nombre de groupement fonctionnel de type k dans la molécule i
ϕ	coefficient de fugacité
γ	coefficient d'activité
μ	potentiel chimique
ϕ_i	Fraction volumique du composé i
θ_i	Fraction surfacique moléculaire du composé i
	Abréviations
<i>NRTL</i>	Non-Random, Two-Liquids
UNIQUAC	Universal quasi chemical model
cal	Calcul
Exp	Expérimentale
G_{Max}	Génération maximale
RMSD	Root Mean Square Deviation
GA, AG	Algorithme génétique (genetic algorithm)
NMS, SNM	Nelder-Mead-Simplex
RS, SA	Recuit simulé (simulated annealing)
HSA	La méthode d'harmonie (Harmony search algorithm)

LISTE DES FIGURES

Figure II.1	Représentation de G^m pour un mélange idéal.	25
Figure II.2	Représentation de G^m pour un mélange non idéal	26
Figure II.3	Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants	29
Figure III.1	Courbes d'étalonnage pour le système Eau/méthanol/dichlorométhane à 293.15K	42
Figure III.2	Courbes d'étalonnage pour le système Eau / méthanol/dichlorométhane à 293.15K	43
Figure III.3	Courbes d'étalonnage pour le système Eau/1-propanol/dichlorométhane à 293.15K	43
Figure III.4	Courbes d'étalonnage pour le système Eau/méthanol/diethyl éther à 293.15K	44
Figure III.5	Courbes d'étalonnage pour le système Eau/éthanol/diethyl éther à 293.15K	44
Figure III.6	Courbes d'étalonnage pour le système Eau/1-propanol/diethyl éther à 293.15K	45
Figure III.4	Courbe d'étalonnage pour le système toluène(X_A)/n-heptane(X_B) à 298.15K.	47
Figure IV-1	Eléments indispensable d'optimisation	59
Figure IV.2	Modèle de la boîte noire	60
Figure IV.3	Classement des méthodes numériques appliquées aux problèmes d'optimisation.	63
Figure IV.4	Analogie entre l'improvisation en musique et la technique d'optimisation	79
Figure IV.5	Structure générale de la matrice HM	80
Figure IV.6	Organigramme de la méthode Simplex.	82
Figure IV.7	Organigramme de la méthode de recuit simulé	84
Figure IV.8	Organigramme des algorithmes génétiques	86
Figure IV.9	Organigramme de la méthode d'harmonie	87
Figure IV.10	Organigramme des méthodes hybrides (génétique algorithme hybride).	89
Figure V.1	Les données d'équilibres (conodales et courbe de miscibilité) du système n-heptane-xylène-Méthanol à 298.15 K	95
Figure V.2	Les données d'équilibres (Tie line) du système n-heptane-xylène-Méthanol à 298.15 K	95
Figure V.3	. Les données d'équilibres (Tie line) du système n-heptane-xylène-sulfolane à 298.15 K	96
Figure V.4	Les données d'équilibres (Tie line) du système n-heptane-toluène-Méthanol à 298.15K	96
Figure V.5	Les données d'équilibres (Tie line) du système n-heptane-toluène-sulfolane à 298.15 K	97

Figure V.6	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et Tie line) du système Eau-Méthanol-Dichlorométhane à 293.15 K	97
Figure V.7	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et Tie line) du système Eau-éthanol-Dichlorométhane à 293.15 K	98
Figure V.8	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-propanol-Dichlorométhane à 293.15 K	98
Figure V.9	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-méthanol- diethyl éther à 293.15 K	99
Figure V.10	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-éthanol- diethyl éther à 293.15 K	99
Figure V.11	Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-propanol - diethyl éther à 293.15 K	100
Figure V.12	Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire : n-heptane-xylène-solvant.	101
Figure V.13	Corrélation de Hand pour le système ternaire : n-heptane-xylène- solvant	101
Figure V.14	Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire: n-heptane-toluène- solvant	102
Figure V.15	Corrélation de Hand pour le système ternaire : n-heptane-toluène- solvant	102
Figure V.16	Corrélation de Hand pour le système ternaire: Eau-Alcool-Dichloromethane	103
Figure V.17	Corrélation de Hand pour le système ternaire: Eau-Alcool- diethyl éther	103
Figure V.18	Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire: Eau-Alcool-Dichloromethane	104
Figure V.19	Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire: Eau-Alcool-diethyl éther	104
Figure V.20	Sélectivité du système ternaire {Eau (1) +méthanol (2) + solvant (3)} à 293.15 K	107
Figure V.21	Sélectivité du système ternaire {Eau (1) +éthanol (2) + solvant (3)} à 293.15 K	108
Figure V.22	Sélectivité du système ternaire {Eau(1) +1-propanol(2) + solvant(3)} à 293.15 K	108
Figure V.23	Sélectivité du système ternaire {n-heptane(1) +toluène(2)+solvant(3)} à 298.15K.	109
Figure V.24	Sélectivité du système ternaire {n-heptane(1)+xylène(2)+solvant(3)} à 298.15K	109
Figure V.25	l'effet des coefficients de simplex sur la convergence de l'algorithme, (a): <i>Reflection sensitivity</i> , (b): <i>Expansion sensitivity</i> , (c): <i>Contraction sensitivity</i> , (d): <i>Simplex size sensitivity</i>	111
Figure V.26	L'effet de la taille de population sur la fonction objective(NRTL)	116

Figure V.27	L'effet de la taille de population sur la fonction objective(UNIQUAC)	116
Figure V.28	l'effet de génération sur la fonction objective (gatool-NRTL)	117
Figure V.29	l'effet de génération sur la fonction objective (Hook version-NRTL)	117
Figure V.30	La convergence de la méthode recuit simulé-Rapide pour l'NRTL et le système ternaire : n-heptane + toluène + aniline	119
Figure V.31	La convergence de la méthode recuit simulé-Boltzmann, pour l'NRTL et le système ternaire n-heptane + toluène + aniline	120
Figure V.32	L'Effet de la valeur de MHS sur la convergence de l'algorithme d'harmonie, dans le cas ou, le modèle : NRTL et le système : Eau + méthanol + isopropyl éther à 25°C.	121
Figure V.33	L'effet de la valeur de HMCR sur la convergence de l'algorithme d'harmonie, dans le cas ou, le modèle NRTL et le système: Eau+méthanol+isopropyl éther à 25°C.	121
Figure V.34	L'effet de la valeur de PAR sur la convergence de l'algorithme d'harmonie, dans le cas de (NRTL et Eau + méthanol + isopropyl éther à 25°C.)	122
Figure V.35	Résultats de corrélation pour le système ternaire: Eau-méthanol-dichlorométhane obtenu avec la méthode de NMS et le modèle NRTL.	124
Figure V.36	Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-méthanol-dichlorométhane obtenu avec la méthode de recuit simulé et le modèle NRTL.	124
Figure V.37	Résultats de corrélation pour le système ternaire: Eau-méthanol-dichlorométhane obtenu avec les algorithmes génétiques et le modèle UNIQUAC	125
Figure V.38	Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-méthanol-dichlorométhane obtenu avec la méthode d'harmonie et le modèle NRTL.	125
Figure V.39	Résultats de corrélation pour le système ternaire: Eau-méthanol-dichlorométhane obtenu avec SA-NMS et le modèle NRTL.	126
Figure V.40	Résultats de corrélation pour le système ternaire: Eau-méthanol-dichlorométhane obtenu avec la méthode de GA-NMS et le modèle UNIQUAC.	126
Figure V.41	Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (NRTL).	130
Figure V.42	Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (UNIQUAC).	130
Figure V.43	Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (NRTL)	131
Figure V.44	Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (UNIQUAC).	131
Figure V.45	Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations (NRTL).	132
Figure V.46	Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations (UNIQUAC).	133

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1	Décomposition UNIQUAC de n-heptane, Toluène et aniline.	35
Tableau II.2	Paramètres structuraux de n-heptane, Toluène et aniline.	35
Tableau III.1	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	40
Tableau III.2	Miscibilité des différents constituants dans l'eau	41
Tableau III.3	Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés	46
Tableau III.4	détermination du point critique	55
Tableau V.1	coefficient des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Othmer-Tobie.	104
Tableau V.2	coefficient des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Othmer-Tobie	105
Tableau V.3	Coefficient de distribution et facteur de sélectivité (S) du système Eau(1)+ Alcool(2)+ solvant (3) à 293K	106
Tableau V.4	L'effet des paramètres de NMS sur les valeurs de RMSD	112
Tableau V.5	L'effet de méthode et probabilité de sélection sur la valeur de RMSD, pour le système, Eau (1)-méthanol (2)-dichlorométhane (3).	114
Tableau V.6	l'effet de la probabilité de croisement sur la valeur de RMSD pour le système, Eau(1)-méthanol (2)-dichlorométhane (3).	114
Tableau V.7	l'effet de la probabilité de mutation sur la valeur de RMSD pour le système, Eau(1)-méthanol (2)-dichlorométhane (3).	115
Tableau V.8	L'effet de différents paramètres de la méthode de recuit simulé sur la valeur de RMSD pour le système ternaire: n-heptane+toluène+aniline	119
Tableau V.9	les valeurs de RMSD obtenus par les différentes méthodes d'optimisation, pour le système Eau-méthanol-dichlorométhane	127
Tableau V.10	Paramètres d'interaction de l'UNIQUAC pour les systèmes (Eau+alcool+solvent) obtenus par GA-NMS.	127
Tableau V.11	Paramètres d'interaction de l'NRTL pour les systèmes (Eau + alcool + solvant) obtenus par GA-NMS	128
Tableau V.12	Paramètres d'interaction de l'UNIQUAC pour les systèmes(n-heptane + toluène, xylene +aniline, méthanol, sulfolane) à 293.15K obtenu par GA-NMS.	128
Tableau V.13	Paramètres d'interaction de l'NRTL pour les systèmes (n-heptane + toluène, xylene+aniline, méthanol, sulfolane) à 293.15K obtenu par GA-NMS	129

LISTE DES PUBLICATIONS

Cette thèse est basée sur les travaux publiés suivants :

1- A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi; *Liquid-liquid Equilibria of {n-heptane + toluene +Aniline} ternary system: experimental data and correlation*, Fluid Phase Equilibria 308(2011) 142–147.

2- Merzougui.A, Hasseine.A, Kabouche.A, Korichi. M; « *LLE for the Extraction of Alcohol from Aqueous Solutions with diethyl ether and Dichloromethane at 293.15 K, Parameter Estimation Using a Hybrid Genetic Based Approach*», Fluid Phase Equilibria 309 (2011) 161–167.

3- D.Laiadi, A. Hasseine, A. Merzougui, « *Homotopy Method to Predict Liquid-Liquid Equilibria For Ternary Mixtures Of (Water + Carboxylic Acid+ Organic Solvent)* », Fluid Phase Equilibria 313 (2012) 114– 120.

4- A.Merzougui, A. Hasseine, D.Laiadi; «*Application of the Harmony Search Algorithm to Calculate the Interaction Parameters in liquid–liquid phase equilibrium modeling*», Fluid Phase Equilibria 310 (2012) 161–167.

5-Merzougui.A, Hasseine.A, D.Laiadi, « *Modeling and optimization of Phase Equilibria*»; the 5th Maghrebien Congress on Process Engineering; Alger-Algeria, 2013

6-Merzougui.A, Hasseine.A, D.Laiadi, M.Korichi «*liquid-liquid Equilibria of multi-component Systems: Experimental, Simulation and Optimization*»; Process and Environmental International conference; Ouargla-Algeria April 2011.

7-D. Laiadi, Hasseine A, Merzougui A, M.Korichi «*Estimation Des Paramètres Interactions Par Méthode Inverse Pour L'extraction Liquide-Liquide Avec Réaction Chimique*»; Colloque International Procédés et Environnement ; Ouargla, Avril 2011.

8-Merzougui A, Hasseine A, Binous H, *liquid-liquid Equilibria of {n-Heptane+Toluene+Aniline},Ternary system.* Le 8^{eme} congrès de génie des procédés, Montréal-Canada 2009;

9-Merzougui.A, Hasseine.A, Boumehraz.M. *Experimental and prediction study of liquid-liquid equilibrium of (n-Heptane+Toluene+Aniline) system and estimation of interaction parameter using genetic algorithm*, JCH4, Military Polytechnic School, Alger-Algeria, March 2009.

LISTE DES CITATIONS
BIBLIOGRAPHIQUES PAR LES AUTRES

1. **Ismail Tosun**, Chapter 8 - *Excess Mixture Properties and Activity Coefficients*, The Thermodynamics of Phase and Reaction Equilibria, 2013, Pages 271-349.
2. **Javad Saien, Maryam Mozafarvandi, Shabnam Daliri, Mahdi Norouzi** , *(Liquid + liquid) equilibria for the ternary (water + acetic acid + toluene) system at different temperatures: Experimental data and correlation*, J. Chem. Thermodynamics 57 (2013) 76–81.
3. **Javad Saien, Mahdi Norouzi, Hussein Dehghani**. , *The choice of solvent and liquid–liquid equilibrium for ternary water + 2-methylaziridine + chloroform system: Experimental data and modeling*, Fluid Phase Equilibria, Volume 338, 25 January 2013, Pages 224-231
4. **Hossein Ghanadzadeh, Sara Asgharzadeh, Nastran Dastmoozeh, Sina Shekarsaraee**. *Tie-line data for aqueous mixtures of butyric acid with isobutyl acetate at various temperatures*, Korean Journal of Chemical Engineering, DOI 10.1007/s11814-012-0067-3; (2012).
5. **A. Bonilla-Petriciolet**., *on the capabilities and limitations of harmony search for parameter estimation in vapor–liquid equilibrium modeling*, Fluid Phase Equilibria, Volume 332, 25 October 2012, Pages 7-20.
6. **H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, M. Moein, S. Shekarsaraee, Y. Jamshidi**., *Binodal curves and tie line data of the water–propionic acid–iso-butyl acetate at $T = (298.2, 308.2, 318.2, \text{ and } 328.2)$ K*, Thermochimica Acta, Volume 540, 20 July 2012, Pages 116–122.
7. **A. Kabouche, A. Boultif, A. Abidi, N. Gherraf**, *Interaction parameter estimation in liquid–liquid phase equilibrium modeling using stochastic and hybrid algorithms*, Fluid Phase Equilibria, Volume 336, 25 December 2012, Pages 113-121

INTRODUCTION

Introduction 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 (Distillation, Extraction par solvant, absorption,...) [1,2].

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, ...ect, 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 [3,4]. Par conséquent de par cette importance de l'extraction liquide-liquide, des programmes de recherche sont constamment élaborés, touchant les aspects : expérimental, simulation, optimisation et contrôle de ce procédé.

L'objectif de la thèse est double. Dans un premier temps il s'agit, en s'appuyant sur un travail expérimental au laboratoire, de déterminer des données des équilibres liquide- liquide des systèmes : Eau/Méthanol/Dichlorométhane, Eau/Ethanol/Dichlorométhane, Eau/1-Propanol/Dichlorométhane, Eau/Méthanol/ Diethyl éther, Eau/Ethanol/ Diethyl éther, Eau/1-Propanol/ Diethyl éther, n-Heptane/Toluène/Aniline, n-Heptane/Toluène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Sulfolane. Et le deuxième objectif, les résultats expérimentaux seront analysés et utilisés pour la détermination des nouveaux paramètres d'interactions des modèles thermodynamiques tels que : UNIQUAC, NRTL. Les valeurs optimales de ces paramètres seront obtenues par le biais de méthodes d'optimisations déterministes, stochastiques et hybrides, ces méthodes sont couplé avec une méthode itérative de type Newton Raphson.

Le travail présenté dans cette thèse comporte donc deux aspects : expérimental et théorique. Ce travail présenté dans cette thèse sera organisé de la manière suivante :

Après cette introduction générale qui donne déjà 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-liquide ainsi que les modèles thermodynamiques les plus utilisés, est présentée dans le chapitre I.

INTRODUCTION GENERALE

Le chapitre II, présente une représentation théorique concernant les équilibres de phase thermodynamiques liquide-liquide utilisés dans ce travail avant d'introduire la modélisation des solutions par le biais du modèle NRTL et UNIQUAC. Le troisième chapitre mentionne les détails expérimentaux pour la détermination des données d'équilibre pour différents systèmes étudiés. Le chapitre IV, présente en détail les méthodes numériques d'optimisation utilisées dans le but d'optimiser les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC.

Le cinquième et dernier chapitre présente tous les résultats expérimentaux et ceux relatifs à la modélisation de l'équilibre liquide-liquide, ainsi que leur discussion.

Finalement le travail est terminé par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus importants de cette étude.

Références citées dans l'introduction

- [1] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M University (1995).
- [2] Jens m. Sørensen et al., Liquid-liquid equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction, Fluid Phase Equilibria, 3 ,(1979), 47-82.
- [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).

CHAPITRE I
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, une revue bibliographique sur les équilibres de phases liquides ainsi que la caractérisation mathématique de ce phénomène est rapportée. À travers cette revue, le calcul et l'optimisation des équilibres entre les phases sont cités tout en insistant sur les idées fondamentales qui ont été à la base de leur développement ainsi les différents travaux concernant ces phénomènes sont aussi décrits.

I.2. Prédiction et optimisation des équilibres de phases liquides :

La connaissance et la maîtrise du calcul des équilibres de phases sont primordiales pour la simulation, l'optimisation et le contrôle des procédés chimiques qui mettent en jeu un contact entre deux ou plusieurs phases [1-3]. Avant l'atteinte de l'état d'équilibre, un transfert de matière a eu lieu entre les phases en contact, jusqu'à ce qu'il y'ait égalité des potentiels chimiques des espèces présentes dans la solution [4]. Donc l'état d'équilibre est caractérisé par une pression, température et composition uniformes dans chaque phase du système. Ces compositions sont appelées les données de l'équilibre liquide-liquide, l'étude des équilibres de phases des systèmes binaires, ternaires ou quaternaires sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles, et la détermination de leurs propriétés thermodynamiques est souvent nécessaire pour le dimensionnement, l'optimisation et le contrôle de procédé [5,6]. Du fait de forts écarts à l'idéalité dans ces systèmes, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques (NRTL, UNIQUAC, UNIFAC,...) précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques.

Heureusement, les modèles thermodynamiques contiennent un certain nombre de paramètres qui caractérisent chaque couple de substances présentes dans le mélange à étudier. Ceux-ci doivent être estimés par la procédure d'identification paramétrique.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

D'un point de vue général, l'estimation des paramètres d'interaction binaires des modèles NRTL et UNIQUAC se fait par des méthodes d'optimisation, en minimisant à chaque itération une fonction objective adoptée aux problèmes des équilibres de phases.

Dans la littérature, un grand nombre de travaux se rapportant à l'optimisation des équilibres de phases pour la minimisation de la fonction objectif qui est un problème d'optimisation non linéaire, pour lequel diverses méthodes ont été appliquées avec succès dans le cadre de la modélisation des équilibres de phases et d'estimation des paramètres d'interaction. [7-26].

La procédure d'estimation des paramètres d'interaction est principalement traités par l'utilisation des méthodes déterministes tels que : de la méthode de *Nelder & Mead*, la méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, la méthode d'optimisation linéaire de contraintes successives, la méthode d'Analyse des intervalles, la méthode de *Newton* et quasi-Newton. Ces dernières années, les méthodes les plus marquantes dans ce problème sont les méthodes stochastiques tels que : la méthode de recuit simulé (simulated Annealing, SA), les algorithmes génétiques (genetic Algorithm, GA), la méthode de recherche avec tabous (RT), la méthode d'évolution différentielle (ED), la méthode aléatoire à effet Tunnel (AET) et l'optimisation par essais particuliers (PSO).

En particulier, R.K. *Sahoo et al* [7] ont utilisé les algorithmes génétique pour estimé les paramètres d'interaction binaires du modèle NRTL pour des mélanges ternaires et quaternaires, et ils ont déterminé les valeurs des paramètres des différents opérateurs de fonctionnement des algorithmes génétiques. Zhu et Xu [26] ont appliqué la méthode de recuit simulé dans le problème des équilibres et la stabilité de phases, Srinivas et Rangaiah [9,19] ont étudié deux méthodes : l'évolution différentielle (ED) et la méthode de recherche avec tabous (RT) dans les équilibres des mélanges non réactifs, et ont proposé deux versions de (ED), afin d'améliorer les performances de l'algorithme d'optimisation. Srinivas et Rangaiah [18], ont évalué la performance de la méthode de recherche avec tabous (RT) sur un certain nombre de problèmes tels que : les équilibres vapeur-liquide, liquide-liquide et liquide-vapeur-liquide.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette méthode a permis de localiser l'optimum global pour la plupart des exemples testés par ces chercheurs, mais sa fiabilité est faible pour les problèmes ayant un minimum local comparable à la valeur minimale globale.

Dans une étude récente, Bonilla-Petriciolet et Segovia-Hernández [12] ont testé différentes versions de la méthode PSO pour calculer l'équilibre de phases liquide-liquide des systèmes réactifs et non réactifs, leurs résultats montrent que la méthode classique PSO est une méthode fiable avec de bonnes performances.

Jarbas FERRARI [22] a appliqué les méthodes PSO et SA pour le calcul des équilibres de phases liquide-liquide. Il a démontré que les deux algorithmes SA et PSO sont capables d'estimer les paramètres d'interaction binaires des modèles décrivant le comportement de l'équilibre liquide-liquide des systèmes binaires et multi-composants.

Saber et Shaw [23] ont calculé l'équilibre de phases liquide-liquide en utilisant la méthode des Rectangles diviseurs (DIRECT), cette approche est robuste et rapide pour le problème des équilibres de phases.

Teh et Rangaiah [20,21] ont fait une comparaison entre les algorithmes génétiques (GA) et la méthode de recherche avec tabous (RT) avec plusieurs algorithmes déterministes telles que la Méthode des substitutions successives, la méthode de Nelson's, méthode d'optimisation linéaire de contraintes successives, la méthode d'Analyse des intervalles et la méthode de Newton et quasi-Newton pour le calcul des équilibres de phases liquide-liquide. Leur comparaison montre que les deux méthodes stochastiques peuvent être plus efficaces que les algorithmes déterministes.

Tous ces travaux ont en commun une utilisation limitée à une seule méthode d'optimisation (déterministe ou stochastique) pour déterminer les paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques. L'approche examinée dans ce travail consiste à combiner les méthodes stochastiques et les méthodes déterministes, afin d'augmenter la précision ou la portée des conditions optimales recherchées. La performance de ces méthodes hybrides est comparée et discutée sur la base de la fiabilité, leur comparaison montre que les méthodes hybrides peuvent être plus efficaces que les autres algorithmes.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3. Modélisation des équilibres entre les phases liquides :

Dans l'extraction liquide-liquide, on est souvent en face à un problème d'équilibre entre les deux phases, la modélisation de tels systèmes est un travail indispensable car elle nous permet d'avoir une représentation continue des données à l'équilibre et de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. De plus, la modélisation nous permet de réduire le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels. Cependant, pour arriver à obtenir un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique, rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des systèmes en question, selon les conditions et la complexité de ces systèmes. Dans ce cas, l'utilisation des modèles thermodynamiques est presque inévitable.

I.3.1. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES NON ELECTROLYTES :

Pour les systèmes non électrolytes, les modèles thermodynamiques les plus utilisés sont : le modèle de Wilson, le modèle UNIQUAC, le modèle NRTL et le modèle UNIFAC,....

Wilson [27] dans son modèle tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Ces fractions sont liées aux ségrégations locales de molécules provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables a été appliquée par Orye [28] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité de s'adapter aux systèmes fortement non-idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Cependant comme indiqué par Scatchard [29], l'adaptation de l'équation proposée aux mélanges partiellement miscibles requiert l'introduction d'un paramètre supplémentaire.

Le modèle NRTL (The **N**on **R**andom **T**wo **L**iquid Equation) proposé par Renon [30,31] assimile un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des constituants. Il tient compte du fait que les plus proches voisins du centre d'attraction se répartissent d'une façon non aléatoire. En fonction des interactions moléculaires, on introduit des fractions molaires locales. Le modèle NRTL donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Abrams et Prausnitz [32] ont dérivé à partir de la mécanique statistique, une nouvelle expression pour l'énergie libre d'excès pour les mélanges de molécules qui diffèrent largement dans la taille et la forme. Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) proposé par Prausnitz considère le système comme étant un ensemble de molécules et comme dans les modèles de Wilson et NRTL, des concentrations locales sont employées. Le modèle UNIQUAC se compose de deux termes: un terme combinatoire qui prend en considération la différence de la taille et de la forme des molécules, et un deuxième terme résiduel qui tient en compte des interactions entre molécules. Abrams et Prausnitz ont constaté que pour les systèmes liquide-vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle et avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et multi constituants de non-électrolytes tel que : les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, ...etc. Le modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) proposé par Fredenslund [33] est une extension de la théorie UNIQUAC des mélanges liquides.

L'idée fondamentale du développement de cette théorie est que tandis qu'il y a des milliers de constituants chimiques d'intérêt fondamental pour la technologie chimique, le nombre des groupes fonctionnels qui constituent ces composés est beaucoup plus petit. Par conséquent, si on suppose que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions apportées par les groupes fonctionnels de la molécule, on obtient une technique possible pour corrélérer les propriétés d'un très grand nombre de fluides en termes d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des différents groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multiconstituants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau, les hydrocarbures, les alcools, les chlorides, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275°K à 400°K.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.1.1. Modèle de Wilson

Ce modèle développé en 1964 par GM. Wilson, est un modèle semi-théorique qui s'applique correctement aux mélanges s'écartant beaucoup de l'idéalité [27]. Il tient compte des effets de différence des tailles moléculaires et des forces intermoléculaires. Des fractions de volume locales de solution sont utilisées. Elles sont liées aux ségrégations locales de molécules, provoquées par les différentes énergies d'interaction entre les paires de molécules. L'équation de Wilson utilisant seulement deux paramètres ajustables par système binaire a été appliquée par Orye [28] pour une grande variété de mélanges liquides et a prouvé sa capacité à s'adapter aux systèmes fortement non idéaux. Elle permet une représentation relativement simple des équilibres liquide-vapeur isobares. Mais l'adaptation de l'équation de Wilson aux mélanges des liquides partiellement miscibles requiert l'introduction d'un troisième paramètre comme indiqué par Scatchard [29].

Prausnitz et *al.*, [34] indiquèrent que ces méthodes permettent de calculer les paramètres ajustables d'après les données expérimentales.

I.3.1.2. Modèle NRTL (Non Random Two Liquids)

Le modèle NRTL proposé par Renon [30,31] est également fondé sur le concept de composition locale [35], mais présente l'avantage sur le modèle de Wilson de pouvoir représenter des équilibres liquide-liquide. Par contre, il nécessite trois paramètres par système binaire. L'idée fondamentale sur laquelle est basée cette équation NRTL, est l'assimilation d'un mélange binaire à un ensemble de cellules centrées sur l'un ou l'autre des deux constituants [36]. Elle tient compte du fait que les molécules voisines, les plus proches 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. Le modèle NRTL donne une meilleure corrélation pour tous les types de mélange.

I.3.1.3. Le Modèle UNIQUAC (UNIVERSAL QUASI CHEMICAL)

Abrams et Prausnitz [37] dérivèrent à partir de la mécanique statistique, un nouveau modèle UNIQUAC sur une base théorique de thermodynamique statistique fournie par le modèle de réseau quasi chimique de Guggenheim, en l'étendant aux mélanges des molécules qui

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

différent sensiblement dans la taille et la forme. Comme dans l'équation de Wilson et NRTL, des concentrations locales sont utilisées. Cependant, au lieu que les fractions locales de volume ou les fractions locales des surfaces soient utilisées. Le modèle UNIQUAC se compose de deux termes différents: un terme combinatoire qui prend en considération les différences de la taille et de la forme entre les particules, et un deuxième terme résiduel qui tient compte des interactions entre les diverses molécules. Abrams et Prausnitz ont constaté que pour les systèmes liquide- vapeur, le modèle UNIQUAC est plus précis que le modèle de Wilson. Leur modèle avec seulement deux paramètres ajustables par binaire donne une bonne représentation des équilibres liquide- vapeur et liquide- liquide pour une variété de mélanges liquides binaires et à plusieurs constituants, de non électrolytes tel que les hydrocarbures, les cétones, les esters, les amines, les alcools, les nitriles, etc.

I.3.1.4. Le Modèle UNIFAC (UNIQUAC Functional- group Activity Coefficient)

Le modèle UNIFAC proposé par Fredenslund [33] est une extension du modèle UNIQUAC des mélanges liquides. L'idée fondamentale de son développement repose sur le fait qu'il y'a des milliers de composée chimiques, mais qui sont constitués d'un nombre assez réduit de groupements fonctionnels. Par conséquent, en supposant que la propriété physique d'un fluide est la somme des contributions individuelles apportées par chaque groupe fonctionnel présent dans la molécule [38], une technique est obtenue pour corrélérer les propriétés d'un très grand nombre de fluides, à partir seulement d'un nombre beaucoup plus restreint de paramètres qui caractérisent la contribution des différents groupes. Le modèle UNIFAC résultant contient deux paramètres ajustables par paires de groupes fonctionnels. Ce modèle peut prédire un grand nombre de mélanges binaires et multi composants avec une bonne précision. Cela a été démontré pour les mélanges contenant l'eau. Les hydrocarbures, les alcools, les chlorures, les nitriles, les cétones, les amines et autres fluides organiques avec un intervalle de température allant de 275 à 400°K.

Les solutions d'électrolytes 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. Du fait de forts écarts de l'idéalité dans ces solutions, il est impératif d'utiliser des modèles thermodynamiques précis prenant en compte des interactions très spécifiques entre les différentes espèces chimiques. Ceci explique le grand

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

nombre d'études consacrées à ces systèmes au cours des dix dernières années. Dans beaucoup de cas les modèles utilisés sont des extensions de modèles de non électrolytes (équations d'états ou modèles d'enthalpie libre d'excès) obtenus en ajoutant un terme spécifique pour prendre en compte les interactions électrostatiques entre ions. Cependant, les modèles ne seront précis que s'ils tiennent également compte des interactions entre les ions et les espèces moléculaires, parmi lesquelles les phénomènes de solvation des ions par les molécules du solvant.

I.3.2. MODELES THERMODYNAMIQUES POUR LES SYSTEMES ELECTROLYTES:

Les propriétés thermodynamiques d'un mélange dépendent des forces qui existent entre les espèces du mélange. Les systèmes électrolytes sont caractérisés par la présence des espèces moléculaires et des espèces ioniques, ayant pour résultat trois différents types d'interaction : ion-ion, molécule-molécule et ion-molécule. Les interactions ion-ion sont dominées par les forces électrostatiques entre les ions. Ces forces électrostatiques sont inversement proportionnelles au carré de la distance séparant ces ions, et a ainsi un domaine plus grand que les autres forces intermoléculaires qui dépendent des puissances plus élevées de la distance réciproque. Excepté à courte distance, où d'autres forces sont relativement insignifiantes comparées aux forces électrostatiques inter ioniques.

Différents types de forces résultent des interactions entre molécule-molécule. Ils peuvent être des forces électrostatiques entre les dipôles permanents, des forces d'induction entre les dipôles permanents et les dipôles induits, ou bien des forces de dispersion entre les molécules non polaires, etc.[39]. Toutes ces forces sont connues être des forces à courte distance en nature. Les forces d'interaction ion-molécule sont également des forces à courte distance en nature. Les forces qui dominant sont des forces électrostatiques entre ions et dipôles permanents.

La majorité des modèles thermodynamiques pour les solutions électrolytes se sont inspirés de la théorie de Debye et Huckel [40]. L'hypothèse principale de cette théorie est de considérer que la déviation par rapport à l'idéalité est due seulement aux forces électrostatiques entre les ions, qui est physiquement raisonnables dans le cas des solutions dilués mais cela n'est pas vraie lorsque les solutions deviennent plus concentrées et les forces à courte distance deviennent dominantes.

Robinson et Stokes [41] ont développé une équation pour le coefficient d'activité avec un seul paramètre en utilisant l'équation de Debye-Huckel. Leur équation a pu prédire

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

raisonnablement les données expérimentales. Leur équation a suggéré qu'aux concentrations élevées les forces dominantes dans une solution d'électrolyte ne sont pas des forces électrostatiques mais celles causées par les interactions ion - solvants.

Depuis 1973, le modèle de Pitzer [42] a été largement utilisé pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses d'électrolyte. Le modèle de Pitzer est une extension de la théorie de Debye-Huckel.

Dans les modèles semi-empiriques il est habituel d'admettre deux contributions: une résultante des forces à longue distance et l'autre résulte des forces à courte distance.

Les termes de Debye-Huckel ou de Pitzer sont souvent utilisés pour représenter les forces à longue distance. Pour les forces à courte distance, les modèles les plus utilisés sont les modèles NRTL, Wilson, UNIQUAC, UNIFAC,

I.3.2.1. Modèles Basés Sur NRTL

Le premier travail scientifique publié sur les solutions électrolytes utilisant le modèle NRTL était par Cruz et Renon [43]. Le modèle est utilisé pour la corrélation du coefficient d'activité ionique moyen et du coefficient osmotique pour des solutions aqueuses binaires des électrolytes partiellement ou complètement dissociés à 298.15°K.

L'approche utilisée dans leur modèle consiste à supposer les paires d'ions comme des molécules non dissociées, et les ions libres sont supposés entourés principalement par les molécules de solvant. Leur modèle avait quatre paramètres ajustables et permet de donner une bonne représentation des solutions aqueuses d'électrolyte concentrés.

Le modèle proposé par Chen et col [44, 45] est un modèle encourageant basé sur NRTL pour les solutions électrolytes. Ces auteurs utilisent la forme modifiée de l'équation de Debye-Huckel proposé par Pitzer [46] pour représenter la contribution des forces à longue distance, et ils ont adopté la théorie NRTL [30] pour tenir compte de la contribution à courte distance. Deux hypothèses sont à la base du développement de ce modèle: D'abord, ils considèrent qu'il n'y a aucune interaction entre les espèces ioniques semblables (répulsion entre ions identiques). En second lieu, ils supposent que la distribution des cations et des anions autour d'une molécule de solvant centrale est telle que la charge ionique locale nette est nulle (électronneutralité locale). Le modèle résultant à deux paramètres ajustables donne de bons résultats pour la corrélation des

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

données thermodynamiques de plusieurs systèmes incluant un solvant et un électrolyte complètement dissocié sur une large gamme de concentration et de température.

Prausnitz [47] développe un nouveau modèle pour le coefficient d'activité semblable à celui de Chen mais basé sur une combinaison plus raisonnable de la théorie de Debye-Huckel et du concept de composition locale.

Ball et col. [48] ont modifié le modèle de Cruz-Renon [43] afin d'obtenir les équations avec peu de paramètres binaires ajustables et qui peuvent prévoir les propriétés des mélanges, et ont réduits les paramètres ajustables de quatre à deux.

Récemment, Abovsky et col. [49] ont modifié légèrement le modèle de Chen [44,45] en considérant les paramètres d'interaction dans le modèle NRTL dépendant de la concentration.

I.3.2.2. Modèles Basés Sur NRF

Une nouvelle version du modèle NRTL de Renon et de Prausnitz [30] en termes des facteurs non aléatoires, NRF (**N**on **R**andom **F**actor), a été proposée par Haghtalab et col. [50-54] formellement semblables à celui proposé par Panayiotou et Vera [55]. Le modèle se compose de deux contributions dues aux forces à longue distance, représentées par la théorie de Debye-Huckel, et des forces à courte distance représentées par le terme NRF. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, le modèle est valide pour une large gamme de concentration d'électrolyte. Leurs résultats sont comparables aux modèles de deux-paramètres ou d'un-paramètre de Meissner [56,57] et de Bromley [58]. Le modèle présenté produit uniformément de meilleurs résultats et reproduit bien les données expérimentales.

I.3.2.3. Modèles Basés Sur l'Equation de Wilson

Le modèle de Wilson a été étendu aux systèmes électrolytes par plusieurs auteurs.

Khoshkbarshi et col. [59] ont étendu le modèle de Wilson pour les non électrolytes aux solutions d'électrolyte. Similairement aux extensions du modèle NRTL aux solutions d'électrolyte [43-45], les interactions à longue distance sont représentées par le modèle de Pitzer-Debye-Huckel [42-43] et les interactions à courte distance dans ce modèle sont exprimées par l'équation de Wilson [27].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Khoshkbarshi et col. [60] dans leur modèle suppose L'existence de trois types de cellules locales avec un cation, anion ou solvant comme molécule centrale. A cause de la répulsion forte entre les ions identiques (like-ion), ils ont supposé que seuls les ions de charge opposée peuvent exister dans le voisinage immédiat d'un ion central. Le modèle a été appliqué à plusieurs systèmes d'électrolytes simples et il a été démontré qu'il peut représenter les coefficients d'activité ioniques moyens avec une bonne précision.

Macedo *et col.*[61] dans une étude récente donne une forme modifié du modèle de Wilson. Le modèle se compose de deux contributions: une due aux forces à longue distance représentée par l'équation de Pitzer [62] et l'autre est due aux forces à courte distance décrites par une expression de composition locale ayant la même forme que le modèle de Wilson pour les non électrolytes. Avec seulement deux paramètres ajustables par électrolyte, Le modèle proposé par Macedo représente les coefficients d'activité ioniques moyens des électrolytes d'une manière très satisfaisante.

I.3.2.4. Modèles Basés Sur UNIQUAC

L'application du modèle UNIQUAC pour les systèmes avec électrolytes a été premièrement développée par Christensen et col. [63]. En 1986, des résultats encourageants ont été rapportés par Sander et col.[64] concernant l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes eau/alcool/sel. Le modèle inclut une contribution des forces à longue distance, donnée par l'expression de Debye-Huckel et une contribution à courte distance représenté par l'équation UNIQUAC modifié avec la considération des paramètres d'interaction dépendant de la concentration.

Sander et col.[64] avait quelques difficultés pour appliquer l'expression de Debye-Huckel pour les systèmes de mélange de solvant. Cardoso et O'Connell [65] résout ce problème en dérivant des expressions rigoureuses pour les coefficients d'activité pour le cas des mélanges multi-sel multi- solvant.

Pour corriger la représentation des forces à longue-distance dans le modèle de Sander, Macedo et al [66] modifie convenablement le terme de Debye-Huckel, et étend la base de données de Sander et col. [64], publiant ainsi une nouvelle table de paramètres.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.3.2.5. Modèles Basés Sur UNIFAC

Malgré son importance pour les systèmes non électrolytes, le modèle de contribution de groupe UNIFAC de Fredenslund et col. [33] n'a pas été utilisée autant prévu pour décrire les forces à courte distance dans les systèmes électrolytes.

Suivant les idées de Macedo et col. [66], Kikic et col.[67] dans leur modèle ont substitué l'équation UNIQUAC par l'équation originale UNIFAC avec les mêmes paramètres d'interaction entre les groupes de solvant rapportés par Gmehling [68]. Leur modèle prédit l'équilibre liquide vapeur pour les systèmes Sel-mélange de solvant avec une bonne précision.

I.4. Références citées dans le chapitre II

- [1] John M. Prausnitz, Frederico W. Tavares, *AIChE J.* 50 (2004) 739–761.
- [2] Grossaman, I.E, Sargent.R.W.H. Optimal design of chemical plants with uncertain parameters, *AIChE J.* , 24(6):1021-1028, 1978.
- [3] Guor-Shiarn SHYU., Studies of methods used in phase equilibrium calculations, Phd Thesis, Texas A&M Universty (1995).
- [4] Null,H.R. Phase Equilibrium in process design,1970, John Wiley and sons, New York, NY
- [5] W.R. Esposito, C.A. Floudas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1841–1858.
- [6] P. Englezos, N. Kalogerakis, *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, Marcel-Dekker, New York, 2001
- [7] Ranjan Kumar Sahoo, Tamal Banerjee, Syed Akhlaq Ahmad, A. Khanna,. Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations, *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006), pp.107–119.
- [8] A. Bonilla-Petriciolet, G.P. Rangaiah, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib*,300 (2011) 120-134.
- [9] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3410–3421.
- [10] D. Reynolds, A.J. Mulholland, J. Gomatam, *J. Math. Chem.* 22 (1997) 25–27.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [11] G.P. Rangaiah, *Fluid Phase Equilib.* 187–188 (2001) 83–109.
- [12] A. Bonilla-Petriciolet, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib.* 289 (2010), 110-121
- [13] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, *Comput. Chem. Eng.* 26 (2002) 1703–1724.
- [14] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, *Fluid Phase Equilib.* 194 (2002) 411–437.
- [15] D.V. Nichita, F. Garcia-Sanchez, S. Gomez, *Chem. Eng. J.* 140 (2008), 509–520.
- [16] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, *J. Can. Pet. Technol.* 43 (2004) 13–16.
- [17] A. Bonilla-Petriciolet, R. Vázquez-Román, G.A. Iglesias-Silva, K.R. Hall, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4764–4772.
- [18] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 30 (2006) 1400–1415.
- [19] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, in: G.P. Rangaiah (Ed.), *Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering*, World Scientific, 2010, pp. 465–504.
- [20] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Trans. IChemE* 80 (2002) 745–759.
- [21] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 27 (2003) 1665–1679.
- [22] FERRARI Jarbas C. *et al.* Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilibria.*, 2009, vol. 280, pp. 110-119
- [23] Nima Saber, John M. Shaw. Rapid and robust phase behaviour stability analysis using global optimization, *Fluid Phase Equilibria* 264 (2007) 137-146
- [24] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 31 (2007) 760–772.
- [25] Lee, Y.P.; Rangaiah, G.P. & Luus, R. (1999). Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 23, No. 9, 1183-1191.
- [26] Zhu, Y. & Xu, Z. (1999). A reliable prediction of the global phase stability for liquid-liquid equilibrium through the simulated annealing algorithm: application to NRTL and UNIQUAC equations. *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 154, No. 1, 55-69
- [27] Wilson, G. M. Vapor- Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 127
- [28] Orye, R. V., and J. M., Prausnitz, *Ind. Eng. Chem.*, 1965, 57, 18

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [29] Scatchard, G., and G. M. Wilson, J. Amer. Chem. Soc, 1964, 86, 133.
- [30] Renon, H., and J. M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, AIChE J., 1968, 14, 135.
- [31] Henri Renon and J. M. Prausnitz. AIChE Journal , 1969, 15, 5, 785.
- [32] Denis S. Abrams and John M. Prausnitz. AIChE Journal. 1975, 21, 1, 116.
- [33] Aage Fredenslund, Russell L. Jones, and John M. Prausnitz., Group Contribution Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures.,AIChE Journal, 1975, 21, 6, 1086
- [34] Prausnitz .J.M.; Eckert, C.A.; Orye. R.V; O'Connell, J.P. Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria. Prentice-Hall. 1967.
- [35] Vidal, J. Thermodynamique Méthodes Appliquées au Raffinage et au Génie Chimique. Tomes I. Technip. 1973.
- [36] Renon, H., Asselineau .L. Calcul sur ordinateur des équilibres liquide -vapeur et liquide - liquide. Technip. Paris. 197
- [37] Abram.D .S; Prausnitz .J. M, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. AIChE J .USA, 21, no 1, p.1975, 116-28.
- [38] Ried, R.C.; Prausnitz,. J.M.; Poling, B.E. The Properties of Gases and Liquids. Mc Graw-Hill. 1987.
- [39] Prausnitz, J. M., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria . Prentice-Hall (1969).
- [40] Debye, P. ; Huckel, E. Zur Theory der Electrolyte. Phys. Z. 1923, 24, 185.
- [41] Robinson, R. A. ; Stokes, R. H. Electrolyte solutions, 2nd ed.; Butterworth: London, 1959.
- [42] Pitzer, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. I: Theoretical Basis and General Equations. J. Phys. Chem. 1973, 77, 268.
- [43] Cruz, J. L.; Renon, H. A New Thermodynamic Representation of Binary Electrolyte Solutions Nonideality in the Whole Range of Concentrations. AIChE Journal, 1978, 24, 817.
- [44] Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. Local Composition Model for Excess Gibbs Energy of Electrolyte Systems. Part 1: Single Solvent, Single Completely Dissociated Electrolyte Systems. AIChE J. 1982, 28, 588.
- [45] Chen, C. C.; Evans, L. B. A Local Composition Model for the Excess Gibbs Energy of Aqueous Electrolyte Systems. AIChE J. 1986, 32, 444.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [46] Pitzer, K. S., Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. J. Am. Chem. Soc. 1980a, 102, 2902.
- [47] Yunda Liu, Allan H. Harve and John M. Prausnitz, Chem. Eng. Comm. 1989, 77, 43.
- [48] Ball, F., X., W. Furst, and H. Renon, An NRTL Model for Representation and Prediction of Deviation from Ideality in Electrolyte Solutions Compared to the Models of Chen (1982) and Pitzer (1973), AIChE J., 1985, 31, 392.
- [49] Abovsky, V. ; Liu, Y. ; Watanasiri, S. Representation of Nonideality in Concentrated Electrolyte Solutions Using the Electrolyte NRTL Model with Concentration-Dependent Parameters. Fluid Phase Equilibria. 1998, 150, 277.
- [50] Haghtalab, A.; Vera, J., H., A Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Solutions. AIChE J. 1988, 34, 803.
- [51] Haghtalab, A.; Vera, J., H., A Nonrandom Factor Model for the Excess Gibbs Energy of Electrolyte Solutions. AIChE J. 1989, 35, 1052.
- [52] Haghtalab, A.; Vera, J. H. Nonrandom Factor Model for Electrolyte Solutions. AIChE J. 1991, 37, 147.
- [53] Haghtalab, A.; Vera, H. Mean activity Coefficients in Ternary NaCl-NaNO₃-H₂O and NaBr- NaNO₃-H₂O Systems at 298.15°K. J. Chem. Eng. Data, 1991a.,36, 332.
- [54] Haghtalab, A.; Vera, H. Mean activity Coefficients in Ternary NaBr-Ca(NO₃)₂-H₂O without a Common Ion at 298.15°K. J. Sol.Chem., 1991b., 20, 479,
- [55] Panayiotou, C., and J., H. Vera, The Quasichemical Approach for Non randomness in Liquid Mixtures. Expression for Local Surfaces and Local compositions with an Application to Polymer Solutions, Fluid Phase Equilibria., 1980, 5, 55.
- [56] Meissner, H. P. ; Tester, J. W. Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1972, 11, 128.
- [57] Meissner, H. P. ; Kusik, C. L. Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Multicomponent Aqueous Solutions. AIChE J. 1972, 18, 294.
- [58] Bromley, L.A., Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solution. AIChE J. 1973, 19, 313.
- [59] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi. Extension of the Wilson model to electrolyte solutions., Fluid Phase Equilibria., 2000, 173, 161.
- [60] Ensheng Zhao, Ming Yu, Robert E. Sauvé, Mohamed K. Khoshkbarchi. Extension of the Wilson model to electrolyte solutions., Fluid Phase Equilibria., 2000, 173, 161.

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

- [61] Xin Xu and Eugenia A. Macedo. New Modified Wilson Model For Electrolyte Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 5702.
- [62] Pitzer, K. S., Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts., *J. Am. Chem. Soc.* 1980a, 102, 2902.
- [63] Christensen, C., B. Sander, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, Toward the Extension of UNIFAC to Mixtures with Electrolytes, *Fluid Phase Equilibria.*, 1983, 13, 297.
- [64] BO. Sander, Aage Fredenslund and Peter Rasmussen., Calculation of Vapor Liquid Equilibria in Mixed Solvent/salt Systems Using An Extended UNIQUAC Equation. *Chem. Eng. Sci.* 1986, 41, 5, 1171.
- [65] Cardoso, M. J. E. DeM.; O'Connell, J. P. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions. *Fluid Phase Equilibria.*, 1987, 33, 315.
- [66] Macedo, E. A.; Skovborg, P.; Rasmussen, P. Calculation of Phase Equilibria for Solutions of Strong Electrolytes in Solvent Water Mixtures., *Chem. Eng. Sci.* 1990, 45, 875.
- [67] Kikic, I; Fermeglia, M.; Rasmussen, P. UNIFAC Prediction of Vapor-Liquid Equilibria in Mixed Solvent-Salt Systems., *Chem. Eng. Sci.*, 1991, 46, 2775.
- [68] Jurgen Gmehling ; Peter Rasmussen ; Aage Fredenslund., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. 2. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1982, 21, 118.

CHAPITRE II :
MODELISATION DES EQUILIBRES DE
PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES
MODELES THERMODYNAMIQUES

**CHAPITRE II
MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES
MODELES THERMODYNAMIQUES.**

II.1. Introduction

La mesure expérimentale des équilibres de phases n'est pas facile, par conséquent la modélisation de tels équilibres est inévitable et même indispensable pour le calcul de systèmes dont les procédés font intervenir particulièrement des techniques séparatives qui mettent généralement en jeu différentes phases. Elle permet aussi une bonne compréhension et analyse des systèmes à base de représentation des données d'équilibre, réduisant ainsi le nombre de données expérimentales nécessaires à la conception des procédés industriels.

Cependant, pour aboutir à un modèle satisfaisant, il faut faire appels à des outils de thermodynamique assez rigoureux et robustes. Le plus souvent, il faut tenir compte de la non-idéalité des mélanges. Dans ce chapitre, nous présentons des définitions et des concepts de bases de la thermodynamique des équilibres entre les phases, qui sont utiles dans cette thèse. On présente les modèles UNIQUAC et NRTL.

II.2. CONCEPTS ET DEFINITIONS THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs thermodynamiques permettent de caractériser les équilibres entre les différentes phases d'un système chimique. Elles établissent des relations entre les propriétés de ce système, en particulier, la température, la pression et la composition [1-3].

II.2.1 Enthalpie libre - potentiel chimique

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

$$G = f(T, P, n_1, n_2 \dots n_N) \quad (\text{II.1})$$

$$G = H - TS \quad (\text{II.2})$$

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

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

$$A = f(T, V, n_1, n_2 \dots n_N) \quad (\text{II.3})$$

$$A = U - TS \quad (\text{II.4})$$

Où

U : énergie totale du système,

H = U + PV : enthalpie du système,

S : entropie du système,

T : température du système,

V : volume du système,

P : pression du système.

G, dépend non seulement de T et P mais aussi du nombre de moles de chacun des constituants. La variation de G qui résulte de la variation de ces paramètres est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{II.5})$$

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

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

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{II.7})$$

$$dG = \sum_i (n_i d\mu_i + \mu_i dn_i) \quad (\text{II.8})$$

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

D'après (II.5), à température et pression constantes :

$$(dG)_{T,P} = \sum_I \mu_I dn_i \quad (\text{II.9})$$

De (II.7) et (II.8), il résulte la relation fondamentale de Gibbs-Duhem :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{II.10})$$

Lorsque le système se trouve dans un état d'équilibre (thermique, mécanique et chimique), $dG=0$.

D'après (II.7) et (II.10),

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (\text{II.11})$$

Pour un système constitué de φ phases, et contenant N_c constituants, la condition d'équilibre du système est :

$$\sum_{K=1}^{\varphi} \sum_{i=1}^{N_c} \mu_i^{(\varphi)} dn_i^{(\varphi)} = 0 \quad (\text{II.12})$$

où $n_i^{(\varphi)}$ est le nombre de moles du constituant i dans la phase φ et $\mu_i^{(\varphi)}$ son potentiel chimique dans cette phase.

Ces relations entraînent que le potentiel chimique global d'un constituant dans un système chimique multiphase a la même valeur dans toutes les phases du système.

Pour chaque constituant i nous avons donc :

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(\varphi)} \quad (\text{II.13})$$

Cette relation permet d'étudier la distribution d'un constituant entre plusieurs phases homogènes en équilibre entre elles.

De même que la valeur absolue de G n'est pas accessible, il n'est pas possible de connaître la valeur absolue de μ_i [4].

II.2.2 Activité chimique des systèmes non électrolytes :

Le problème des équilibres de phases est exprimé mathématiquement par le biais du potentiel chimique μ_i d'un composant i qui est défini par [1,4] :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,k \neq i}$$

G est l'énergie d'excès de Gibbs de la solution.

Le potentiel chimique est donné sous forme intégrée par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right) = \mu_i^0 + RT \cdot \ln a_i \quad (\text{II.14})$$

Où :

μ_i^0 , \hat{f}_i^0 sont respectivement, le potentiel chimique et la fugacité à l'état standard.

Le rapport, $\left(\frac{\hat{f}_i}{\hat{f}_i^0} \right)$ est appelé activité globale de i (a_i)

Le potentiel chimique standard μ_i^0 ne dépend que de la température, de la pression et de l'état standard choisi. Par définition, l'état standard est un état pour lequel l'activité est égale à 1.

On définit un coefficient de proportionnalité entre l'activité d'un constituant i et sa concentration en solution.

- à l'échelle molale : $\gamma_i = a_i / m_i$ soit, $\mu_i = \mu_{i(m)}^0 + R.T. \ln(\gamma_i m_i)$ (II.15)

- à l'échelle molaire : $\gamma_{c_i} = a_i / c_i$ soit, $\mu_i = \mu_{i(c)}^0 + R.T. \ln(\gamma_{c_i} \cdot c_i)$ (II.16)

m_j et c_j sont respectivement les concentrations molale, molaire du constituant i ,

γ_i, γ_{c_i} sont appelés respectivement coefficients d'activité molale et molaire du constituant i .

II.2.3. Activité chimique des électrolytes

L'activité d'une molécule neutre i dans des solutions binaires solvant- i peut être calculée à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem après avoir mesuré l'activité du solvant dans les solutions.

L'activité d'un ion n'est pas mesurable, car la condition d'électroneutralité des solutions implique la mise en jeu d'au moins deux ions de charges opposées. Seule l'activité d'assemblages globalement neutres d'ions peut être déterminée expérimentalement.

Le potentiel chimique μ_{MX} d'un électrolyte M_pX_q de molalité m , totalement dissocié en solution est une combinaison linéaire des potentiels chimiques de chacun des ions M et X (G et μ étant des grandeurs extensives) :

$$\mu_{MX} = p\mu_M + q\mu_X = (p\mu_M^0 + q\mu_X^0) + RT \cdot \ln(a_M^p \cdot a_X^q) \quad (\text{II.17})$$

Nous pouvons aussi définir une activité globale de l'électrolyte a_{MX} de l'électrolyte selon :

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT \cdot \ln(a_{MX}) \quad (\text{II.18})$$

Ce qui implique que :

$$\begin{aligned} \mu_{MX}^0 &= p\mu_M^0 + q\mu_X^0 \\ a_{MX} &= a_M^p \cdot a_X^q = p^p q^q m^{p+q} \gamma_M^p \gamma_X^q \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

On a défini pour un électrolyte un coefficient d'activité moyen $\gamma_{\pm MX}$ tel que :

$$\gamma_{\pm MX}^{(p+q)} = \gamma_M^p \cdot \gamma_X^q \quad (\text{II.20})$$

Finalement, l'activité globale d'un électrolyte s'exprime en fonction du coefficient d'activité moyen par la relation [5]:

$$a_{MX} = p^p q^q (m \gamma_{\pm MX})^{p+q} \quad (\text{II.21})$$

II.2.4. La séparation de phases :

L'énergie libre de Gibbs [1] due à la formation d'une mole de mélange à partir de N_c constituants purs à une température et pression donnée est exprimée comme suit:

$$G^m = \sum_i^{N_c} R.T .x_i . \ln a_i \quad (\text{II.22})$$

$$i = 1,2,3,\dots,N_c$$

Le coefficient d'activité " γ_i " d'un constituant " i " peut être défini comme étant la mesure de la déviation par rapport à l'idéalité exprimée par le rapport entre l'activité " a_i " et la fraction molaire x_i . Donc l'activité du constituant i est: $a_i = (\gamma_i .x_i)$.

D'après l'équation précédente, on peut donc écrire:

$$G^m = \sum_i^{N_c} R.T .x_i . \ln x_i + \sum_i^{N_c} R.T .x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.23})$$

Or l'énergie libre de mélange est la somme de deux contributions d'où :

$$G^m = G^{id} + G^E \quad (\text{II.24})$$

Avec

$$G^{id} = \sum_i^{N_c} R.T .x_i . \ln x_i \quad (\text{II.25})$$

$$G^E = \sum_i^{N_c} R.T .x_i \ln \gamma_i \quad (\text{II.26})$$

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

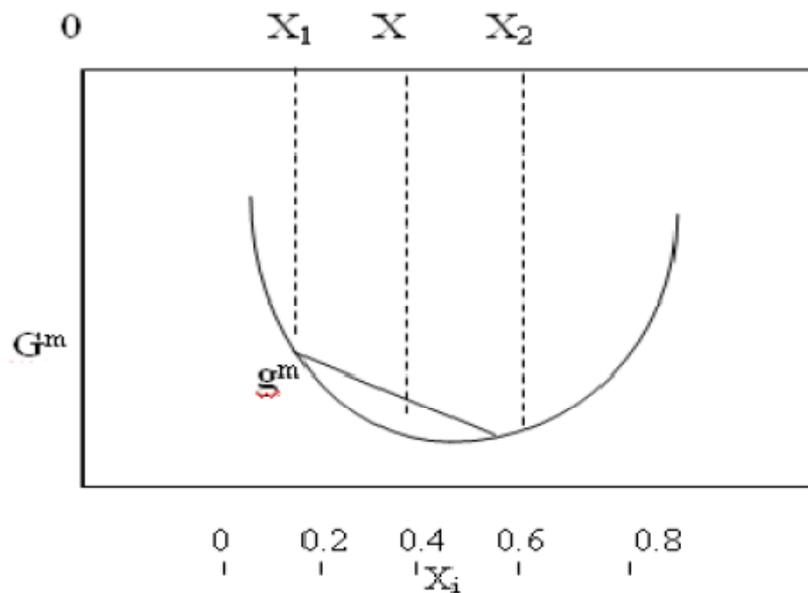


Figure II.1 : Représentation de G^m pour un mélange idéal.

Pour un domaine de variation de x entre x_1 et x_2 , on remarque que la courbe située dans ce domaine représente une concavité le long de ce dernier et mathématiquement la dérivée seconde de l'énergie libre ($G^{m''}$) de mélange par rapport à x , est toujours positive. C'est à dire $G^{m''} > 0$ et que l'énergie minimale correspond à l'état de mélange à une seule phase, et donc la séparation de phase n'est pas possible;

Pour les systèmes possédant un comportement non idéal, l'influence de la non idéalité peut être constatée à travers le changement de forme de la courbe représentant G^m en fonction de la fraction. En effet dans un certain intervalle, la courbe change de concavité et devient convexe, indiquant que l'énergie libre du système à deux phases séparées est inférieure à celle si le système est homogène avec la même composition globale [1], comme représenté dans la figure (II.2) suivante:

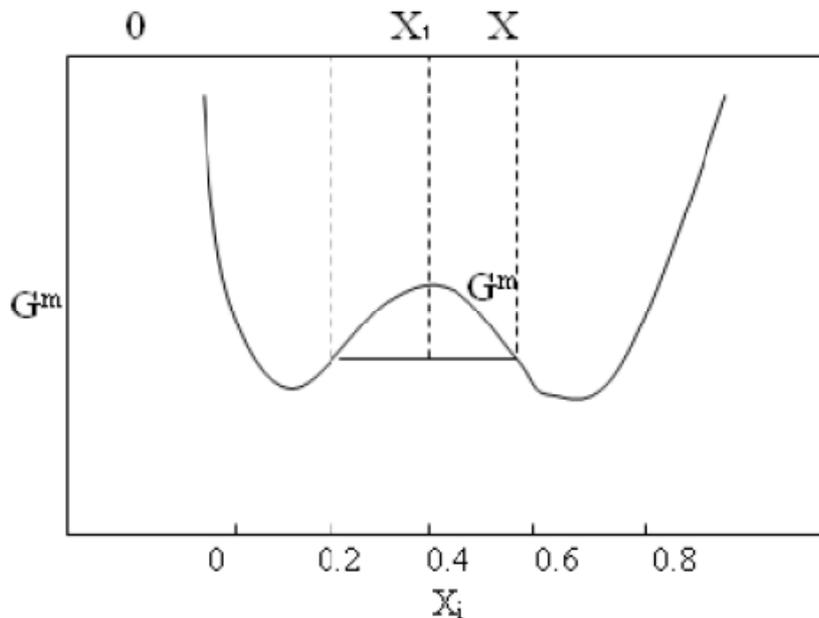


Figure II.2: Représentation de G^m pour un mélange non idéal

La courbe montre une partie convexe dans le domaine x_1 et x_2 , où la valeur de la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange $G^{m''}$ au point x , est inférieure à celle de G^m , donc la séparation de phase est possible dans ce domaine parce que l'état de mélange à deux phases est nettement plus stable que celui à une seule phase. En dehors du domaine x_1 et x_2 , la dérivée seconde de l'énergie libre de mélange est toujours positive, donc le système dans ce domaine est à une seule phase.

II.2.5 Condition d'équilibre liquide-liquide [6] :

Une interprétation de l'équilibre de phases liquide-liquide, peut être donnée à l'aide de la variation de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition dont le calcul se fait selon le critère d'isoactivité. Ce dernier est directement lié à la forme de la courbe représentant l'énergie libre du mélange en fonction de la composition, et particulièrement sa convexité ou concavité, comme montré par les figures (II.1& II.2). Le critère de l'équilibre nécessaire et suffisant est que l'énergie libre de mélange G^m pour le système soit minimale.

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

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

$$d(nG)^I = (n.V)^I .dp - (n.S)^I .dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^I .dn_i^I \quad (II.27)$$

$$d(nG)^{II} = (n.V)^{II} .dp - (n.S)^{II} .dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} .dn_i^{II} \quad (II.28)$$

La variation totale de l'énergie libre du système est donnée par la somme de ces deux dernières équations pour donner :

$$d(nG) = d(nG)^I + d(nG)^{II} \quad (II.29)$$

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} \quad (II.30)$$

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

$$d(nG)_{P,T} = 0 \quad (II.31)$$

A l'équilibre T et P sont uniformes à travers tout le système et donc l'équation (II.30) devient:

$$\sum_{i=1}^N \mu_i^I dn_i^I + \sum_{i=1}^N \mu_i^{II} dn_i^{II} = 0 \quad (II.32)$$

D'après un bilan de matière :

$$dn_i^I = dn_i^{II} \quad (II.33)$$

$$\sum_{i=1}^N (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i^I = 0 \quad (II.34)$$

Et finalement la condition d'équilibre suivante est obtenue:

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (II.35)$$

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

Pour $i = (1, 2, 3, \dots, N_c)$

Pour un même état de référence pour le calcul du potentiel chimique, les activités de chaque constituant dans chaque phase sont égales et la condition devient:

$$a_i^{(I)} = a_i^{(II)} \quad (II.36)$$

Dans le cas d'équilibres des phases, le potentiel chimique peut être défini comme étant force matrice, lors du transfert de masse, il entraîne un équilibre des phases.

Le système d'équations (II.36) nous permet de dire :

L'état d'équilibre d'un système est atteint, lorsque le potentiel chimique de chacun des constituants est identique dans les deux phases.

Le système d'équations (II.36) est le point de départ de tous les calculs d'équilibres entre phases.

II.3. Modélisation des équilibres de phases par les modèles NRTL et UNIQUAC

Les système ternaires sont fortement non idéal, la description rigoureuse des équilibres liquide-liquide pour un tel mélange passe par la détermination des coefficients d'activité des espèces en solution, ces coefficients sont généralement déterminés par des modèles thermodynamiques, ces modèles sont élaborés afin de tenir compte de la non idéalité des mélanges liquides par l'intermédiaire du coefficient d'activité γ_i .

L'énergie de Gibbs molaire d'excès d'un mélange réel est définie par:

$$G(T, P, x) = G^{id}(T, P, x) + RT \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (II.37)$$

Où la quantité

$$G^E(T, P, x) = RT \sum_{i=1}^{N_c} x_i \ln \gamma_i(T, P, x) \quad (II.38)$$

correspond à l'énergie de Gibbs molaire d'excès du mélange.

Différents modèles proposent diverses représentations de l'énergie d'excès de Gibbs en fonction de la concentration à température constante pour des mélanges liquides non idéaux.

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

Ces modèles ont tous besoin d'un certain nombre de données expérimentales permettant d'ajuster leurs paramètres.

Il faut noter que les modèles les plus fiables et qui ont été utilisés pour la modélisation des équilibres de phases, sont basés sur les modèles NRTL et UNIQUAC qui sont décrits dans la section suivante :

II.3.1. Forme générale du modèle NRTL pour les solutions non électrolytiques

Proposé par Renon et Prausnitz en 1968 [7], ce modèle introduit le concept de « concentration molaire locale », basé sur une hypothèse de répartition non aléatoire des molécules similaire à celle de G.M.Wilson [8] dans une généralisation du modèle à deux liquides de R .L.Scott [9] élaboré pour les mélanges binaires.

Ce modèle moléculaire considère, pour un mélange de n constituant, n cellules élémentaires différentes selon la molécule occupant son centre.

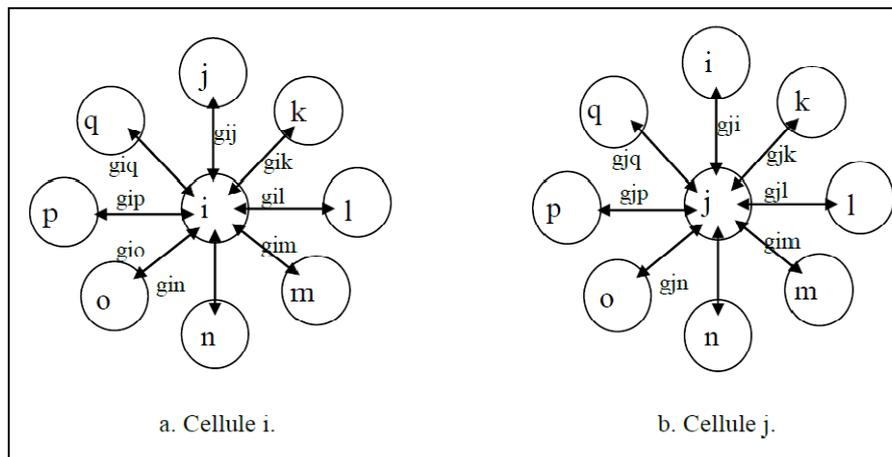


Figure II.3 : Cellule élémentaire d'un mélange à « n » constituants.

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

**CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN
UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES**

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ii}}{RT}\right)} \quad (\text{II.39})$$

Les g_{ji} et g_{ii} sont les paramètres d'enthalpie 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 que $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

Donc on peut écrire :

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{II.40})$$

En remarquant que pour une cellule i , $\sum_k x_{ki} = 1$ on en déduit les valeurs des concentrations molaires locales :

$$x_{ji} = \frac{x_j \cdot \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right)}{\sum_k x_k \cdot \exp\left(-\alpha_{ki} \cdot \frac{C_{ki}}{RT}\right)} \quad (\text{II.41})$$

On a fait apparaître dans l'expression précédente les trois paramètres NRTL valables à la température T pour un couple $i-j$ de la cellule. Ces paramètres sont :

$$\alpha_{ji}, C_{ij} = g_{ij} - g_{jj} \text{ et } C_{ij} = g_{ji} - g_{ii}$$

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

$$g^{(i)} = \sum_j x_{ji} \cdot g_{ji} \quad (\text{II.42})$$

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

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

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

$$g^E = \sum x_i \cdot (g^{(i)} - g_{pur}^{(i)}) \quad (II.43)$$

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

$$g^E = RT \cdot \sum x_i \cdot \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} \quad (II.44)$$

$$\text{D'ou : } G_{ji} = \exp\left(-\alpha_{ji} \cdot \frac{C_{ji}}{RT}\right) \text{ et } \tau_{ji} = \frac{C_{ji}}{RT} \quad (II.45)$$

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 fonction linéaires de la température ,ce qui porte à six le nombre de paramètres NRTL par couple de constituants dans le mélange :

$$C_{ji} = g_{ji} - g_{ii} = C_{ji}^c + C_{ji}^T \cdot (T-273.15)$$

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ji}^c + \alpha_{ji}^T \cdot (T-273.15)$$

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

De l'expression de l'énergie libre d'excès, on peut déduire les coefficients d'activités dans le mélange comme suit :

$$\ln \gamma = \frac{\sum_k \tau_{jk} G_{jk} x_k}{\sum_k G_{kj} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_k G_{kj} x_k} \right) \quad (II.46)$$

La sommation dans l'équation (II.46) porte sur tous les constituants présents dans la solution. Les paramètres $(g_{ji} - g_{ii})$ et α_{ji} peuvent être obtenus à partir des données binaires des équilibres liquide-liquide ou liquide-vapeur.

L'équation NRTL a été dérivée pour l'énergie libre d'excès de mélanges non électrolytes. Elle donne de bonnes représentations des équilibres liquides vapeur et liquide-liquide en ajustant ses trois paramètres. L'équation NRTL a l'avantage d'avoir un nombre adéquat de paramètres (trois à une température donné) pour donner une bonne représentation

de fortes déviations à l'idéalité incluant les équilibres liquide-liquide, pour tous les types de systèmes non électrolytes. Son extension aux mélanges multicomposants ne nécessite pas de paramètres additionnels ; Uniquement des paramètres pour des interactions binaires qui nécessitent d'être connus afin de calculer la propriété de n'importe quel mélange de non électrolytes [10].

II.3.2. Forme générale du modèle UNIQUAC pour les solutions non électrolytiques

Tout comme l'autre modèle cité précédemment, le modèle UNIQUAC se caractérise par une expression de l'enthalpie libre d'excès contenant des paramètres binaires dont la valeur doit être déterminée à partir de données expérimentales relatives, pour l'essentiel, aux équilibres liquide-liquide des mélanges. L'avantage de ce type de méthodes réside dans le caractère prédictif des propriétés d'équilibre pour des systèmes plus complexes (ternaire et plus). Dans le calcul des équilibres liquide-vapeur ou liquide-liquide, l'équation de Wilson et les modèles NRTL et UNIQUAC conduisent à des résultats comparables. Il est choisi de décrire ici la méthode UNIQUAC, fondée sur le concept de composition locale par Abrams et Prausnitz [11,12] en 1975, et reprise en 1978 par Maurer et Prausnitz [13].

Le modèle UNIQUAC (**UNI**versal **QU**asi Chemical theory) décrit l'enthalpie libre d'excès comme la somme de deux termes : un terme de contribution entropique (ou combinatoire) qui tient compte de la taille et de la forme des molécules dans le mélange, et un terme de contribution enthalpique (ou résiduelle) qui décrit les forces d'interaction intermoléculaires. La distinction entre ces deux contributions est nécessaire car la non idéalité d'une phase liquide, induite par la taille et la forme des molécules ne peut être seulement associée des interactions énergétiques [14].

Les équations du modèle sont (Prausnitz et coll., 1998) :[15]

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g_{Co}^E}{RT} + \frac{g_{Re}^E}{RT} \quad (\text{II.47})$$

Où

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{Co} + \ln \gamma_i^{Re} \quad (\text{II.48})$$

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

Avec

$$\ln \gamma_i^{Co} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{II.49})$$

et

$$\ln \gamma_i^{Re} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (\text{II.50})$$

z , est le nombre de coordination égal à 10 dans le modèle UNIQUAC, et l_i est un paramètre relatif au constituant i donné par l'expression suivante :

$$l_i = \frac{z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{II.51})$$

La taille et la forme des molécules sont prises en compte respectivement dans le terme de fraction volumique moléculaire ϕ_i et dans le terme de fraction surfacique moléculaire θ_i pour chaque composant i . Ils ont été définis par Flory et Huggins par les équations:

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{r_i x_i}{\sum_j x_j r_j} \\ \theta_i &= \frac{q_i x_i}{\sum_j x_j q_j} \end{aligned} \quad (\text{II.52})$$

Les paramètres r_i et q_i sont liés à la structure de la molécule. Ils sont obtenus à partir de la somme des paramètres de surface, R^k et de volume, Q^k de chaque groupement fonctionnel de la molécule :

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad \text{et} \quad q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (\text{II.53})$$

ou v_k^i est le nombre de groupements fonctionnels de type k dans la molécule i . Les paramètres R^k et Q^k sont obtenus à partir des volumes V_k et des surfaces A_k de van der Waals [16].

$$(R^k = V_k / 15.17 ; Q^k = A_k / 2.5)$$

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

Les paramètres d'interactions binaires, τ_{ij} interviennent uniquement dans le terme de contribution Enthalpique du modèle UNIQUAC (équation II.50). Suivant les recommandations de *Holerbaum and Gmehling* [17], ils sont souvent dépendants de la température et doivent être introduits de la manière suivante :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A'_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{II.54})$$
$$u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2$$

Ou a, b, c et u sont les paramètres du modèles UNIQUAC.

II.3.3 Choix du modèle :

Un modèle est d'autant plus rigoureux, quand les équations qui le composent sont conformes aux phénomènes moléculaire et un modèle est d'autant plus intéressant quant il est généralisable à beaucoup de cas. Les modèles NRTL et UNIQUAC sont comparables par leur domaine d'application (composés polaires ou non polaires) et leurs qualités prédictives. Leurs paramètres binaires doivent être déterminés par corrélation de données expérimentales. Il arrive cependant qu'aucune données expérimentales relatives au système traité ne soit disponible on pourra tenter d'appliquer une méthode de contribution de groupes tels que : UNIFAC, ASOG[18].

II.3.4. paramètres structuraux du modèle UNIQUAC ou NRTL

L'utilisation du modèle UNIQUAC ou NRTL pour prédire l'équilibre dans un mélange de solvant nécessite la détermination préalable des paramètres structuraux (r_i, q_i) et énergétique (τ_{ij}) de modèle [14,19].

II.3.4. Détermination des paramètres structuraux r_i et q_i

Comme certains groupements fonctionnels (-S- et -CHONH- par exemple), ne sont pas répertorié dans la littérature, ils ont été décomposé en groupes indépendants et les valeurs des paramètres (r_i) et (q_i) ont été calculés à partir des surfaces et des volumes de Van der Waals. Un exemple de la décomposition UNIQUAC des molécules de solvant et de soluté est présenté dans le tableau (II.1).

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

Groupement	n-heptane		Toluène		Aniline	
	$\nu_k R_k$	$\nu_k Q_k$	$\nu_k R_k$	$\nu_k Q_k$	$\nu_k R_k$	$\nu_k Q_k$
ACH	00.00	00.00	2.291	1.825	2.631	1.532
ACCH	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
ACCH ₃	00.00	00.00	1.6318	1.135	00.00	00.00
ACOH	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
CH ₂	3.372	2.7	00.00	00.00	00.00	00.00
CH ₃	1,8022	1,696	00.00	00.00	00.00	00.00
ACNH ₂	00.00	00.00	00.00	00.00	1.085	1.284
-CONHAC	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
-S-	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
CH ₂ OH	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00	00.00
Total	5.1742	4.396	3.9228	2.96	3.716	2.816

Tableau II.1: Décomposition UNIQUAC de n-Heptane, Toluène et Aniline.

On peut aussi déterminer les paramètres structuraux α_{ij} pour NRTL, r_i et q_i pour UNIQUAC directement par le simulateur *Hysys* comme montre le tableau ci-dessous.

<i>Le modèle</i>	<i>Paramètres structuraux</i>	<i>n-Heptane</i>	<i>Toluène</i>	<i>Aniline</i>
UNIQUAC	r_i	5.174	3.923	3.716
	q_i	4.396	2.968	2.816
NRTL	$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	$\alpha_{12} = 0.302, \alpha_{13} = 0.511, \alpha_{23} = 0.301$		

Tableau II.2: paramètres structuraux de n-heptane, Toluène et aniline.

II.4. Estimation des paramètres d'interaction binaire du NRTL et UNIQUAC :

Le calcul des paramètres d'interaction binaire est performé selon la procédure classique qui consiste à minimiser une fonction objective exprimée, pour le cas de ce travail, sous la forme suivante [20-25]:

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

$$\min f = -\sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} W_{ijk} (x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp})^2 \quad (\text{II.55})$$

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

La régression de ces paramètres a été réalisée par minimisation des écarts relatifs entre les compositions expérimentales et celles calculées pour le système. Ce calcul est réalisé par le biais de méthodes d'optimisations sans ou avec contraintes, telles que celles basées sur les algorithmes génétiques, la méthode de recuit simulé, la méthode d'harmonie ...etc.

Les paramètres d'interaction binaire ainsi obtenus sont donnés dans le chapitre V. Ainsi les notions de bases et les techniques d'optimisation utilisées dans ce travail sont résumées dans le chapitre IV.

II.5. Test du modèle - Prédiction des équilibres ternaires

La qualité de prédiction est habituellement mesurée par la déviation moyenne ou **Root Mean Square Deviation (RMSD)** qui définit comme suivante [26-28]:

$$RMSD = \left(\frac{-f}{N_p \cdot N_b \cdot N_c} \right)^{0.5} \quad (\text{II.56})$$

Où, N_p , N_b et N_c sont le nombre de : phase, binodale et constituant respectivement.

II.6. Références citées dans le chapitre II

- [1] John M. Prausnitz ; Ruediger N. Lichtenthaler; Edmundo Gomes de Azevedo. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. 2nd edition. Prentice-Hall, 1986.
- [2] Stanley M. Walas. Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth, 1985.
- [3] Stanley I. Sandler. Chemical and Engineering Thermodynamics., 2nd edition. New York 1989.
- [4] Elliott, J.R, and C.T.Lira: Introductory chemical Engineering Thermodynamic, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 1999.
- [5] Déatrice RAT., Détermination des activités des espèces en phase organique, Application d'UNIQUAC et UNIFAC a la modélisation des systèmes d'extraction liquide-liquide Thèse de Doctorat, Université de Paris VI, (1998).

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

- [6] Smith J.M. Van ness H.C. Introduction to chemical engineering thermodynamics. fourth edition. Mc Graw Hill, Inc. New York (1987).
- [7] Renon, H., and J. M. Prausnitz, Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 1968, 14, 135.
- [8] Scatchard, G., and G. M. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, 86, 133.
- [9] Scott. R.L., *J. Chem. Phys.* 1956, 25, 193.
- [10] Kang, Choon-Hyoung., Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase two-polymer systems, Ph.D Thesis, university of Delaware, (1988)
- [11] Abrams D.S, Prausnitz J.M. *Aiche.j*, 21-116 (1975).
- [12] Abram. D .S; Prausnitz .J. M, Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: a New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AICHE J .USA*, 21, no 1, p.1975, 116-28.
- [13] G. Maurer and J. M. Prausnitz. On the derivation and extension of the UNIQUAC equation., *Fluid Phase Equilibria*, 2(2) :91–99, 1978.
- [14] Sébastien Teychené., *Maîtrise du Polymorphisme dans les Procédés de Cristallisation de Produits d'Intérêts Pharmaceutiques : Application à La Cristallisation de l'Eflucimibe*, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2004).
- [15] Prausnitz, J. M., R. N. Lechtenthaler and E. G. Azevedo, "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria," 3rd ed., Prentice-Hall (1999).
- [16] Bondi, A. Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses. J. Wiley & sons, New York, 1968.
- [17] K. Fischer, J. Gmehling., Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities, *Fluid Phase Equilibria*, Volume 112, Issue 1, November 1995, Pages 1-22
- [18] Sandler, S. (ed): Models for thermodynamic and phase Equilibria calculations, Dekker, New York, 1995.
- [19] Azeddine Bouraqadi Idrissi., *Extraction par solvant : Etude et modélisation du système tributylphosphate – acides monocarboxyliques*, Thèse de Doctorat, INP Toulouse, (2006).
- [20] S.A. Ahmad, R.S. Tanwar, R.K. Gupta, A. Khanna. Interaction parameters for multi-component aromatic extraction with sulfolane, *Fluid Phase Equilibria* 220 (2004), pp.189-198
- [21] Ranjan Kumar Sahoo, Tamal Banerjee, Syed Akhlaq Ahmad, A. Khanna., Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations, *Fluid Phase Equilibria* 239 (2006), pp.107–119.

CHAPITRE II : MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES LIQUIDES EN UTILISANT LES MODELES THERMODYNAMIQUES

- [22] Hideki Higashiuchj, Yujirg Sakuragi, Yoshio Iwai, Yasuhiko Arai, Masanori Nagatani. Measurement and correlation of liquid-liquid equilibria of binary and ternary systems containing methanol and hydrocarbons, *Fluid Phase Equilibria*, 36 (1987), pp. 35-47.
- [23] Dilek Özmen,. Determination and correlation of liquid–liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethyl maleate) ternary systems at $T = 298.2\text{K}$, *Fluid Phase Equilibria* 269 (2008), pp. 12–18.
- [24] Ricardo Rappel, Luiz Mário Nelson de Góis, Silvana Mattedi,.Liquid–liquid equilibria data for systems containing aromatic+ nonaromatic + sulfolane, *Fluid Phase Equilibria* 202 (2002), pp. 263–276
- [25] Chen-Feng Kao, Wen-Churng Lin,.Liquid–liquid equilibria of alkane(C10–C14)+ octylbènezene + sulfolane, *Fluid Phase Equilibria* 165 (1999),pp. 67–77.
- [26] S.Ismail Kırbaslar, Selin Sahin, Mehmet Bilgin,. Liquid + liquid equilibria of (water + propionic acid +alcohol) ternary systems, *J. Chem. Thermodynamics* 38 (2006) 1503-1509.
- [27] M. Mohsen-Nia et al, Liquid + liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane), *J. Chem. Thermodynamics* 37 (2005) 1111-1118.
- [28] Chen DongChu, Ye HongQi, Wu Hao. Liquid + liquid equilibria of {heptane+xylene+N-formylmorpholine} ternary system; *J. Chem. Thermodynamics* 39 (2007), pp.1571-1577.

CHAPITRE III :
PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la détermination des données d'équilibre pour les différents systèmes ternaires Eau/Méthanol/Dichlorométhane, Eau/Ethanol/Dichlorométhane, Eau/1-Propanol/Dichlorométhane, Eau/Méthanol/ Diethyl éther, Eau/Ethanol/ Diethyl éther, Eau/1-Propanol/ Diethyl éther, n-Heptane/Toluène/Aniline, n-Heptane/Toluène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Sulfolane. 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.

III.2. Détermination des données d'équilibre :

III.2.1. Etude des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires de type : Eau(1) +Alcool(2) + Solvant(3)

III.2.1.1. Matérielles, Produits et Technique expérimentale

Produits

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 :

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Caractéristiques Substance	Provenance	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mole)	Densité d^{20}	Indice de réfraction n_D^{20}
Eau (H ₂ O)			18.0153	1.000	Littérature [1-3] 1.3333 Mesuré 1.3334
Méthanol (CH ₃ O)	Prolabo (Merck Eurolab)	>99.2%	32.0419	0.791	Littérature [1-3] 1.3290 Mesuré 1.3288
Ethanol (C ₂ H ₆ O)	Prolabo (Merck Eurolab)	>99.2%	46.0684	0.789	Littérature [1-3] 1.3611 Mesuré 1.3609
1-Propanol (C ₃ H ₈ O)	Prolabo (Merck Eurolab)	>99.2%	60.095	0.800	Littérature [1-3] 1.3854 Mesuré 1.3857
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)	Prolabo (Merck Eurolab)	>99.5%	84.933	1.300	Littérature [1-3] 1.4241 Mesuré 1.4240
Diéthyle éther (C ₄ H ₁₀ O)	Prolabo (Merck Eurolab)	>99.5%	74.1216	0.714	Littérature [1-3] 1.3524 Mesuré 1.3522

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

Mode opératoire:

Les courbes binodales ont été déterminées en utilisant la méthode du point trouble (Cloud-Point) décrite en détail dans [4-8]. Les lignes d'attache ont été déterminées par la méthode de l'indice de réfraction décrite en détail par Briggs et Comings [9].

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

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Les courbes d'étalonnage

Pour chaque système, des mélanges binaires de volumes connus des deux constituants présentant une miscibilité partielle, sont préparés (pour la miscibilité des différents constituants dans l'eau voir, Tableau (III.2)). Le troisième constituant est ajouté progressivement au mélange à l'aide d'une burette. Le mélange ternaire obtenu est agité à température ambiante, à l'aide d'un agitateur muni d'une lampe pour permettre une bonne vision et observation de la disparition de la turbidité au point trouble. Après cette disparition (à volume connu du soluté), et à l'aide d'une micropipette, une petite quantité de la solution est prise afin de mesurer l'indice de réfraction de chaque échantillon préparé à l'aide du réfractomètre de type **EUROMEX RD 645** à une précision estimée de 10^{-4} .

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

Substance	méthanol	éthanol	1-propanol	dichlorométhane	Diethyl éther
Miscibilité dans l'eau (g/100g d'eau)	miscible	miscible	miscible	13 g·l ⁻¹	69 g·l ⁻¹

Tableau III.2 : Miscibilité des différents constituants dans l'eau [10].

Les données d'équilibre et détermination des isothermes de solubilité.

Des mélanges ternaires de solvant, soluté et de diluant de volume égal à 10ml mais avec de concentrations différentes sont préparés. L'agitation de 4 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 24 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.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

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/Alcool/solvant sont montrées sur les figures (III.1 à III.6).

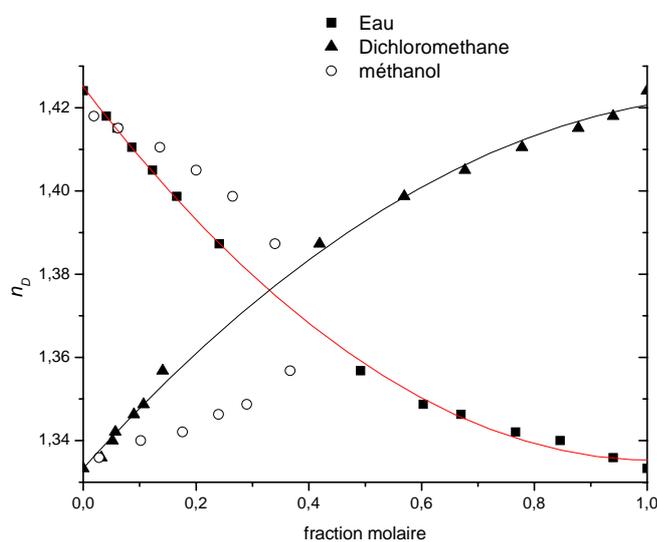


Figure III.1 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/Méthanol/Dichlorométhane à 293.15K

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

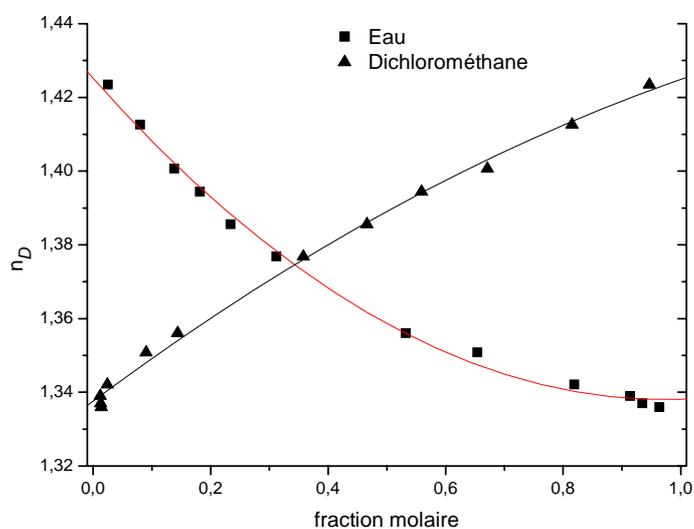


Figure III.2 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/Méthanol/Dichlorométhane à 293.15K

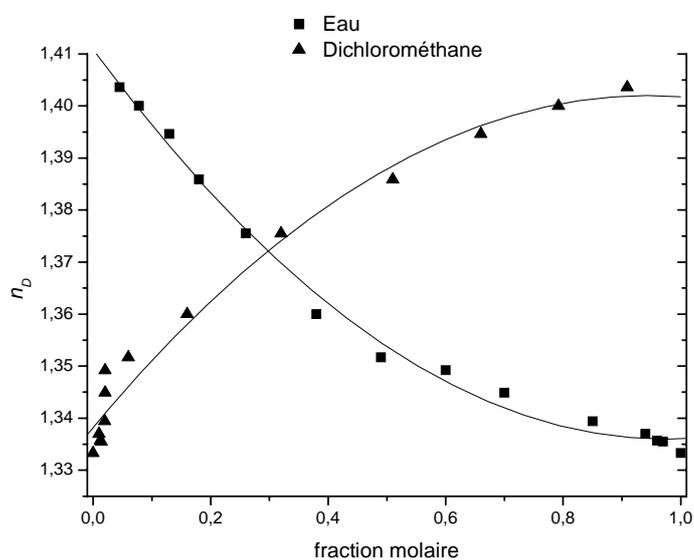


Figure III.3 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/1-Propanol/Dichlorométhane a 293.15K

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

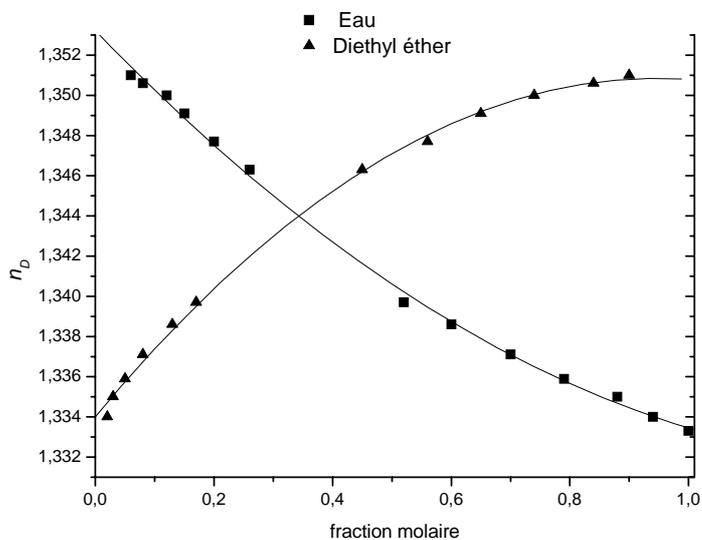


Figure III.4 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/Méthanol/Diethyl éther à 293.15K

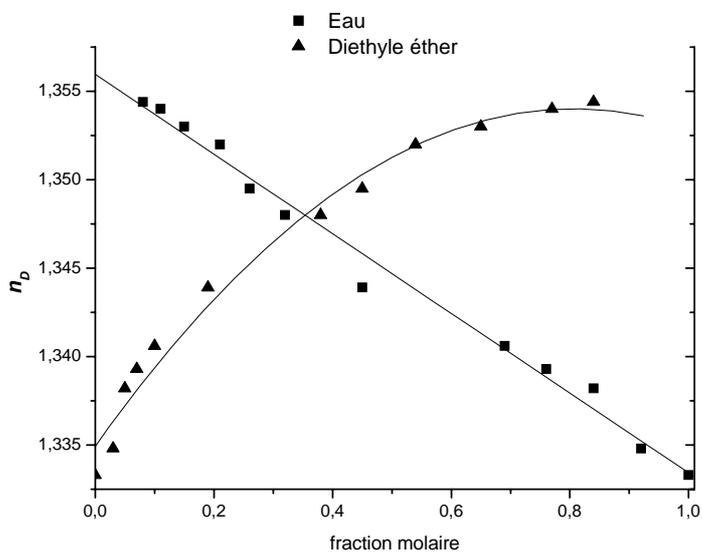


Figure III.5 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/Ethanol/Diethyl éther à 293.15K

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

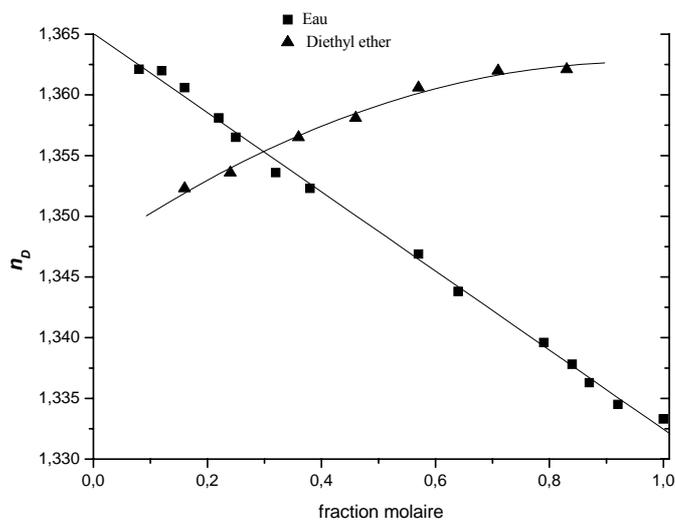


Figure III.6 : Courbes d'étalonnage pour le système Eau/1-Propanol/Diethyl éther à 293.15K

III.2.2. Etude des équilibres liquide-liquide du système ternaire n-Heptane(1) +Toluène, Xylène(2) + Aniline, Méthanol, Sulfolane (3) :

III.2.2.1. Processus Expérimental :

Dans cette section, nous allons présenter la procédure expérimentale pour déterminer les données d'équilibre liquide-liquide du système ternaire : n-heptane-toluène-aniline à 20°C par une autre méthode expérimentale. Pour les autres systèmes ternaires : n-heptane(1) + Xylène(2) + Méthanol, Sulfolane (3), on utilise la procédure expérimentale qui a été décrite précédemment.

Produits

Lors des études des équilibres de phases de ce type des systèmes, deux solvants, trois solutés et un diluant ont été utilisés, le tableau (III.3) récapitule les différentes caractéristiques physico-chimiques (données fournisseurs).

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Caractéristiques Substance	Provenance	Pureté (%)	Poids moléculaire (g/mole)	Densité d_4^{20}	Indice de réfraction n_D^{20}
n-heptane (C ₇ H ₁₆)	Sigma-Aldrich	>99.5%	100.21	1.000	Littérature [1-3] 1.3877 Mesuré 1.3875
toluène (C ₇ H ₈)	Sigma-Aldrich	>99.2%	92.14	0.791	Littérature [1-3] 1.4969 Mesuré 1.4967
xylène (C ₈ H ₁₀)	Sigma-Aldrich	>99.2%	93	0.864	Littérature [1-3] 1.4970 Mesuré 1.4966
méthanol (C ₃ H ₈ O)	Prolabo (Merck Eurolab)	>99.2%	32.0419	0.791	Littérature [1-3] 1.3290 Mesuré 1.3288
sulfolane (C ₄ H ₈ O ₂ S)	Sigma-Aldrich	>99.2%	120.17	1.26	Littérature [11] 1.4840 Mesuré 1.4842
aniline (C ₆ H ₅ NH ₂)	Sigma-Aldrich	>99.5%	93	1.022	Littérature [1-3] 1.5863 Mesuré 1.5861

Tableau III.3 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Mode opératoire:

Courbe d'étalonnage:

A l'aide d'une pipette on a réalisé des mélanges binaires de Toluène (A) et n-Heptane (B) de composition bien déterminée, et on mesure l'indice de réfraction de chaque mélange. On note pour chaque fois la composition et l'indice qui correspondent [12].

L'ensemble des résultats sont représentés par la figure ci-dessous.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

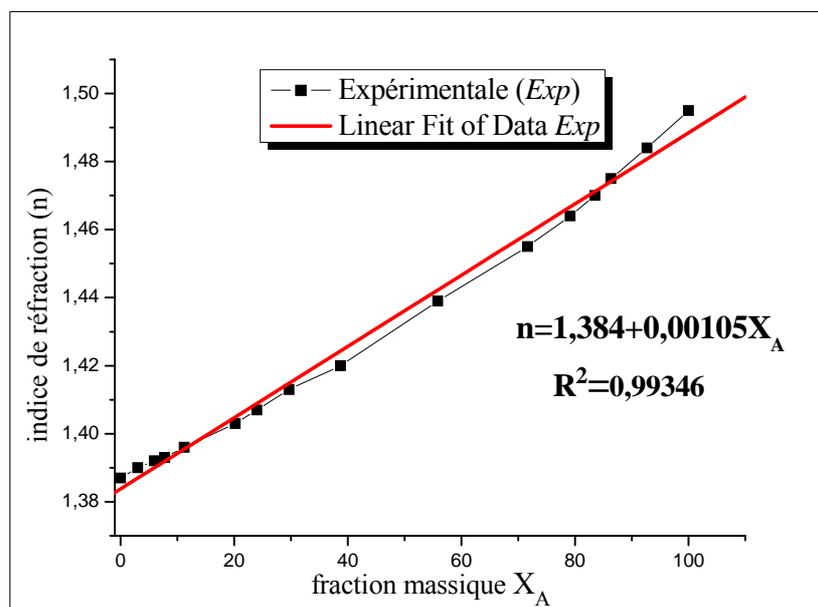


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage pour le système Toluène(X_A)/n-Heptane(X_B) à 293.15K

Construction de la courbe binodale

On détermine les points de la courbe binodale en rajoutant à un binaire homogène le troisième produit jusqu'à atteindre l'hétérogénéité. La phase la plus abondante est ainsi saturée. Il apparaît alors une deuxième phase insoluble sous forme d'un trouble (point trouble), on repère le volume versé, et on calcule la composition du mélange [12,13].

On prépare par pesée une série des mélanges binaires, en versant à la burette des différents volumes de soluté et de diluant.

On pèse trois fois l'erlen sur la balance, avant, après l'addition du premier volume de diluant (n-Heptane) et après l'addition de volume de soluté (Toluène), on note ces poids.

Nous dosons par le solvant (Aniline) jusqu'à l'apparition d'un trouble, et on note le volume du solvant versé. On calcule à l'aide des trois masses les fractions massiques/molaires de chacun des constituants du mélange ternaire obtenu.

On recommence la même mesure à partir de binaire Toluène /Aniline en dosant par n-Heptane jusqu'au trouble.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Deux séries de mesure sont nécessaires, l'une à partir de binaires n-Heptane - Toluène et l'autre à partir du binaires Aniline - Toluène, pour avoir des points sur toute la longueur de la courbe binodale.

Les résultats obtenus sont consignés dans le chapitre 5.

Construction des droites de conjugaison

Le mode opératoire consiste tout d'abord à la préparation de la charge, constituées généralement d'un soluté et d'un diluant, qui dans notre cas sont respectivement le Toluène et le n-Heptane (cette charge est mono-phasique). Ensuite on traite la charge par un solvant (*l'Aniline*) dans un bécher de 200cm³ et on agite à l'aide d'un barreau magnétique.

Le temps d'agitation nécessaire pour atteindre l'équilibre liquide-liquide a été fixé à 20 minutes pour chaque échantillon, ensuite on introduit le mélange dans une ampoule à décanter de 125 cm³ et on laisse ensuite décanter le mélange pendant deux heures (temps bien déterminer).

La décantation totale nous permettra de récupérer l'extrait et le raffinat et leur isolement nous permettra de déterminer les masses à l'aide d'une balance électronique.

Après pesage on procède à un lavage par L'HCl dilué. Ce lavage à L'HCl nous permet d'éliminer l'Aniline par cristallisation en Chlorate d'Aniline. Pour assurer l'élimination totale d'Aniline plusieurs lavages sont indispensables.

En suite on mesure l'indice de réfraction de la phase surnageante (mélange binaire de Toluène et n-Heptane restante après élimination d'Aniline), puis on filtre les cristaux obtenus sous vide, on les sèche et on détermine ensuite leurs masses.

Les mélanges initiaux et les résultats obtenus sont consignés dans l'annexe.

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.2.2.1.1. EXTRAPOLATION DES RESULTATS (méthode de calcul) :

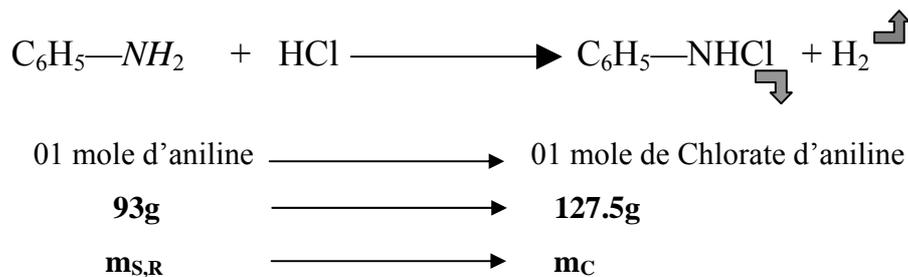
La détermination de ; l'isotherme de distribution, l'isotherme de sélectivité, l'isotherme de miscibilité et les lignes d'équilibre est basée sur la connaissance des compositions de l'extrait et du raffinat.

Dans ce travaille on procède à l'analyse du raffinat et en déduit la composition correspondante en extrait (phase organique) par un bilan massique.

Analyse du raffinat :

A- Détermination de la fraction massique de solvant dans le raffinat (X_S) :

Selon la réaction de cristallisation, on peut déterminer la quantité d'aniline contenue dans le raffinat, en connaissant la masse des cristaux formés.



Sachant que :

m_C : masse des cristaux obtenus

$m_{S,R}$: masse d'aniline contenue dans le raffinat.

Par application de la règle de trois on a

$$m_{S,R} = \frac{93}{127.5} \times m_C \quad (\text{III.1})$$

Connaissant la masse totale du raffinat (m_R) (mesurée à l'aide d'une balance électronique). On détermine X_S comme suit :

$$X_S = \frac{m_{S,R}}{m_R} \quad (\text{III.2})$$

$$\text{D'où } X_S = \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \quad (\text{III.3})$$

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

B- détermination de la fraction massique de toluène dans le raffinat (X_A)

$$X_A = \frac{m_{A,R}}{m_R} \quad (\text{III.4})$$

D'où :

m_R : est déjà déterminé donc il nous reste à déterminer $m_{A,R}$ (masse de toluène dans le raffinat).

On peut déterminer la composition du raffinat sans solvant (x_A) à partir de la mesure de l'indice de réfraction de la phase aqueuse après élimination de solvant, en se référant à la courbe d'étalonnage tracée auparavant.

Soit x_A la composition obtenue

$$x_A = \frac{m_{A,R}}{m_R - m_{S,R}} \quad (\text{III.5})$$

$$m_{A,R} = x_A (m_R - m_{S,R})$$

On remplace $m_{S,R}$ avec sa valeur obtenue dans l'équation (3.1) on obtient :

$$m_{A,R} = x_A \left(m_R - \frac{93}{127.5} \times m_C \right) \quad (\text{III.6})$$

On substitue (3.6) en (3.4) on obtient

$$X_A = x_A \left(1 - \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \right) \quad (\text{III.7})$$

C- détermination de la fraction massique de n-heptane dans la raffinat (X_B)

$$X_B = \frac{m_{B,R}}{m_R} \quad (\text{III.8})$$

De la même manière que précédemment on détermine la masse $m_{B,R}$ à partir de x_B

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

$$m_{B,R} = x_B (m_R - m_{S,R})$$

or

$$x_A + x_B = 1 \Rightarrow x_B = (1 - x_A)$$

$$\text{d'ou } m_{B,R} = (1 - x_A)(m_R - m_{S,R}) \quad (\text{III.9})$$

D'après les équations (3.9),(3.8) et(3.1) on obtient :

$$X_B = (1 - x_A) \left(1 - \frac{93}{127.5} \times \frac{m_C}{m_R} \right) \quad (\text{III.10})$$

ANALYSE DE L'EXTRAIT

L'analyse de l'extrait est fait par voie analytique comme suit :

A- détermination de la masse totale de l'extrait :

Le bilan massique total, s'écrit :

$$M = E + R$$

$$\text{Soit } E = M - R$$

$$\text{Donc } m_E = m_{Tot} - m_R$$

La masse totale est obtenue à partir de la densité et du volume utilisé pour chaque constituant (est aussi confirmé avec le pesage directement avec la balance électrique)

Soit V_A, V_B et V_S les volumes de, toluène, n-heptane et d'aniline constituant le mélange (M).

Connaissant les densités de chacun des trois constituants, on peut déduire la masse correspondant à chaque volume et en suite la masse globale du mélange M, on prend les masse en gramme et les volumes en cm^3 on peut écrire

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

$$\begin{aligned}m_A &= d_A^{20} \times V_A \\m_B &= d_B^{20} \times V_B \\m_S &= d_S^{20} \times V_S\end{aligned}\tag{III.11}$$

Ou la mass totale

$$m_{Tot} = m_A + m_B + m_S$$

On remplace les masses de chaque composant par sa valeur

$$m_{Tot} = d_A^{20} \times V_A + d_B^{20} \times V_B + d_S^{20} \times V_S\tag{III.12}$$

De (3.11) et (3.12)

$$m_E = V_A d_A^{20} + V_B d_B^{20} + V_S d_S^{20} - m_R\tag{III.13}$$

B- détermination de la fraction massique de toluène dans l'extrait (Y_A)

$$Y_A = \frac{m_{A,E}}{m_E}\tag{III.14}$$

La conservation de masse par chaque constituant implique

$$m_A = m_{A,R} + m_{A,E} \Leftrightarrow m_{A,E} = m_A - m_{A,R}\tag{III.15}$$

de (3.14) et (3.15) on déduit

$$Y_A = \frac{m_A - m_{A,R}}{m_A + m_B + m_S - m_R}\tag{III.16}$$

On détermine Y_B et Y_S d'une manière analogue à celle utilisée en paragraphe **(B)**

$$Y_B = \frac{m_B - m_{B,R}}{m_A + m_B + m_S - m_R}\tag{III.17}$$

$$Y_S = \frac{m_S - m_{S,R}}{m_A + m_B + m_S - m_R}\tag{III.18}$$

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

C – détermination de la composition de l'extrait sans solvant :

$$y_A = \frac{m_{A,E}}{m_E - m_{S,E}}$$
$$y_B = \frac{m_{B,E}}{m_E - m_{S,E}}$$

Détermination du point critique :

Généralement le point critique déterminé graphiquement (construction de la courbe de corrélation) n'est qu'un point probable parmi tant d'autres possibles. Il est donc indispensable de la confirmer expérimentalement [14].

L'expérience consiste à réaliser un mélange binaire constitué de (A) et (S), de composition égale à celle du point critique supposé et on procède ensuite au titrage de ce mélange binaire goutte à goutte, que l'on arrête juste à l'apparition des phases et on note le volume du diluant (B) utilisé.

Après décantation on sépare les deux phases et on les analyse, et si elles ont la même composition et la même masse, le point critique réel est le point critique supposé, sinon le point supposé est rejeté.

Dans ce dernier cas on choisit un autre point critique et on refait la même démarche que précédemment jusqu'à l'obtention de deux phases de même composition et la même masse.

Cependant pour limiter le domaine d'investigation on opère comme suit :

Par extrapolation de la courbe de conjugaison on cerne la zone d'existence du point critique.

On réalise deux mélanges binaires de composition x'_1 et x'_2 ($x'_1=30\%$ et $x'_2=35\%$ en masse de A), ensuite on titre chacun par le solvant, juste à l'apparition des phases, on arrête le titrage et on note le volume de solvant utilisé.

Après décantation on sépare les deux phases et on détermine leurs masses.

Cinq cas sont alors possibles :

- 1-) $m_{E1} = m_{R1}$ dans ce cas le point critique réel est confondu avec P_{C1}
- 2-) $m_{E2} = m_{R2}$ le point critique réel est P_{C2} .
- 3-) $m_{E1} > m_{R1}$ et $m_{E2} < m_{R2}$

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

Dans ce dernier cas le point critique réel se trouve sur l'arc $P_{C1}P_{C2}$ et on réalise un mélange

binaire de composition x_3' tel que $x_3' = \left(\frac{x_1' + x_2'}{2} \right)$ et on titre comme avant.

3-1) si- $m_{E3} = m_{R3}$ le point critique réel est le point P_{C3}

3-2) si- $m_{E3} < m_{R3}$ le point critique réel se trouve sur l'arc $P_{C1}P_{C2}$, donc l'intervalle $[x_1', x_3']$ est rejeté et on travaille seulement sur l'intervalle $]x_3', x_2' [$ jusqu'à l'obtention d'un système de $m_{Ei} = m_{Ri}$

4) si- $m_{E1} < m_{R1}$ le point critique réel se trouve sur l'arc $P_{C1}S'$.

Dans ce cas, on choisit un x_i' qui nous permet d'obtenir un système de $m_{Ei} > m_{Ri}$, une fois que x_i' est obtenu, on recommence la procédure du troisième cas précédent.

5) si- $m_{E2} > m_{R2}$

Le point critique réel se trouve sur l'arc $P_{C2}b$, dans ce cas on choisit un point de l'intervalle $]x_2', A [$ qui nous permet d'obtenir un système de $m_{Ei} < m_{Ri}$ et on refait le titrage.

- Dans notre projet, l'extrapolation de la courbe de conjugaison (figure V) nous donne :

$$x_1' = 30\% \text{ en A (\% massique)}$$

$$x_2' = 35\% \text{ en A (\% massique)}$$

Le titrage donne :

$$V_{B1} = 19.5 \text{ cm}^3 \quad ; \quad m_{E1} = 23.165\text{g} \quad ; \quad m_{R1} = 19.373\text{g}$$

$$V_{B2} = 27.5 \text{ cm}^3 \quad ; \quad m_{E2} = 18.528\text{g} \quad ; \quad m_{R2} = 31.728\text{g}$$

Donc $m_{E1} > m_{R1}$ et $m_{E2} < m_{R2}$

C'est bien le troisième cas :

$$\text{On choisit } x_3' = \left(\frac{x_1' + x_2'}{2} \right) = \frac{30 + 35}{2} = 32.5\%$$

On réalise alors un nouveau mélange binaire constitué de A et S et on titre.

Le titrage de ce dernier a donné :

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

$$V_{B3} = 21.60 \text{ cm}^3$$

$$m_{E3} = 20.801 \text{ g}$$

$$m_{R3} = 23.844 \text{ g}$$

$m_{E3} < m_{R3}$ donc le point critique réel se trouve sur l'arc $P_{C1}P_{C3}$, on refait la même chose.

$$\text{Soit } x'_4 = \left(\frac{x'_1 + x'_3}{2} \right) = \frac{30 + 32.50}{2} = 31.25\%$$

On réalise un mélange de composition x'_4 qu'on titre, on obtient :

$$V_{B4} = 20.9 \text{ cm}^3$$

$$m_{E4} = 21.831 \text{ g}$$

$$m_{R4} = 21.580 \text{ g}$$

Donc on peut dire que le point critique réel est presque confondu avec P_{C4}

$x' \times 100$	$V_S \text{ (cm}^3\text{)}$	$V_A \text{ (cm}^3\text{)}$	$V_B \text{ (cm}^3\text{)}$	$m_E \text{ (g)}$	$m_R \text{ (g)}$
30	20	10.5	19.5	23.165	19.373
35	20	12.7	27.5	18.528	31.373
32.5	20	11.4	21.6	20.801	23.844
31.25	20	10.8	20.9	21.831	21.831

Tableau III.4 : Détermination du point critique

L'analyse de E_4 et R_4 nous a donnée :

Composition de R_4 :

$$n = 1.403$$

$$m_C = 13 \text{ g}$$

Composition de E_4 :

$$n = 1.402$$

$$m_C = 13.80 \text{ g}$$

par application des équations (3.3),(3.7) et (3.10) on obtient :

Composition de $R_4 = (21\% \text{ de A, } 31\% \text{ de B, } 48\% \text{ de S)}$

Composition de $E_4 = (20\% \text{ de A, } 30\% \text{ de B, } 50\% \text{ de S)}$

Donc P_{C4} c'est bien le point critique réel de composition : $P_c = (21\% \text{ de A, } 30\% \text{ de B, } 49\% \text{ de S)}$

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.3. Références citées dans le chapitre III

- [1] Lide, D. R. Handbook of Chemistry and Physics, 83th ed.; CRC Press Inc.: Boca Raton FL, 2002.
- [2] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 17th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989-1990.
- [3] Yitzhak Marcus, The Properties of Solvents, vol. 4, John Wiley & Sons Ltd, England, 1999.
- [4] 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 (2000) 898-901.
- [5] 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 (2001) 1452-1456.
- [6] D. F.Othmer, R. E.White, E.Trueger, Liquid-Liquid Extraction Data, Ind. Eng. Chem., 33 (1941) 1240-1248.
- [7] Stanford W. Briggs, Edward W. Comings, Effect of Temperature on Liquid-Liquid Equilibrium, Ind. Eng. Chem. 35 (1943) 411-417.
- [8] Letcher, T. M.; Sizwana, P. M. Liquid-liquid Equilibria for mixtures of alkanol +water + a methyl substituted benzene at 25 °C. Fluid Phase Equilibria. 1992, 74, 203-217.
- [9] Briggs, S. W.; Comings, E. W. Tie-line correlations and plait point determination. Ind. Eng. Chem. 1943, 35,411-415.
- [10] Riddick, A. J.; Bunger, B.W. ; Sacano, K. T., "Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification"; 4th edn., Wiley, New York, 1986.
- [11] David C. Shallcross, Physical Property Data Book for Engineers and Scientists, 1ed, The Institution of Chemical Engineers, 2004.
- [12] A. Housseine, A.H. Meniai, M. Korichi,. Salting-out effect of single salts NaCl and KCl on the LLE of the systems (water + toluene + acetone), (water +cyclohexane + 2-propanol) and (water + xylene + methanol), Desalination 242 (2009) 264–276.
- [13] D. Özmen, U. Dramur and B. Tatli,. liquid-liquid equilibria of propionic acid - water - solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

298.15°k, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No. 04, pp. 647 - 657, October - December 2004.

- [14] Robert E. Treybal; Liquide Extraction, First edition (1951), McGRAW-HILL ENGINEERING SERIES.

CHAPITRE IV :
METHODES D'OPTIMISATION

CHAPITRE IV METHODES D'OPTIMISATION

IV.1. INTRODUCTION

Dans les vingt dernières années, on a vu que l'ensemble des techniques mathématiques et algorithmiques de résolution de problèmes de base se développent considérablement. Les progrès significatifs des techniques d'évaluation associés à l'augmentation considérable de la capacité de calcul des machines permettent aujourd'hui de traiter des problèmes de plus en plus complexes, avec des tailles des données de plus en plus importantes. L'une des conséquences de ceci est que la construction même des modèles, de façon fiable et efficace, n'est plus un problème secondaire mais elle est devenue un problème central.

En outre, d'autres problèmes apparaissent, aussi bien dans le monde des techniques numériques que dans les méthodes de simulation. Du point de vue des premières, la résolution numérique de systèmes d'équations de grande taille (millions ou milliards d'équations et d'inconnues, voire une infinité) n'est pas une tâche aisée. En ce qui concerne la simulation, la prise en charge de la rareté de certains événements est un problème non trivial.

IV.2. Les problèmes d'optimisation

La résolution des problèmes d'optimisation est utilisée dans un grand nombre de domaines en génie des procédés [1-10]. A l'origine, ce sont les militaires qui se sont intéressés à ces questions au cours de la seconde guerre mondiale. C'était en fait un nouveau domaine de recherche en mathématiques appliquées qui a vu le jour avec la recherche opérationnelle. Le développement de l'informatique a ouvert de nouveaux horizons à la résolution de ces problèmes, et a permis un élargissement massif des champs d'application de ces techniques.

La résolution d'un problème d'optimisation et un problème complexe, car de nombreux facteurs interviennent et interagissent entre eux. Néanmoins, l'optimisation appliquée au domaine de génie des procédés permet de résoudre des problèmes qui étaient insolubles auparavant et aboutit souvent à des solutions originales.

Dans ce chapitre, nous présentons différentes méthodes de résolution. L'ensemble de ces méthodes est tellement vaste qu'il est impossible de tout exposer. Ainsi, nous présentons les principales méthodes de résolution.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.3. Les éléments d'optimisation [11]

L'optimisation est une des mathématiques consacré à l'étude du (ou des) minimum(s)/maximum(s) d'une fonction à une ou plusieurs variables sur un certain domaine de définition, de l'étude de leur existence à leur détermination, en général par la mise en œuvre d'un algorithme et par suite un programme. Pour mener à bien une opération, plusieurs éléments sont indispensables et conditionnent la solution trouvée. La figure suivante présente les quatre éléments essentiels à la résolution d'un problème d'optimisation.

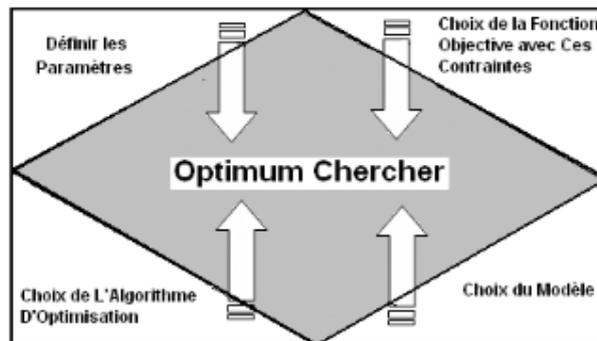


Figure IV.1 : Eléments indispensable d'optimisation

En général, un grand nombre de paramètres sont indispensables, il faut être capable de définir les paramètres utiles à l'optimisation. Certains paramètres ont une influence sur la fonction choisie, d'autres pas. Etant donné le coût des simulations, seul les paramètres influents sont à retenir :

Une fonction objective : définit l'objectif à atteindre. La définition de cette fonction est en fait un problème délicat. Car le problème est formulé en un problème d'optimisation par l'intermédiaire de la fonction objective. C'est elle qui est au centre de l'optimisation, c'est donc elle que dépend la pertinence de la solution.

Un modèle : précis, robuste et malléable du système étudié est indispensable. Ce modèle doit être utilisable sur un domaine d'étude le plus large possible.

Un algorithme d'optimisation : permet de trouver la solution. Différentes méthodes d'optimisation existent et en sont présentées.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.4. Caractéristiques [11]

IV.4.1. Sensibilité et robustesse d'une méthode d'optimisation

La méthode d'optimisation est conditionnée par des paramètres de contrôle et des conditions initiales (valeurs initiales des variables de conception, valeurs initiales des paramètres de contrôle,...). Elle peut être caractérisée selon le modèle de la boîte noire illustré en figure (IV.2).

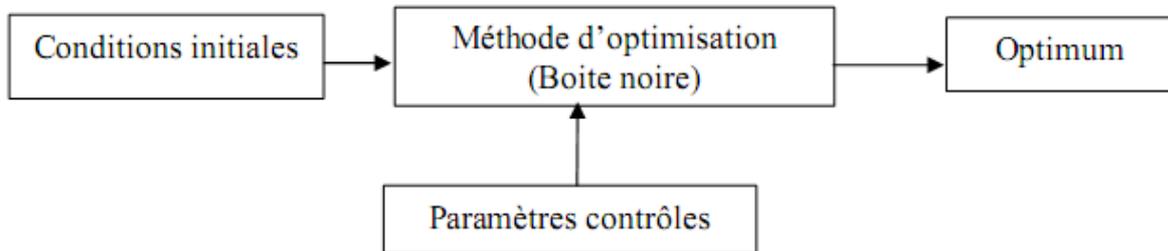


Figure. IV.2 : Modèle de la boîte noire

L'efficacité d'une méthode d'optimisation est liée à la sensibilité et à la robustesse par rapport aux paramètres de contrôle et aux conditions initiales. Lorsque les variables de conception doivent prendre une valeur bien précise pour que la méthode de résolution converge vers l'optimum d'une fonction donnée, la méthode est dite sensible aux conditions initiales. Une méthode d'optimisation est robuste si pour une même valeur des paramètres de contrôle et des conditions initiales, elle est capable de trouver l'optimum de fonctions très différentes.

Une méthode parfaite devrait être totalement insensible aux conditions initiales et aux variables de conception et converger vers l'optimum quelles que soient la fonction objective et les contraintes.

IV.4.2. Opérateurs de recherche fondamentaux

La recherche de l'optimum d'une fonction est généralement réalisée à l'aide de deux opérateurs fondamentaux : l'exploration et l'exploitation.

L'exploration permet une localisation imprécise de l'optimum global alors que l'exploitation affine cette solution en augmentant la précision de l'optimum.

Le succès et l'efficacité d'une technique de résolution dépendent la plupart du temps d'un compromis entre l'exploration et l'exploitation. Certaines méthodes toutefois n'utilisent qu'un seul de ces opérateurs pour parvenir à l'optimum. Ainsi, les méthodes déterministes, exploitant les dérivées de la fonction objective et des contraintes pour atteindre rapidement et

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

précisément le minimum local le plus proche du point de départ, privilégie l'exploitation au détriment de l'exploration.

Tout algorithme d'optimisation doit utiliser ces deux stratégies pour trouver l'optimum global: l'exploration pour la recherche de régions inexplorées de l'espace de recherche, et l'exploitation pour exploiter la connaissance acquise aux points déjà visités et ainsi trouver des points meilleurs. Ces deux exigences peuvent paraître contradictoires mais un bon algorithme de recherche doit trouver le bon compromis entre les deux. Une recherche purement aléatoire est bonne pour l'exploration mais pas pour l'exploitation alors que la recherche dans le voisinage est une bonne méthode d'exploitation mais pas d'exploration.

IV.4.3. Mode de recherche de l'optimum

Lorsque l'évolution de la méthode de résolution est prévisible et ne laisse aucune place au hasard, celle-ci est qualifiée de déterministe. En revanche les méthodes dites stochastiques s'appuient sur des mécanismes de transition probabiliste qui peuvent conduire à des résultats différents pour des conditions initiales et des paramètres de contrôle identiques.

Les méthodes déterministes sont qualifiées de méthodes locales, c'est-à-dire qu'elles convergent vers un optimum dépendant uniquement du point de départ, qu'il soit local ou global. A l'opposé, les techniques stochastiques sont reconnues comme des méthodes globales qui permettent de localiser l'optimum global.

IV.4.4. Ordre d'une méthode de résolution

Les méthodes de résolution peuvent être classées à partir de leur ordre selon qu'elles nécessitent ou non le calcul des dérivées de la fonction objectif et des fonctions contraintes par rapport aux paramètres. Une méthode est dite d'ordre zéro si elle utilise uniquement la connaissance de la fonction elle-même. Elle est d'ordre un si elle requiert le calcul des dérivées premières et d'ordre deux s'il lui faut aussi accéder aux dérivées secondes.

Les méthodes d'ordre zéro sont en général peu précises et convergent plus lentement vers l'optimum. En revanche, elles offrent l'avantage d'éviter le calcul du gradient, ce qui est intéressant lorsque la fonction n'est pas différentiable ou que le calcul de son gradient représente un coût important. C'est notamment le cas des modèles éléments finis.

Les méthodes d'ordre un permettent d'accélérer la localisation de l'optimum, puisque le gradient donne l'information sur la direction de l'amélioration. Par contre elles sont applicables seulement aux problèmes où les fonctions objectives et contraintes sont continûment différentiables.

IV.5. Classification des méthodes d'optimisation

Sachant que ces méthodes, en général, exécutent une recherche itérative de la solution optimale, nous nous contentons de proposer un classement basé sur le principe de cette recherche, ainsi nous distinguons quatre groupes de méthodes (voir figure IV.3) :

- *Déterministes*
- *Stochastiques*
- *Heuristiques*
- *Hybrides*

La recherche menée par les méthodes déterministes est guidée par des critères mathématiques et analytiques, tandis que pour les méthodes stochastiques, une partie de la recherche est conduite de façon aléatoire. Quant aux méthodes heuristiques, la recherche est réalisée en suivant certaines règles empiriques, celles-ci simulant la « stratégie humaine » de prise de décisions.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

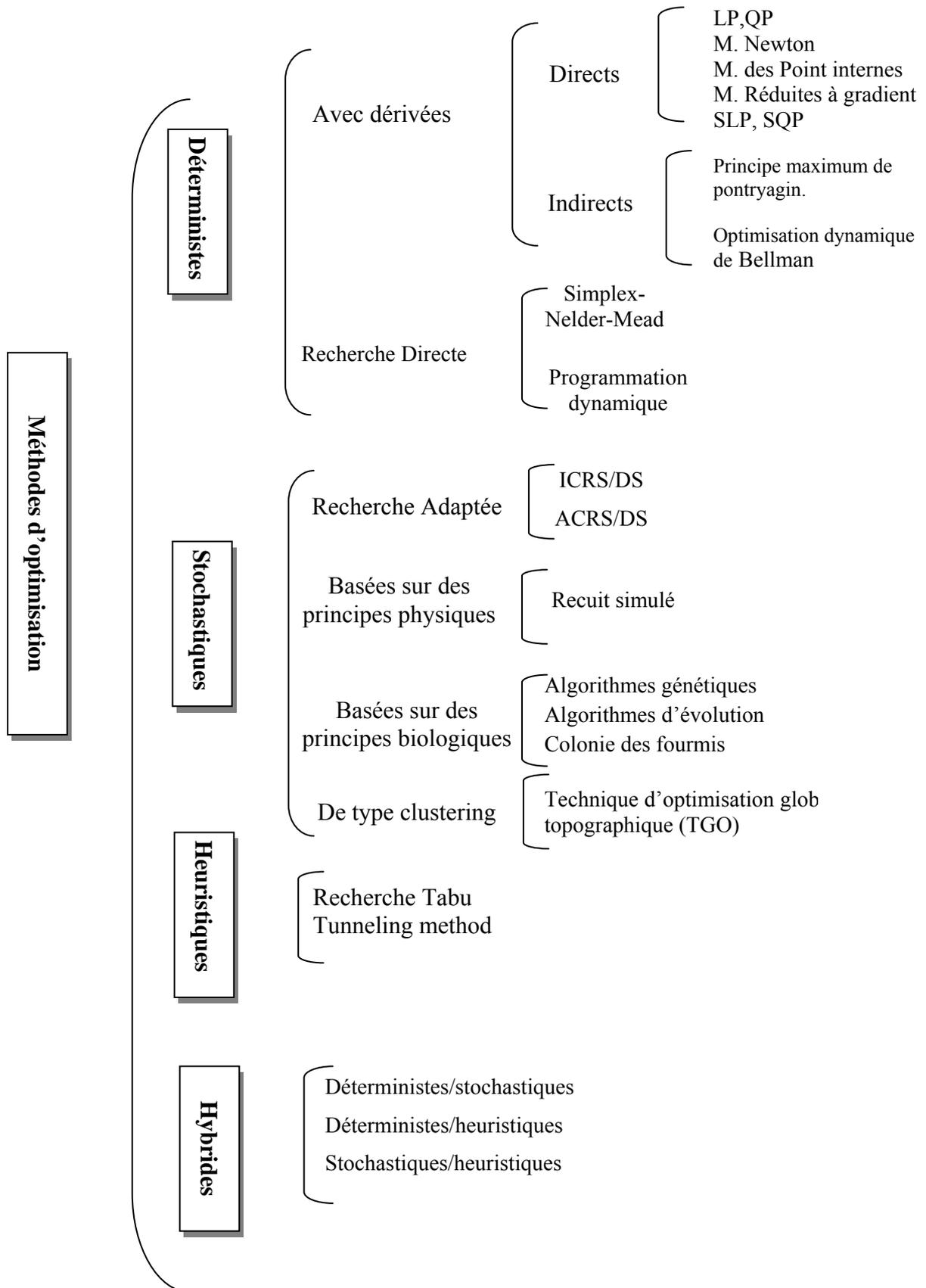


Figure IV.3 : Classement des méthodes numériques appliquées aux problèmes d'optimisation.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.5.1. Les méthodes déterministes

Ces méthodes se subdivisent selon l'utilisation, ou non, de dérivées partielles du critère et des contraintes pour déterminer la direction de la recherche. Il y a donc deux groupes : *les méthodes utilisant des dérivées* et *les méthodes de recherche directe*.

IV.5.1.1. Les méthodes de recherche utilisant les dérivées

Ces méthodes commencent le calcul avec un point spécifié par l'utilisateur (point d'initialisation). La solution optimale est ensuite recherchée, de façon itérative, en suivant la direction estimée à l'aide du gradient (par exemple en suivant la pente la plus prononcée).

Ces méthodes de recherche sont de nature locale, c.a.d. qu'elles convergent vers une solution proche du point d'initialisation du calcul. Cette caractéristique est acceptable pour des problèmes convexes (un seul optimum est possible), dans ce cas la convergence est faite de manière rapide et exacte [12].

Selon la stratégie de résolution, ces méthodes sont divisées en deux groupes : directs et indirects. Les uns calculent directement le point optimal, tandis que les autres résolvent le problème posé par la satisfaction des conditions nécessaires d'optimalité.

IV.5.1.2. Les méthodes indirectes basées sur les dérivés

Une solution candidate est optimale si celle-ci satisfait aux conditions nécessaires d'optimalité.

Les méthodes indirectes expriment ces conditions nécessaires sous forme d'un système d'équations mathématiques pour, ensuite, les résoudre. Dans ce groupe se trouvent, par exemple, les méthodes basées sur le principe maximum de Pontryagin [13] et l'optimisation dynamique de Bellman [12,14]. Ces méthodes peuvent gérer des contraintes linéaires. Si les variables d'état initial et final sont spécifiées dans le problème, c.a.d. un problème à deux frontières ou limites, le calcul peut être réalisé suivant différentes approches [15].

Ces méthodes sont de nature locale. De plus, celles-ci ne sont pas recommandées pour résoudre des problèmes complexes ou à grande échelle.

IV.5.1.3. Les méthodes directes basées sur les dérivées du critère

En général, ces méthodes utilisent le gradient du critère pour déterminer la direction de recherche, ou bien la matrice des dérivées secondes pour calculer un nouveau point dont le critère d'optimisation est évalué. Cette démarche se poursuit de manière itérative tant que de meilleures solutions sont trouvées. Le calcul s'arrête si la méthode converge vers une solution ou si elle atteint un nombre maximal d'itérations.

La programmation quadratique séquentielle, les méthodes de Newton, les méthodes de point interne (interior-points methods), les méthodes de projection des gradients (gradient-rejection methods) et les méthodes à gradient réduit (reduced gradient methods), sont des méthodes directes.

En amont du calcul, le problème doit être dûment posé sous la forme d'un problème de programmation non-linéaire. Une pratique courante est de discrétiser le problème, pour le résoudre ensuite par programmation quadratique séquentielle (SQP) : Le calcul débute par la proposition des conditions d'initialisation, pour lesquelles le modèle dynamique est intégré, ensuite le critère d'optimisation et les contraintes sont évalués (à des points fixes). Puis, une méthode d'optimisation est utilisée pour calculer les nouveaux paramètres. Le calcul est réalisé de façon itérative jusqu'à l'obtention de la meilleure solution [16-18].

Selon le niveau de discrétisation du problème originel, ces méthodes peuvent suivre une approche séquentielle ou une approche simultanée de résolution. Certains auteurs [12,14] utilisent le terme « programmation quadratique successive » évitant ainsi la possible confusion avec le type d'approche utilisé.

- Dans l'approche séquentielle, seules les variables de décision (U) sont discrétisées, la recherche se fait dans l'espace des commandes et que le modèle est simulé en boucle interne. [19,20]. Cette technique est équivalente à la méthode de paramétrisation des variables de commande (control vector parametrisation method, CVPM) présentée dans les travaux de Balsa-Canto [21] et de Zorrilla [22]. Ces auteurs utilisent cependant une méthode stochastique pour calculer l'optimum.
- Dans l'approche simultanée (ou de transcription directe), les variables de control (U), comme les variables d'état (X) sont discrétisées, ce qui donne un problème à grande échelle. Les stratégies de solution de cette formulation sont citées par [14]. Le problème d'optimisation et le modèle sont ainsi couplés, et le problème n'est résolu qu'une seule fois.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

Le multiple *shooting* est un pont entre ces deux approches : toutes les variables (de contrôle et d'état) sont discrétisées, le temps est divisé par des petits intervalles et les modèles dynamiques sont intégrés séparément pour chaque élément du temps [14,23-25]. Les variables de commande sont traitées de la même manière que pour l'approche séquentielle, mais des contraintes d'égalité sont ajoutées, entre chaque couple d'éléments du temps, pour assurer la continuité des valeurs des variables d'état.

Les méthodes utilisant les dérivées sont de nature locale. Leur temps de calcul croît rapidement avec le nombre de variables optimisées. De plus, leur robustesse dépend de la disponibilité des solutions réalisables (qui satisfont toutes les contraintes) dès le début du calcul, ainsi que de l'absence de discontinuités dans le critère et les contraintes.

IV.5.1.4. Les méthodes de recherche directe

Ces méthodes sont basées sur la comparaison des évaluations du critère pour différentes solutions, elles peuvent être appliquées à des problèmes non-dérivables ou possédants des discontinuités. Gill et *al* [26], insistent sur le fait que ces méthodes doivent être applicables en dernier recours car, en dépit de leur simplicité, elles réclament un grand temps de calcul (qui augmente exponentiellement avec le nombre des variables) et la convergence à la solution optimale n'est pas toujours assurée. Or, les méthodes basées sur les dérivées sont plus rapides et fiables.

- La méthode simplex (méthode « polytope ») est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle génère une séquence de solutions par déplacement d'un ensemble de $n+1$ points (déterminant les coins d'un polytope) dans un espace de dimension n . A chaque itération une nouvelle solution remplace le plus mauvais des $n+1$ points [27].
- La programmation dynamique agit sur un autre principe : celle-ci définit les trajectoires (de chaque variable de décision) à travers un ensemble de coordonnées intervalle (de temps) – degré d'action. Le problème est résolu en choisissant les meilleures combinaisons des variables d'action, en remontant dans le temps. Un inconvénient de cette méthode est le temps de calcul : celui-ci augmente exponentiellement avec le nombre de variables de décision et leur niveau de discrétisation. Luus et *al*[28], utilise une stratégie de diminution progressive de l'espace de recherche afin de réduire le temps de calcul.

IV.5.2. Les méthodes stochastiques

Ces méthodes se caractérisent par l'évaluation d'une solution candidate choisie au hasard dans l'univers de recherche. En suivant le classement proposé par *Banga et al* [29], elles se divisent en méthodes de recherche stochastique dirigée, celles basées sur des principes biologiques ou physiques, et les méthodes du type clustering. Des références sur leur principe de calcul, ainsi que diverses applications industrielles sont données dans le même travail.

En général, le calcul débute en utilisant des valeurs arbitraires (souvent choisies au hasard) et la recherche continue jusqu'à la satisfaction d'une condition d'arrêt : soit le maximum d'itérations est atteint, soit il n'a pas de progrès significatif d'une itération à l'autre.

Certaines de ces méthodes (algorithmes génétiques et évolutifs) évaluent plusieurs candidats en parallèle pour, ensuite, générer un nouvel espace de recherche proche des meilleures solutions.

Ceci, ajouté au caractère aléatoire de la recherche, augmente la probabilité de trouver l'optimum global. La localisation de l'optimum global n'est jamais garantie en un nombre fini d'itérations.

Néanmoins, dans la pratique, il est suffisant de trouver une solution satisfaisante dans le temps de calcul.

Ces méthodes, assez simples à utiliser et à implémenter, sont plus adaptées aux problèmes à plusieurs optima ou à la présence des variables discrètes. De plus, elles n'ont pas besoin d'information concernant le problème original (qui est traité comme une boîte noire), ce qui est intéressant lorsque la méthode d'optimisation et le simulateur (modèle dynamique) ont été programmés séparément.

IV.5.2.1. Les méthodes de recherche stochastique dirigée

Ces méthodes ont été développées dans le domaine de mathématique appliqué. Dans ce domaine, Carrasco et Banga [30] présentent deux méthodes basées sur la paramétrisation du vecteur de contrôle, suivi par une recherche stochastique de l'optimum (Integrated Controlled Random Search for Dynamic Systems, ICRS/DS et Adaptive Randomly Directed Search for Dynamic Systems, ARDS/DS). La recherche est dirigée par des paramètres qui contrôlent le pas de recherche initiale, la réduction progressive de l'espace de recherche et la

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

convergence à l'optimum. Les solutions candidates sont générées à travers d'une fonction gaussienne.

IV.5.2.2. Les méthodes inspirées sur des comportements biologiques

Les algorithmes génétiques (de façon plus générale : algorithmes d'évolution) sont basés sur des principes de sélection naturelle (d'après Darwin) : les espèces s'adaptent –de génération en génération- à leur environnement à travers l'acquisition, la sélection et la conservation de certaines caractéristiques. De manière similaire, ces méthodes génèrent itérativement de meilleures solutions en imitant des mécanismes de reproduction, de mutation et de survie [31]. Différentes stratégies sont utilisées pour diminuer le temps de calcul et faciliter la convergence, par exemple, la diminution de l'espace de recherche lorsqu'on s'approche de la solution optimale [32], l'utilisation des fonctions de pénalisation pour accélérer la convergence[33], ou bien l'utilisation d'un taux de mutation proportionnel à la qualité de la solution [34]. Le principe de calcul des algorithmes génétiques sera abordé dans la prochaine section. Une autre méthode qui utilise des principes biologiques est l'optimisation du type colonie des fourmis [29, 35-37].

IV.5.2.3. Les méthodes du type clustering

Ces méthodes dérivent des procédures d'initialisation multiple : de nombreuses recherches sont réalisées en partant de divers points, distribués dans toute la région d'optimisation, pour obtenir un ensemble des optima locaux dont la meilleure solution sera sélectionnée. Mais les méthodes du type clustering sont plus performantes car elles évitent la détermination répétée des mêmes solutions locales, en suivant la procédure suivante :

- Prélèvement des points dans la région d'intérêt
- Groupement des points qui donnent le même optimum local
- Utilisation d'une technique de clustering pour reconnaître ces groupes ultérieurement (par exemple les points au voisinage des optima locaux).

Ainsi, une fois chaque cluster identifié, on peut effectuer une seule recherche locale. On détermine ainsi l'ensemble des solutions locales pour enfin sélectionner l'optimum global. Avec cette technique le temps de calcul est court et la probabilité de trouver l'optimum global est supérieure. A partir de cette technique présentée par *Becker* et *Lago* [38], d'autres méthodes ont été conçues, comme la technique d'optimisation globale topographique (TGO, topographical global optimization) [39].

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.5.2.4. Les méthodes inspirées des principes physiques

Ces méthodes sont basées sur des phénomènes physiques. La méthode la plus connue est le recuit simulé (simulate annealing, SA) qui recrée, par simulation, le phénomène de cristallisation des solides fondus au cours d'une diminution lente de la température : dans ces conditions les atomes adoptent la configuration la plus stable pendant la formation des cristaux [40,41].

IV.5.3. Les méthodes Heuristiques

Ces méthodes utilisent des règles de décision qui sont la transcription de certaines stratégies de recherche « intelligente » humaine. Par exemple, la recherche Tabu (Tabu search) est une sorte de méthode de recherche de voisinage [42]. Le calcul débute par la recherche de la meilleure solution au voisinage d'un point d'initialisation. Cette quête continue, en prenant la dernière solution comme nouveau point de départ, autant de fois qu'il soit nécessaire. Au cours du calcul, la méthode adopte des stratégies « intelligentes » pour perfectionner sa recherche, par exemple :

- L'interdiction de tester plusieurs fois la même solution,
- La désignation des solutions plus ou moins prometteuses,
- La recherche plus poussée au voisinage des solutions prometteuses,
- L'interdiction de négliger une région de recherche, etc.

Un autre exemple des méthodes heuristiques sont les algorithmes tunneling (tunneling algorithms) [43].

IV.5.4. Méthodes hybrides

Le mode d'hybridation qui semble le plus fécond concerne la combinaison entre les méthodes de voisinage et l'approche d'évolution. L'idée essentielle de cette hybridation consiste à exploiter pleinement la puissance de recherche de méthodes de voisinage et de recombinaison des algorithmes évolutifs sur une population de solutions.

Alors que de plus en plus de travaux sont réalisés en utilisant des méthodes hybrides (stochastique/déterministe) dans le but de réaliser une recherche globale. Cette dernière est accomplie par des méthodes stochastiques, suivie par une recherche locale (typiquement déterministe) autour de l'optimum global. Par exemple, on peut trouver dans la bibliographie des stratégies *branch and bound* / stochastiques [44], recuit simulé / optimisation locale [45],

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

algorithmes génétiques / programmation quadratique séquentielle [46], ou bien stochastique-programmation dynamique [47].

IV.6. Méthodologie de travail

Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'une stratégie d'optimisation, pour la détermination des paramètres d'interaction des modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC) ainsi prédit les données d'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaire Eau/Alcools/Dichlorométhane ou Diethyl éther, n-Heptane/Toluène/Aniline, n- Heptane / Toluène /Méthanol, n-Heptane/Xylène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Sulfolane. Dans ce but, les équilibres de phases liquides seront optimisés par des méthodes numériques basées sur :

- 1- La méthode de simplex-Nelder-Mead (NMS);
- 2- La méthode de recuit simulé (Simulated Annealing, SA) ;
- 3- Les algorithmes génétiques (Genetic Algorithm, GA) ;
- 4- La méthode d'harmonie (Harmony Search Algorithm, HSA) ;
- 5- Les méthodes hybrides (SA-NMS, GA-NMS)

IV.6.1. Méthode de Nelder & Mead

Cette méthode est une extension de la méthode du simplexe introduite initialement par Spendley et al [48]. Pour un système à n variables la méthode démarre avec $(n+1)$ points définissant ainsi un simplexe initial. Le premier point (P_0) est estimé et les autres sont calculés par la relation suivante

$$P_i = P_0 + \lambda.E_i$$

Avec

λ : Constante.

E_i : Un Vecteur.

La méthode est constituée de trois étapes :

Etape1 : Réflexion

Etape2 : Expansion

Etape3 : Contraction

1ère Etape :

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

La fonction objective F est considérée à n variables indépendantes et est évaluée à $(n+1)$ point ($P_0, P_1, P_2 \dots P_n$). Les points dans le simplexe initial ne doivent pas être très loin les uns des autres ou très rapprochés pour éviter les divergences.

2^{ème} Etape

Les valeurs de F sont calculées à tous les points et celui " P_h " où F prend la valeur la plus grande " F_h " est réfléchi à travers le centre de gravité P_c des autres points pour donner le point d'essai P^I . Ces coordonnées sont définies par la relation:

$$P^I = P_c + \alpha(P_c - P_h)$$

3^{ème} Etape

- Si la valeur " F^I " au point " P^I " est minimale, on passe à l'étape 4.
- Si la comparaison de " F^I " avec toutes les autres valeurs de " F " sauf " F_h " montre que " F^I " n'est pas la plus grande, on remplace " P_h " par " P^I " et on passe à l'étape 6.
- Si " F^I " est plus grande que les autres valeurs de " F " sauf " F_h ", on remplace " P_h " par " P^I " et on passe à l'étape 5.
- Si " F^I " est aussi plus grande que " F_h " on passe directement à l'étape 5.

4^{ème} Etape

Un nouveau point d'essai " P^{II} ", est défini par l'expansion du simplexe par la relation:

$$P^{II} = P_c + \gamma(P_c - P_h)$$

Si " F^{II} " est minimale, on remplace " P_h " par " P^{II} ", et on passe à l'étape 6.

Si non on remplace " P_h " par " P^I ", et on passe à l'étape 6.

5^{ème} Etape

Un nouveau point d'essai " P^{II} ", est défini par la contraction du simplexe par la relation

$$P^{II} = P_c - \beta(P_c - P_h)$$

- Si la valeur " F^{II} " au point " P^{II} " est plus petite que " F_h " on remplace " P_h " par " P^{II} ", et on passe à l'étape 6

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

- Si " F^I " est plus grande que " F_h " la contraction a échoué et alors tous les points seront remplacés par le point " P_L " où F est le plus faible, par la relation suivante:

$$P_i = P_i + (P_i + P_L)/2$$

Et on passe à l'étape 6

6^{ème} Etape

Dans cette étape, on vérifie si on a bien atteint le minimal de la fonction F et cela par le critère de la déviation standard en comparant sa valeur avec une autre prédéfinie :

$$SD^2 = \sum(F_i - M)^2 / n$$

M : la valeur moyenne des F_i .

Si la valeur de SD est plus grande que celle prédéfinie, on passe à l'étape 2.

Si non, la fonction a bien convergé, les meilleurs paramètres sont pris comme des valeurs de coordonnées au point pour lequel F est minimale.

La valeur prédéfinie de SD est en général 10^{-6}

Les valeurs α, β et γ sont estimées dans le chapitre 5

P_0 : Point initial

P_h : Point le plus élevé (*highest*)

P_c : Centre de gravité

P^I : Point de réflexion

P^{II} : Point d'expansion.

P_L : Point le plus faible (*lowest*).

IV.6.2. Les Algorithmes Génétiques

Les algorithmes génétiques appartiennent à une famille d'algorithmes appelés stochastiques dont le but est d'obtenir une solution approchée [49], en un temps correct, à un problème d'optimisation, lorsqu'il n'existe pas de méthode exacte pour le résoudre. Les algorithmes génétiques utilisent la notion de sélection naturelle développée par le scientifique Charles Darwin au XIX^{ème} siècle.

Dans cette théorie, une population d'individus évolue grâce au mécanisme de la reproduction sexuée. Les individus les plus adaptés à leur milieu se reproduisent plus que les autres, favorisant les caractères les plus adaptés. Ainsi une girafe avec un cou plus long que

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

les autres aura accès à plus de nourriture, et aura donc plus de chances de survivre et de se reproduire. Ses descendants auront un cou plus long, et en moyenne la population de girafe aura un cou plus long.

L'utilisation d'algorithmes génétiques dans la résolution de problèmes est à l'origine des recherches de John Holland dès 1960. La nouveauté introduite a été la prise en compte de l'opérateur de croisement en complément des mutations, et c'est cet opérateur qui permet le plus souvent de se rapprocher de l'optimum d'une fonction en combinant les gènes contenus dans les différents individus de la population [50-52].

IV.6.2.1. Principe

Les algorithmes génétiques classiques introduits par Holland s'appuient fortement sur un codage universel sous forme de chaînes 0/1 de longueur fixe et un ensemble d'opérateurs génétiques : les sélections, les croisements ou recombinaison et les mutations. Un individu sous ce codage, appelé un chromosome, représente une configuration du problème. Les opérateurs « génétiques » sont définis de manière à opérer aléatoirement sur un ou deux individus sans aucune connaissance sur le problème.

La génétique a mis en évidence l'existence de plusieurs opérateurs au sein d'un organisme donnant lieu au brassage génétique. Ces opérations interviennent lors de la phase de reproduction lorsque les chromosomes de deux organismes fusionnent.

Ces opérations sont imitées par les algorithmes génétiques afin de faire évoluer les populations de solutions de manières progressives.

IV.6.2.1.1. Les sélections :

Pour déterminer quels individus sont plus enclins à obtenir les meilleurs résultats, une sélection est opérée. Ce processus est analogue à un processus de sélection naturelle, les individus les plus adaptés gagnent la compétition de la reproduction tandis que les moins adaptés meurent avant la reproduction, ce qui améliore globalement l'adaptation.

Il existe plusieurs techniques de sélection, les principales sont :

1- Sélection par rang,

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

- 2- Probabilité de sélection proportionnelle à l'adaptation,
- 3- Sélection par tournoi,
- 4- Sélection uniforme.

IV.6.2.1.2. Les croisements ou recombinaison :

Lors de cette opération, deux chromosomes s'échangent des parties de leurs chaînes, pour donner de nouveaux chromosomes. Ces croisements peuvent être simples ou multiples. Dans le premier cas, les deux chromosomes se croisent et s'échangent des portions d'ADN en un seul point. Dans le deuxième cas, il y a plusieurs points de croisement. Pour les algorithmes génétiques, c'est cette opération qui est prépondérante. Sa probabilité d'apparition lors d'un croisement entre deux chromosomes est un paramètre de l'algorithme génétique. En règle générale, on fixe la proportion d'apparition à 0.8.

IV.6.2.1.2. Les mutations :

D'une façon aléatoire, un gène peut, au sein d'un chromosome être substitué à un autre. De la même manière que pour les croisements, on définit ici un taux de mutation lors des changements de populations qui est généralement compris entre 0.001 et 0.01. Il est nécessaire de choisir pour ce taux une valeur relativement faible de manière à ne pas tomber dans une recherche aléatoire et conserver le principe de sélection et d'évolution. La mutation sert à éviter une convergence prématurée de l'algorithme.

IV.6.2.1.3. Codage :

Pour les algorithmes génétiques, un des facteurs les plus importants, si ce n'est le plus important, est la façon dont sont codés les solutions, c'est-à-dire les structures de données qui coderont les gènes.

Codage binaire :

Le principe est de coder la solution selon une chaîne de bit. Ce type de codage est le plus utilisé car il présente plusieurs avantages [50-,51]. Il existe au moins un côté négatif qui fait que d'autres existent. Ce codage est peu naturel par rapport à un problème donné.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

Codage à caractère multiple :

Ce type de codage est plus naturel que le codage binaire. Il est utilisé dans de nombreux cas poussés [50,53].

Codage sous forme d'arbre :

Ce codage utilise une structure arborescente avec une racine de laquelle peuvent être issus un ou plusieurs fils. Un de leurs avantages est qu'ils peuvent être utilisés dans le cas de problèmes ou les solutions n'ont pas une taille finie. Les arbres de tailles quelconques peuvent être formés par le biais de croisement et de mutations.

Le problème de ce type de codage est que les arbres résultants sont souvent difficiles à analyser et que l'on peut se retrouver avec des arbres dont la taille est importante.

Pour le choix du type de codage, il suffit de choisir celui qui semble le plus naturel en fonction du problème à traiter et développer ensuite l'algorithme de traitement.

Bien que les algorithmes génétiques soient considérés aujourd'hui comme une méthode d'optimisation, l'objectif initial consistait à concevoir des systèmes d'apprentissage généraux, robustes et adaptatifs, applicables à une large classe de problèmes.

L'universalité d'un tel algorithme pose évidemment des problèmes d'efficacité en pratique. En effet, en tant que méthode d'optimisation, un algorithme génétique classique se base uniquement sur des opérateurs « aveugles ». Une autre voie intéressante pour améliorer l'efficacité des algorithmes génétiques consiste à combiner le cadre génétique avec d'autres méthodes de résolution [51].

IV.6.3. Le recuit simulé (Simulated Annealing, SA)

La méthode du recuit simulé est une généralisation de la méthode Monte-Carlo ; son but est de trouver une solution optimale pour un problème donné. Elle a été mise au point par trois chercheurs de la société IBM : *S. Kirkpatrick*, *C.D. Gelatt* et *M.P. Vecchi* en 1983, et indépendamment par *V. Cerny* en 1985 à partir de l'algorithme de *Metropolis* ; qui permet de décrire l'évolution d'un système thermodynamique [54-56].

La méthode du recuit simulé est basée sur un processus très utilisé en métallurgie pour obtenir un alliage sans défaut, ce processus est appelé « le recuit ».

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

On commence d'abord par chauffer le métal jusqu'à une certaine température où il devient liquide (les atomes peuvent donc circuler librement). Après avoir atteint ce stade, on abaisse la température très lentement de sorte à obtenir un solide [57]. Si cette baisse de température est brusque on obtient alors du verre ; si au contraire cette baisse de température est très lente (laissant aux atomes le temps d'atteindre l'équilibre statistique), nous obtiendrons des structures de plus en plus régulières, jusqu'à atteindre un état d'énergie minimale correspondant à la structure parfaite d'un Crystal, on dit alors que le système est « gelé ».

Au cas où cet abaissement de température ne se ferait pas assez lentement, il pourrait apparaître des défauts. Il faudrait alors les corriger en réchauffant de nouveau légèrement la matière de façon à permettre aux atomes de retrouver la liberté de mouvement, leur facilitant ainsi un éventuel réarrangement conduisant à une structure plus stable [57].

Tout nouvel état est obtenu en faisant subir un déplacement infinitésimal aléatoire à un atome quelconque. Soit ΔE la différence d'énergie occasionnée par une telle perturbation. Le nouvel état est accepté si l'énergie du système diminue ($\Delta E < 0$). Dans le cas contraire ($\Delta E = 0$), il est accepté avec une certaine probabilité:

$$\text{Prob}(\Delta E, T) = \exp(-\Delta E / k_B \cdot T)$$

Où T est la température du système et k_B une constante physique connue sous le nom de constante de *Boltzmann*.

A chaque étape, l'acceptation d'un nouvel état dont l'énergie n'est pas inférieure à celle de l'état courant est décidée en générant de manière aléatoire un nombre $q \in [0,1]$. Si q est inférieur ou égal à $\text{prob}(\Delta E, T)$, alors le nouvel état est accepté. Autrement l'état courant est maintenu. Metropolis et al, ont montré que l'utilisation répétée d'une telle règle fait évoluer le système vers un état d'équilibre thermique [58].

4. Algorithme :

4.1. L'algorithme de Metropolis :

Dans l'algorithme de Metropolis, on part d'une configuration donnée, et on lui fait subir une modification aléatoire. Si cette modification fait diminuer la fonction objectif (ou énergie du système), elle est directement acceptée ; Sinon, elle n'est acceptée qu'avec une probabilité égale à $\exp(\Delta E/T)$, cette règle est appelée critère de Metropolis [56,58].

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

4.2. L'algorithme du recuit simulé :

Le recuit simulé applique itérativement l'algorithme de Metropolis, pour engendrer une séquence de configurations qui tendent vers l'équilibre thermodynamique :

- 1) Choisir une température de départ $T=T_0$ et une solution initiale $S=S_0$;
- 2) générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle ;
- 3) comparer les deux solutions selon le critère de Metropolis ;
- 4) répéter 2 et 3 jusqu'à ce que l'équilibre statistique soit atteint ;
- 5) décroître la température et répéter jusqu'à ce que le système soit gelé. (Abecasis)

Dans un premier temps, T étant généralement choisi très grand, beaucoup de solutions même celles dégradant la valeur de la fonction objective - sont acceptées, et l'algorithme équivaut à une visite aléatoire de l'espace des solutions. Mais à mesure que la température baisse, la plupart des solutions augmentant l'énergie sont refusés, et l'algorithme se ramène à une amélioration itérative classique.

A température intermédiaire, l'algorithme autorise de temps en temps des transformations qui dégradent la fonction objective. Il laisse ainsi une chance au système de s'extraire d'un minima local [58].

Notons aussi que si la température est égale à 0, seules les solutions optimisant f sont acceptées. L'algorithme se comportera donc comme la méthode de la descente du gradient.

4.3. Etat initial de l'algorithme :

La solution initiale peut être prise au hasard dans l'espace des solutions possibles, elle peut aussi être générée par une heuristique classique, telle que la descente du gradient ou l'algorithme glouton. La température initiale doit être assez élevée, car c'est elle qui fixe la probabilité d'accepter ou de refuser les solutions défavorables à l'optimisation de la fonction f .

4.4. Variation de la température :

Deux approches sont possibles pour décroître la température [59] :

a) décroissance par paliers :

Pour chaque valeur de la température, on itère l'algorithme de Metropolis jusqu'à atteindre un équilibre statistique, puis on diminue la température.

b) Décroissance continue :

On fait baisser la température d'une façon continue, le plus courant est d'utiliser la loi suivante :

$$T_{i+1} = \alpha \cdot T_i \quad \text{ou, } \alpha < 1 \text{ (en général, } \alpha = 0.9 \text{ à } 0.99)$$

Le paramètre α est à choisir avec précaution ; En effet, s'il est choisi trop grand, la température baissera très rapidement et l'algorithme pourra être bloqué dans un minima local ; Si au contraire il est choisi trop petit, la température baissera très lentement et le temps de calcul sera très grand.

4.5. Amélioration :

Cet algorithme est parfois amélioré en ajoutant une variable qui mémorise la meilleure valeur rencontrée jusqu'à présent ; sans cela, l'algorithme pourrait converger vers une certaine solution, alors qu'on avait visité auparavant une solution meilleure [58].

IV.6.4. Algorithme de recherche d'harmonie (search harmony Algorithm, HSA)

L'harmonie de musique est une combinaison des bruits considérés comme une satisfaction d'un point de vue esthétique. L'harmonie en nature est un rapport spécial entre plusieurs ondes sonores qui ont différentes fréquences. Les exécutions musicales cherchent à trouver l'harmonie agréable (un état parfait) déterminé par une norme esthétique, juste comme le processus d'optimisation de trouver une solution globale d'une fonction objectif. Le lancement de chaque instrument musical détermine la qualité esthétique, conforme à la valeur de la fonction objective qui est déterminée par l'ensemble des valeurs assignées à chaque variable de décision. Ce nouvel algorithme HS est basé sur les processus normaux d'exécution musicale qui se produisent quand un musicien cherche un meilleur état d'harmonie, comme pendant l'improvisation dans le jazz. La figure (IV.4) montre les détails de l'analogie entre l'improvisation de musique et l'optimisation technique.

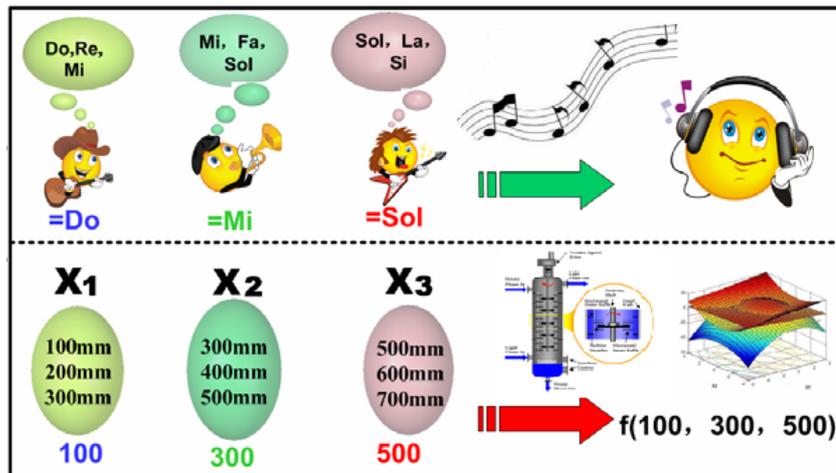


Figure IV.4 : Analogie entre l'improvisation en musique et la technique d'optimisation

Dans l'improvisation en musique, chaque joueur procède à n'importe quel lancement dans la marge possible, créant l'ensemble des vecteurs d'harmonie.

Si tous les lancements font une bonne harmonie, cette expérience est stockée dans la mémoire de chaque joueur, et la possibilité pour faire une bonne harmonie est augmentée la fois suivante. De même dans les techniques d'optimisation, chaque variable de décision est choisit aléatoirement au commencement dans un intervalle possible, faisant l'ensemble d'un vecteur de solution. Si toutes les valeurs des variables de décision donnent une bonne solution, cette expérience est stockée dans une mémoire, et la possibilité pour donner une bonne solution est également augmentée la fois suivante.

Quand un musicien improvise un lancement, habituellement, il suit n'importe laquelle des trois règles :

Règle 1 : jouant un lancement de sa mémoire,

Règle 2 : jouant un lancement adjacent d'un lancement de sa mémoire

Règle 3 : jouant le lancement totalement aléatoire de la gamme saine et possible.

Selon le concept ci- dessus, l'algorithme de HS comprend les cinq étapes suivantes :

IV.6.4.1. Les Étapes de l'Algorithme d'harmonie [60-63]

IV.6.4.1.1. Initialisation des paramètres du problème d'algorithme

Dans cette étape, les paramètres de l'algorithme sont initialisés : nombre HMS de solutions générées, taux de sélection HMCR, taux d'ajustement PAR et le critère d'arrêt (nombre maximum des recherches).

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

HMCR et PAR sont des paramètres qui sont employés pour améliorer le vecteur de solutions. Tous les deux sont définis dans l'étape 3.

IV.6.4.1.2. Initialisation de la mémoire d'harmonie

Dans l'étape 2, la matrice de mémoire d'harmonie, montrée dans la figure ci-dessous, est remplie aléatoirement par des vecteurs de solution et assortie par les valeurs de la fonction objective.

$$\mathbf{HM} = \left[\begin{array}{cccc|c} x_1^1 & x_2^1 & \dots & x_n^1 & f(\mathbf{x}^1) \\ x_1^2 & x_2^2 & \dots & x_n^2 & f(\mathbf{x}^2) \\ \vdots & \dots & \dots & \dots & \vdots \\ x_1^{HMS} & x_2^{HMS} & \dots & x_n^{HMS} & f(\mathbf{x}^{HMS}) \end{array} \right]$$

Figure IV.5 : Structure générale de la matrice HM

IV.6.4.1.3. Improvisation d'une nouvelle harmonie

Dans l'étape (3), un nouveau vecteur d'harmonie, est produit et basé sur trois règles :

- Considération de mémoire ;
- Ajustement de lancement,
- Choix aléatoire.

Le HMCR, qui varie entre 0 et 1, est le taux du choix d'une valeur parmi les valeurs historiques stockées dans HM., alors que (1-HMCR) est le taux du choix aléatoirement d'une valeur à partir de la gamme possible des valeurs.

$$x_i' \leftarrow \begin{cases} x_i' \in \{x_i^1; x_i^2; \dots; x_i^{HMS}\} w.p.HMCR \\ x_i' \in X_i \dots \dots \dots w.p.(1 - HMCR) \end{cases}$$

Dans le nouveau vecteur d'harmonie $\mathbf{x}' = (x_1', x_2', x_3', \dots, x_N')$, n'importe quel composant obtenu par la considération de mémoire est examiné pour déterminer s'il devrait être ajusté pour le lancer.

Cette opération emploie le paramètre de PAR qui est le taux d'ajustement de lancement.

$$PAR \text{ pour } x' \begin{cases} \text{oui} \rightarrow PAR \\ \text{Non} \rightarrow (1 - PAR) \end{cases}$$

Le lancement ajustant le processus est exécuté seulement après qu'une valeur soit choisie de HM. La valeur (1-PAR) place le taux de ne rien faire.

Les paramètres d'algorithme HMCR et PAR présentés dans cette étape aident à constater que les solutions globalement et localement sont améliorées.

IV.6.4.1.4. Mise à jour de mémoire d'harmonie

Si le nouveau vecteur d'harmonie $x' = (x'_1, x'_2, x'_3, \dots, x'_N)$ est meilleur que le plus mauvais vecteur d'harmonie dans le H.M, en terme de valeur de fonction objective, la nouvelle harmonie est incluse dans HM et la plus mauvaise harmonie existante est exclue de HM.

IV.6.4.1.5. Vérification de critère d'arrêt

Les calculs sont terminés quand le critère d'arrêt est satisfaisant. Sinon, les étapes 3 et 4 sont répétées.

IV.7. Application des méthodes d'optimisation

La détermination des données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés par les modèles NRTL et UNIQUAC décrit dans le chapitre II, nécessite la connaissance des paramètres d'interaction qui doivent être estimés en utilisant des données expérimentales et en minimisant la fonction objective déjà introduite au chapitre II, et qui est exprimée comme suit:

$$\min f = - \sum_{j=1}^{Np} \sum_{k=1}^{Nb} \sum_{i=1}^{Nc} W_{ijk} (x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{Exp})^2$$

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

Dans le but de déterminer les paramètres d'interaction de NRTL et UNIQUAC, nous avons développé un code de calcul en Matlab basé sur l'algorithme suivant :

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.7.1. NELDER-MEAD-SIMPLEX :

1. Fixer la température, le nombre de constituant N_c et le nombre de Tie-line k .
2. Faire entrer les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line
3. Estimer un état initial pour les paramètres du modèle NRTL ou UNIQUAC.
4. Optimiser ces paramètres par minimisation de la fonction objective en utilisant la méthode de minimisation de Simplex-Nelder-Mead (SNM).
5. Refaire les calculs (procédure itérative) jusqu'à ce que le critère d'arrêt.

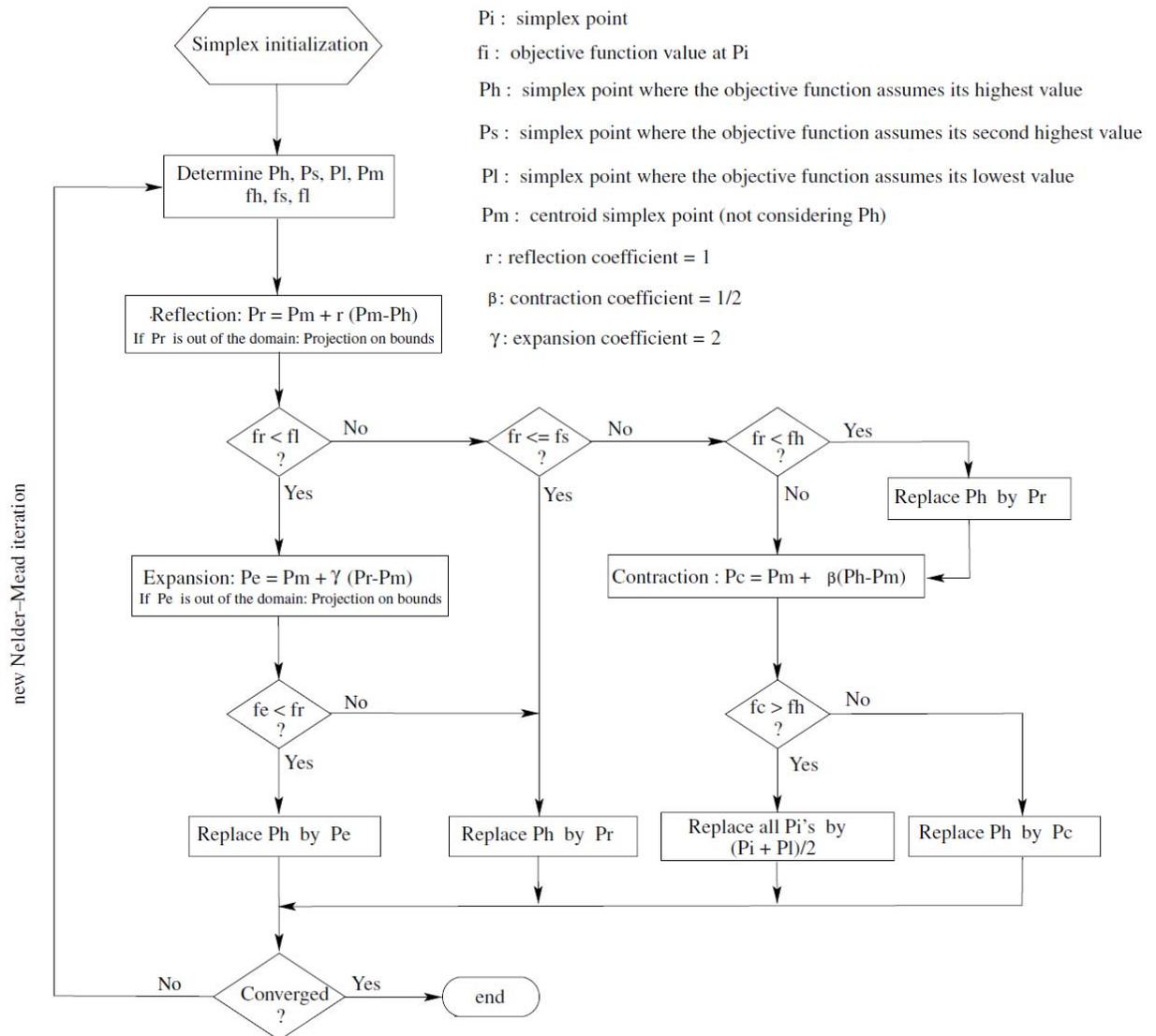


Figure IV.6 : Organigramme de la méthode Simplex.

IV.7.2. la méthode de recuit simulé (SA)

1. Fixer la température, le nombre de constituant N_c et le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line .
2. Choisir une température de départ $T=T_0$ et une solution initiale $x=x^0$;
3. Générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle ;
4. comparer les deux solutions selon le critère de Metropolis ;

$$\Delta E = f(x^{new}) - f(x^0)$$

5. Répéter 3 et 4 jusqu'a ce que l'équilibre statistique soit atteint ;
6. décroître la température et répéter jusqu'a ce que le système soit gelé.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

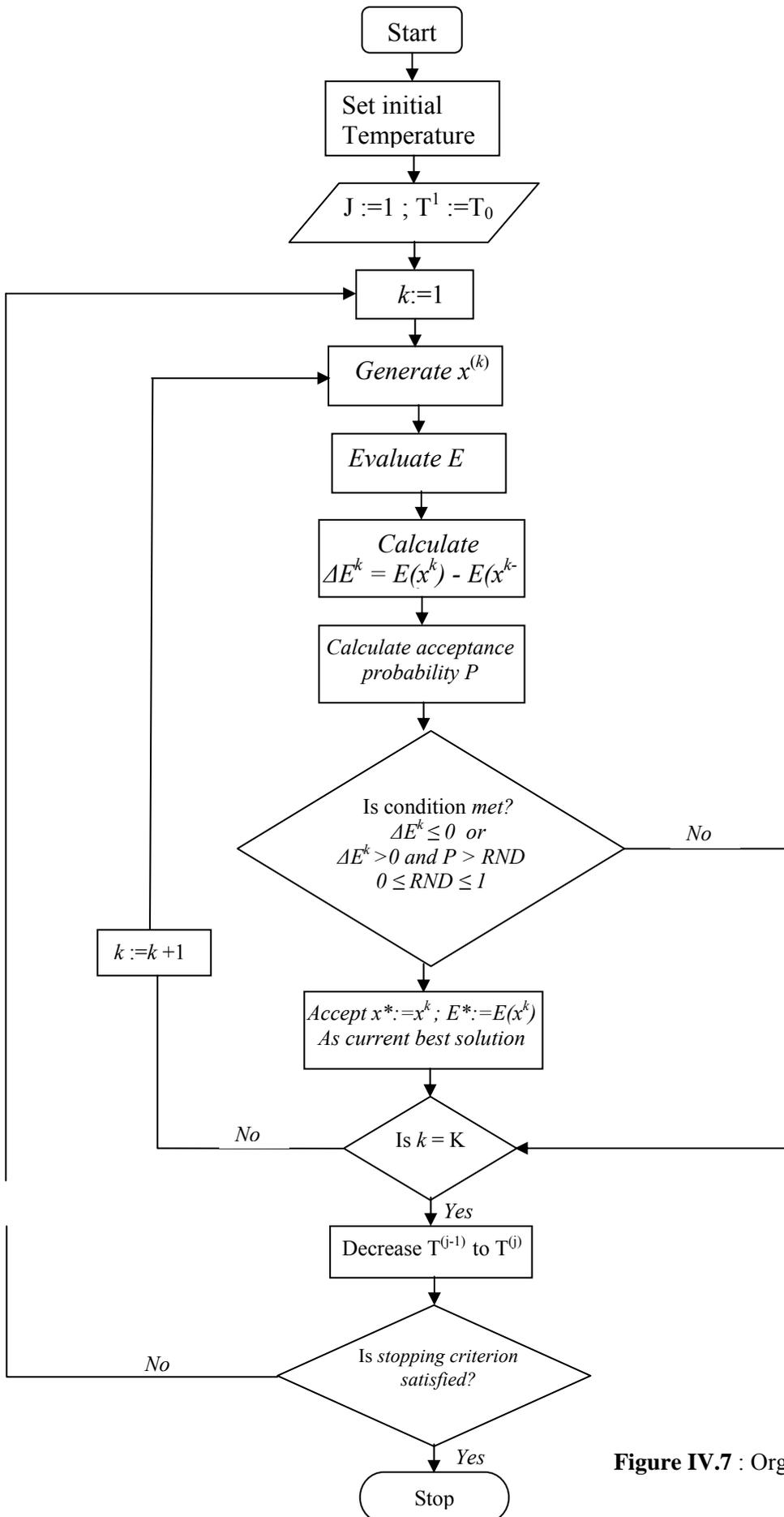


Figure IV.7 : Organigramme de la méthode recuit simulé.

IV.7.3. les algorithmes génétiques (GA)

La structure générale de fonctionnement d'un algorithme génétique décrit par Mélanie (1996) est le suivant :

1. *Fixer la température, le nombre de constituant N_c et le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.*
2. *génération aléatoire d'une population de chromosomes (P).*
3. *Évaluation de la fonction objective de chaque chromosome.*
4. *Création d'une nouvelle population en répétant les étapes suivantes jusqu'à ce que la nouvelle population soit complète :*
 - a. sélection de deux chromosomes parents en fonction de leur fitness.*
 - b. Avec une probabilité de croisement, croiser les deux parents pour former deux nouveaux chromosomes (enfants). Si les deux parents ne sont pas croiser, les enfants sont une réplique exacte des parents*
 - c. Avec une probabilité de mutation, muter les nouveaux enfants.*
 - d. Placer les deux nouveaux enfants dans la population.*
5. *Utilisation de la nouvelle population pour la prochaine exécution de l'algorithme.*
6. *Si la condition d'arrêt est satisfaite, alors arrêter la recherche et retenir la meilleure solution. Dans le cas contraire, continuer à l'étape 7.*
7. *Retourner à l'étape 2*

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

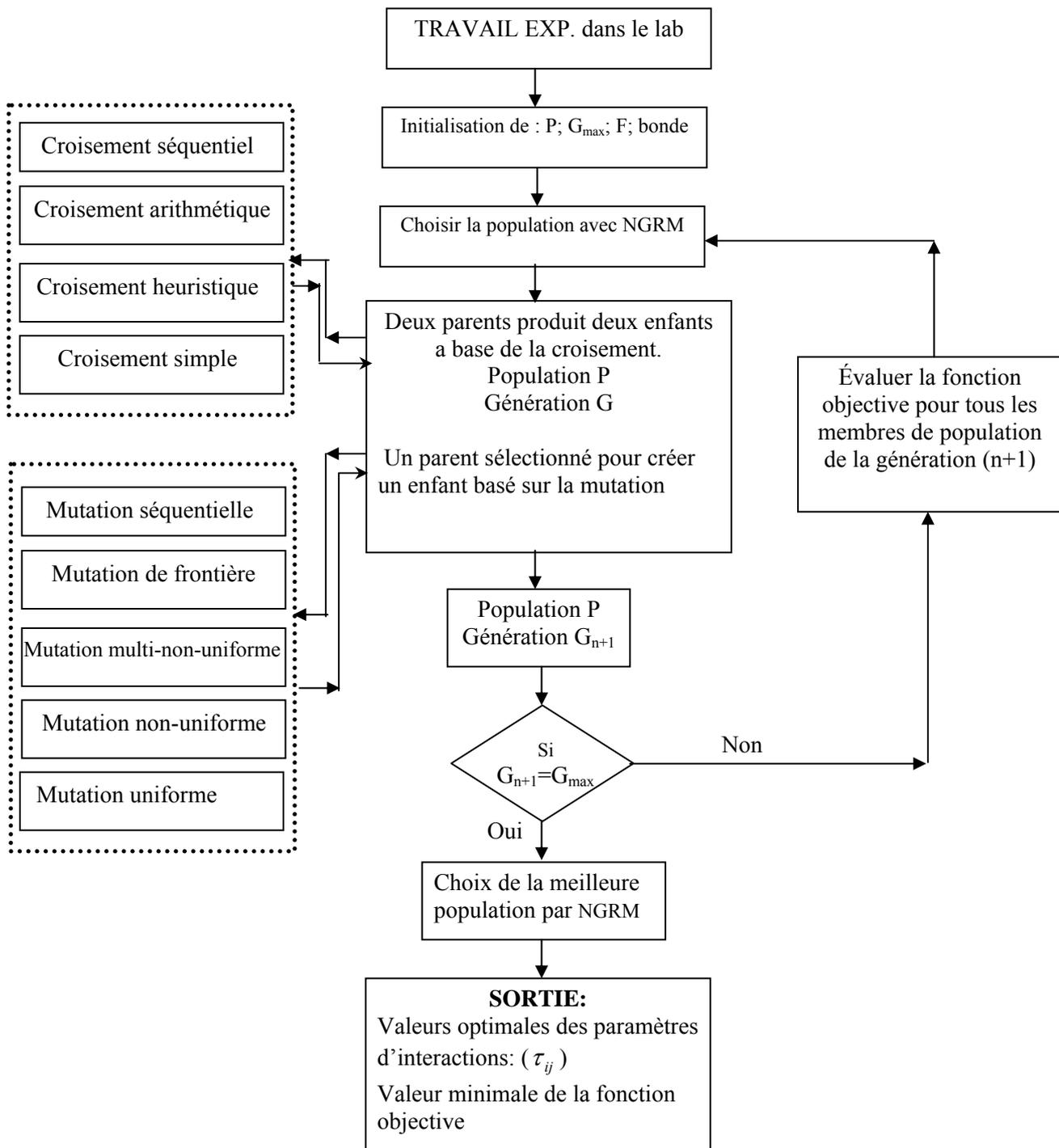


Figure IV.8 : Organigramme des algorithmes génétiques.

IV.7.4. La méthode d'harmonie (HSA)

1. Fixer la température, le nombre de constituant N_c et le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.
2. Fixer les valeurs : HM , $HMCR$ et PAR ;
3. Initialisation de la mémoire d'harmonie ;
4. Improvisation d'une nouvelle harmonie ;
5. Mise à jour de mémoire d'harmonie ;
6. Vérification de critère d'arrêt, sinon, les étapes 3 et 4 sont répétées.

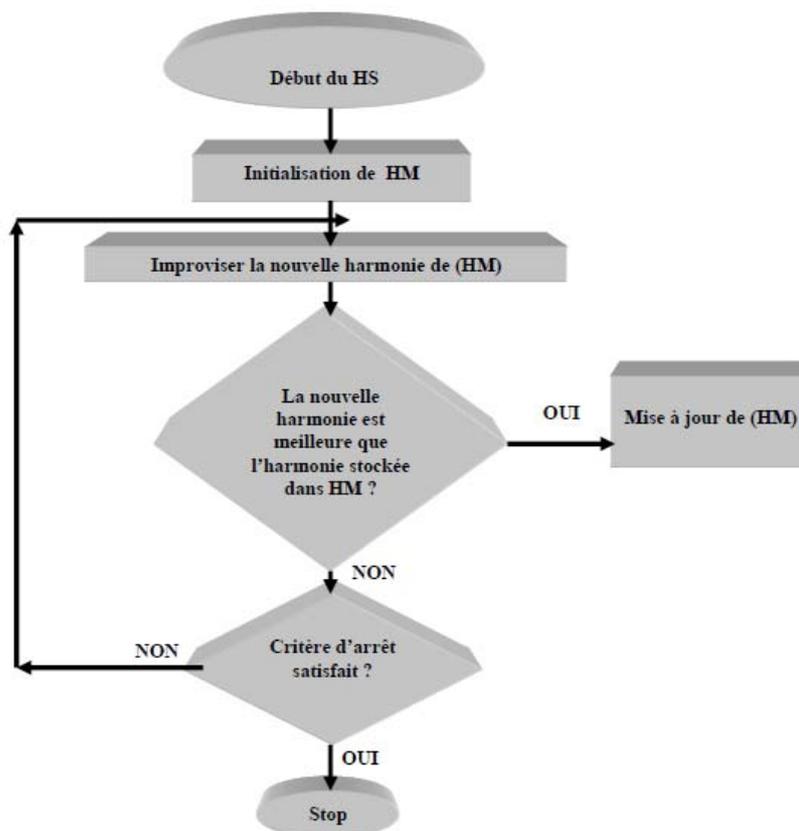


Figure IV.9 : Organigramme de la méthode d'harmonie.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

IV.7.5. Les méthodes hybrides :

Nous proposons de profiter les avantages des deux approches d'optimisation (stochastique et déterministe) en les hybridant pour estimer les paramètres d'interaction de modèle NRTL et UNIQUAC. Pour cette raison nous avons décidé d'appliquer des algorithmes hybrides combinant les algorithmes génétiques ou l'algorithme de recuit simulé avec la méthode de Nelder-Mead-Simplex où nous avons constaté une nette et grande amélioration des résultats. Nous proposons dans ce travail deux algorithmes hybrides qui ont des performances différentes, mais qui sont plus efficaces que les algorithmes génétiques ou le recuit simulé appliqués tous seuls.

La structure générale de fonctionnement d'un algorithme hybride est le suivant :

- *Les algorithmes génétiques hybrides*

1. *Fixer la température, le nombre de constituant N_c et le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.*
2. *génération aléatoire d'une population de chromosomes (P).*
3. *Évaluation de la fonction objective de chaque chromosome*
4. *Vérification de critère d'arrêt*
 - 4.1. *Non*
 - a) *Avec les deux paramètres de GA (croisement et mutation), croiser et muter les nouveaux enfants pour former nouvelle population.*
 - b) *Retourner à l'étape 2.*
 - 4.2. *Oui*
 - a) *Passez la meilleure solution (vecteur optimale des paramètres d'interaction) de GA à la méthode de Nelder-Mead-Simplex.*
5. *Vérification de critère d'arrêt de la méthode de Nelder-Mead-Simplex et affiché les résultats.*

- *Recuit simulé hybride*

1. *Fixer la température, le nombre de constituant N_c et le nombre de Tie-line k et les données expérimentales pour chaque constituant et pour chaque Tie-line.*
2. *Générer une solution aléatoire avec la méthode de recuit simulé dans le voisinage de la solution initiale;*

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

3. comparer les deux solutions selon le critère de Metropolis ;

3.1. Non

a) Répéter 2 et 3 jusqu'a ce que l'équilibre statistique soit atteint Oui

3.2. Oui

a) Passez la meilleure solution (vecteur optimale des paramètres d'interaction) de la méthode de recuit simulé à la méthode de Nelder-Mead-Simplex.

4. Vérification de critère d'arrêt de la méthode de Nelder-Mead-Simplex et affiché les résultats.

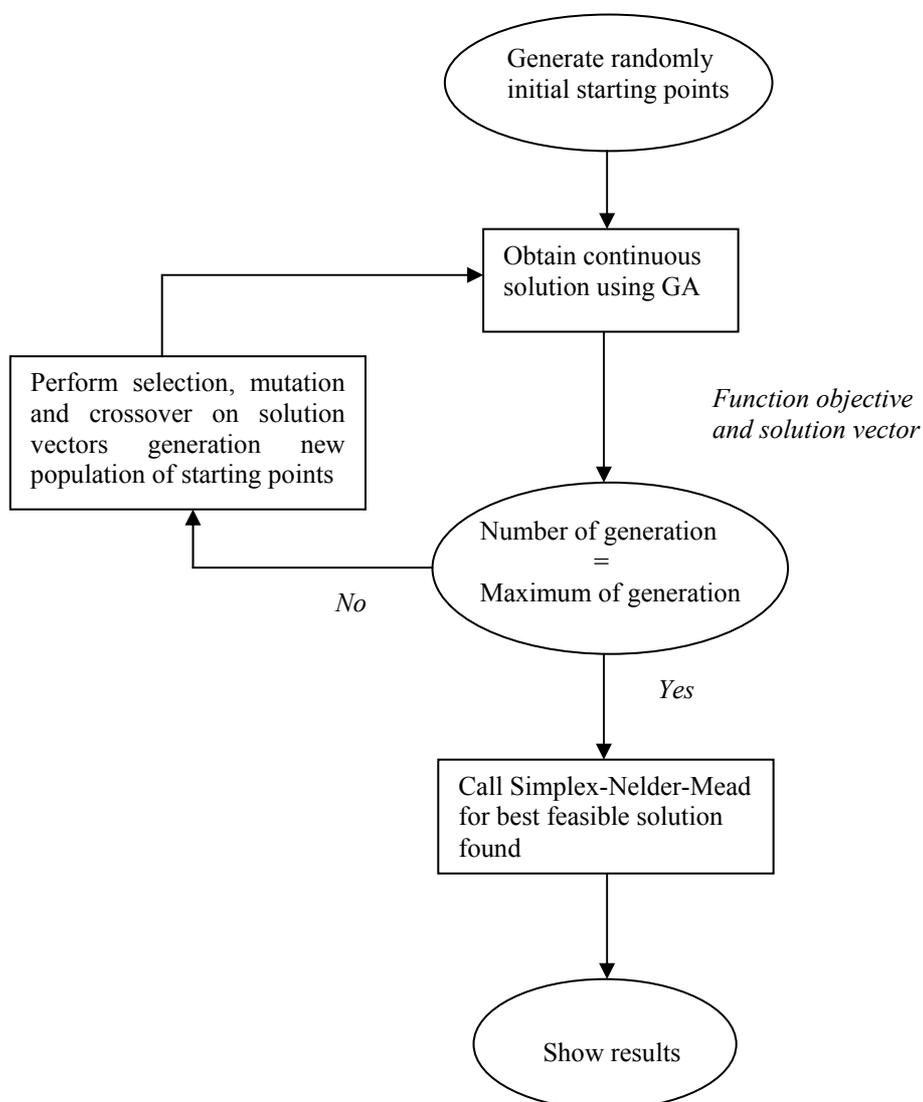


Figure IV.10 : Organigramme des méthodes hybrides (génétique algorithme hybride).

IV.8. Références citées dans le chapitre IV

- [1] G.M. Ostrovsky, M.G. Ostrovsky, G.W. Mikhailow., Discrete optimization of chemical processes, *Computers & Chemical Engineering* Volume 14, Issue 1, January 1990, Pages 111–117.
- [2] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, in: G.P. Rangaiah (Ed.), *Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering*, World Scientific, 2010, pp. 465–504.
- [3] FERRARI Jarbas C. *et al.* Application of stochastic algorithms for parameter estimation in the liquid-liquid phase equilibrium modeling, *Fluid Phase Equilibria.*, 2009, vol. 280, pp. 110-119
- [4] C.D. Siebenthal, R. Aris, Studies in optimization—VI The application of Pontryagin's methods to the control of a stirred reactor, *Chemical Engineering Science* Volume 19, Issue 10, October 1964, Pages 729–746
- [5] J.A.D. Rodrigues, R. Maciel Filho, Production optimization with operating constraints for a fed-batch reactor with DMC predictive control, *Chemical Engineering Science* Volume 54, Issues 13–14, July 1999, Pages 2745–2751
- [6] F. Fournier, M.A. Latifi, G. Valentin, Methodology of dynamic optimization and optimal control of batch electrochemical reactors, *Chemical Engineering Science* Volume 54, Issues 13–14, July 1999, Pages 2707–2714
- [7] G.M. Ostrovsky et al., Optimization of chemical processes with dependent uncertain parameters, *Chemical Engineering Science* Volume 83, 3 December 2012, Pages 119–127
- [8] G.M. Ostrovsky, et al., Flexibility analysis and optimization of chemical plants with uncertain parameters, *Computers & Chemical Engineering* Volume 18, Issue 8, August 1994, Pages 755–767
- [9] C. A. Oller Nascimento et al., Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes, *Computers & Chemical Engineering* Volume 24, Issues 9–10, 1 October 2000, Pages 2303–2314
- [10] Water network rehabilitation with a structured messy genetic algorithm. D. Halhal, G. Walters, D. Ouazar, and D. Savic. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 123(3) :137–146.
- [11] Sihem Bouri., Optimisation de la production et de la structure d'énergie électrique par les colonies de fourmis, thèse de doctorat, université Jilali Liabès, 2007.
- [12] Wozny G. and Li P. (2000) Planning and optimization of dynamic plant operation, *Applied Thermal Engineering*, 20 (15-16), 1393-1407.
- [13] Pontryagin, V., Boltyanskii, V., Gamkrelidze, R., & Mishchenko, The mathematical theory of optimal processes. New York: Interscience Publishers Inc. 1962
- [14] Biegler, L.T., Cervantes, A.M., Wächter, A., Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization, *Chemical Engineering Science*, 57 (4) : 575-593.
- [15] Cervantes, A. and Biegler, L.T., Optimization strategies for dynamic systems. In Floudas, C. and Pardalos, P. (Eds), *Encyclopedia of Optimization*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

- [16] Pushpavanam, S. R., Rao, S. and Khan, I., Optimization of a biochemical fed-batch reactor using sequential quadratic programming, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (5) : 1998-2004.
- [17] Lang, Y.D., Cervantes, A.M., Biegler, L.T., Dynamic optimization of a batch cooling crystallization process, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (4) : 1469-1477.
- [18] Cervantes, A., Tonelli, S., Brandolin, A., Bandoni, A. and Biegler, L., Large-scale dynamic optimization of a low density polyethylene plant, *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2-7): 983-989.
- [19] Chekhova, E., Barton, P.I. and Gorak, A., Optimal operation processes of discrete-continuous biochemical processes, *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2-7) : 1167-1173.
- [20] Fikar, M., Latifi, M.A., Corriou, J.P. and Creff, Y., CVP-based optimal control of an industrial depropanizer column, *Computers and Chemical Engineering*, 24 (2-7) : 909-915.
- [21] Balsa-Canto, E., Alonso, A.A. and Banga, J.R., A novel, efficient and reliable method for thermal process design and optimization. Part I : theory., *Journal of Food Engineering*, 52 : 227-234.
- [22] Zorrilla, S.E., Banga, J.R. and Singh, R.P., Dynamic optimization of double-sided cooking of meat patties, *Journal of Food Engineering*, 58 (2) : 173-182.
- [23] Bock, H. G., & Plitt, K. J., A multiple shooting algorithm for direct solution of optimal control problems. Ninth IFAC world congress, Budapest, 1984.
- [24] Leineweber, D. B., Efficient reduced SQP methods for the optimization of chemical processes described by large sparse DAE models. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3 Nr. 613 (ISBN 3-18- 361303-4. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH. University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 1999.*
- [25] Leineweber, D.B. Bauer, I., Bock, H.G. and Schlöder, J.P., An efficient multiple shooting based reduced SQP strategy for large-scale dynamic process optimization. Part 1: Theoretical aspects., *Computers and Chemical Engineering* 27 (2003) 157-166.
- [26] Gill, P.E., Murray, W. and Wright, M.H., *Practical Optimization*, Academic Press: London, 1981.
- [27] Spendley, W., Hext, G.R. and Himsworth, F.R. (1962) Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary design, *Technometrics*, 4 : 441-461.
- [28] Luus, R., Okongwu, O.N. and Casamatta, G., Towards practical optimal control of batch reactors, *Chemical Engineering Journal*, 75 (1), 1-9.
- [29] Banga, J.R., Balsa-Canto, E., Moles C. G. and Alonso, A.A., Improving food processing using modern optimization methods, *Trends in Food Science and Technology*, 14 (4) : 131-144.
- [30] Carrasco, E.F. and Banga, J.R., Dynamic optimization of batch reactors using adaptive stochastic algorithms, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (6), 2252-2261.
- [31] Goldberg, D.E., *Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning*, Addison-Wesley Publishing Company, N.Y, 1989.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

- [32] Lee M.H., Han, C. and Chang K.S., Dynamic optimization of a continuous polymer reactor using a modified differential evolution algorithm, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (12), 4825-4831.
- [33] Zuo K. and Wu W.T. (2000) Semi-realtime optimization and control of a fed-batch fermentation system, *Computers & Chemical Engineering*, 24 (2-7) : 1105-1109.
- [34] Zhao, W., Chen, D. et Hu, S., Optimizing operating conditions based on ANN and modified Gas, *Computers & Chemical Engineering*, 24, 61-65.
- [35] Dorigo, M., Maniezzo, V., & Coloni, A., The ant system: optimization by a colony cooperating agents. *IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics*, B26, 29-41, 1996.
- [36] Bonabeau, E., Dorigo, M., & Theraulaz, G., Inspiration for optimization from social insect behaviour. *Nature*, 406, 39-42.
- [37] Jayaraman, V. K., Kulkarni, B. D., & Shelokar, P. (2000). Ant colony framework for optimal design and scheduling of batch plants. *Computers & Chemical Engineering*, 24, 1901.
- [38] Becker, R.W. and Lago, G.V., A global optimization algorithm, In *Proceedings of the 8th Allerton Conference on Circuits and Systems Theory*, 3-12, 1970.
- [39] Juselius, C., A topographical method for global optimization, Master thesis, Abo Akademi (In Swedish), 1989.
- [40] Kirkpatrick, S., Gelatt, C.D. and Vecchi, M.P., Optimization by Simulated Annealing, *Science*, 220, 671-680, 1983.
- [41] Van Laarhoven, P.J.M. and Aarts, E.H.L., Simulated annealing: Theory and applications. In *Mathematics and its applications*. Dordrecht : D. Reidel, 1988.
- [42] Wang, C., Quan, H. and Xu, X., Optimal design of multiproduct batch chemical processes using tabu search, *Computers & Chemical Engineering*, 23 (3), 427-437.
- [43] Levy, A.V. and Moltalvo, A., The tunneling algorithm for the global minimization of functions, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 6 : 15-29, 1985.
- [44] Norikin, V.I., Pflug, G. C. and Ruszczyński, A., A branch and bound method for stochastic global optimization. Working Paper: WP-96-xxx, IIASA, Austria, 1996.
- [45] Desai, R. and Patil, R., SALO: Combining simulated annealing and local optimization for efficient global optimization. In *Proceedings of the 9th Florida AI Research Syposium (FLAIRS-'96)*, Key West, FL, pp. 233-237, 1996.
- [46] Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Davin, A., Pibouleau, L., Domenech, S., A global optimization technique for solid-liquid equilibrium calculation: application to calcium phosphate precipitation, submitted to *AIChE Journal*, 2003.
- [47] Mekarapiruk, W. and Luus, R., Optimal control by iterative dynamic programming with deterministic and random candidates for control, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 : 84-91, 2000.
- [48] Spendley, W., Hext, G.R. and Himsworth, F.R., Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary design, *Technometrics*, 4 : 441-461, 1962.

CHAPITRE IV : METHODES D'OPTIMISATION

- [49] S., Martello S., Osman I.H., Roucairol C. (eds.) Meta- Heuristics: Advances and Trends in Local Search Paradigms for Optimization, Kluwer, Boston, 1999.
- [50] Jin-Kao Hao, Philippe Galinier, Michel Habib, Méta heuristiques pour l'optimisation combinatoire et l'affectation sous contraintes, Revue d'Intelligence Artificielle, Vol : No. 1999.
- [51] M. Dorigo, Optimization, learning and natural algorithms, Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano, Milano, 1992.
- [52] E. Bonabeau, M. Dorigo, G. Theraulaz, Nature, Volume 406, Number 6791, Pag. 39 - 42, (2000)
- [53] S. Chen, S. Smith., Commonality and genetic algorithms. Technical Report CMU-RITR- 96-27, The Robotic Institute, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1996.
- [54] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi. Optimization by Simulated Annealing, Science, 220(4598): 671-680, 1983
- [55] V. Černý. A thermodynamical approach to the travelling salesman problem: an efficient simulation algorithm. Journal of Optimization Theory and Applications, 45:41-51, 1985
- [56] Metropolis, Nicholas; Rosenbluth, Arianna W.; Rosenbluth, Marshall N.; Teller, Augusta H.; Teller, Edward., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". The Journal of Chemical Physics 21 (6): 1087, 1953.
- [57] Olivier François., global optimization with exploration/selection Algorithms and simulated annealing, The Annals of Applied Probabability, 2001, Vol. 0, No. 0, 1–24
- [58] AARTS, E. H. L and KORST, J. H.M., Simulated Annealing and Boltzmann Machines., Wiley, New York, 1988.
- [59] E.K. Burke and G. Kendall, "Evaluation of Two Dimensional Bin Packing Problem using the No Fit Polygon", Proceedings of the 26th International Conference on Computers and Industrial Engineering, Melbourne, Australia, 15-17 December 1999, pp 286-291
- [60] Z. W. Geem, J. H. Kim, and G. V. Loganathan, "A New Heuristic Optimization Algorithm: Harmony Search," Simulation, vol. 76, no. 2, pp. 60–68, 2001.
- [61] ZongWoo Geem. Recent Advances in Harmony Search Algorithm, Springer; 1st Edition. edition (April 22, 2010)
- [62] M. Fesanghary *et al* . Design optimization of shell and tube heat exchangers using global sensitivity analysis and harmony search algorithm, Applied Thermal Engineering 29 (2009) 1026–1031
- [63] M. Fesanghary, M.M. Ardehali. A novel meta-heuristic optimization methodology for solving various types of economic dispatch problem Energy 34 (2009) 757-766.

CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE V RESULTATS ET DISCUSSION

V.1 Introduction

La première partie de ce chapitre concerne les résultats expérimentaux obtenus pour les systèmes : Eau/Méthanol/Dichlorométhane, Eau/Ethanol/Dichlorométhane, Eau/1-propanol/Dichlorométhane, Eau/Méthanol/ Diethyl éther, Eau/Ethanol/ Diethyl éther, Eau/1-propanol/ Diethyl éther, n-Heptane/toluène/Aniline, n-Heptane/Xylène/Méthanol et n-Heptane/Xylène/Sulfolane.

La complexité de ces mesures expérimentales a toujours été un facteur stimulant pour trouver des moyens théoriques permettant d'obtenir ces données. Par conséquent deux corrélations rapportées dans la littérature ont été testées sur les résultats expérimentaux obtenus.

La deuxième partie du chapitre examine l'extension et l'adaptation du modèle NRTL et UNIQUAC, des nouveaux paramètres d'interaction de tous les systèmes ternaires étudiés des modèles NRTL et UNIQUAC, ainsi que les résultats concernant la prédiction des équilibres liquide-liquide par ces modèles, sont aussi déterminés et donnés dans cette partie.

V.2. Résultats expérimentaux

V.2. 1. Les données d'équilibre liquide-liquide.

Les résultats expérimentaux obtenus (la courbe de miscibilité et les droites d'équilibres) pour les systèmes ternaires étudiés sont montrés dans les sections suivantes.

V.2.1.1. Système n-Heptane + Toluène, Xylène+Aniline, Méthanol ou Sulfolane :

Les résultats expérimentaux en terme de fractions molaires, sont montrés dans les différents diagrammes respectifs des figures (V.1 à V.5), tout en insérant les tableaux de données correspondants en annexe, afin d'éviter toute discontinuité dans le texte.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

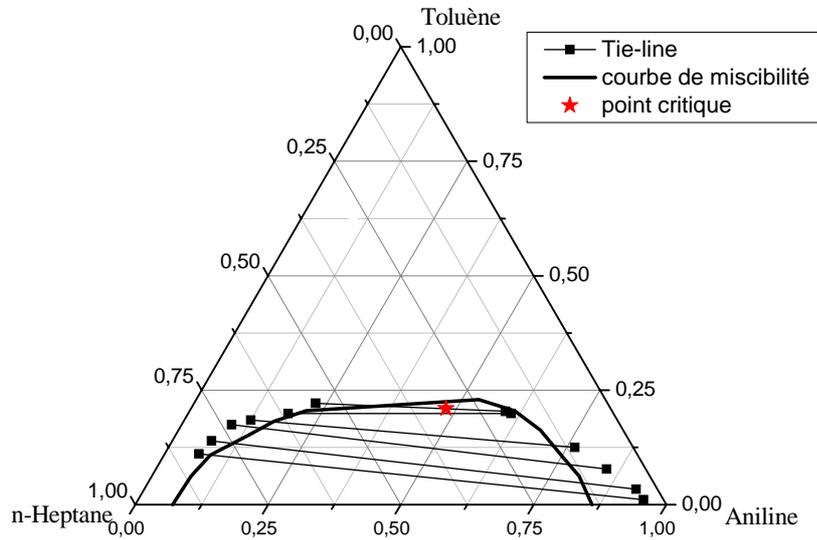


Figure V.1. Les données d'équilibres (conodales et courbe de miscibilité) du système n-Heptane-Xylène-Méthanol à 298.15 K

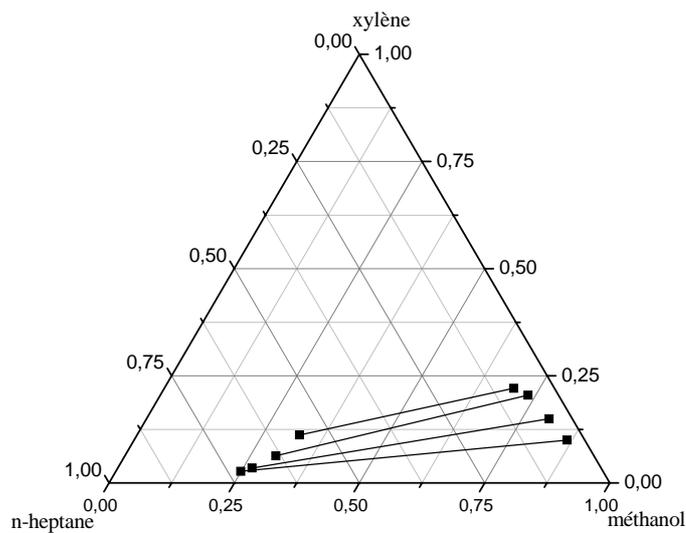


Figure V.2. Les données d'équilibres (conodales) du système n-Heptane-Xylène-Méthanol à 298.15K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

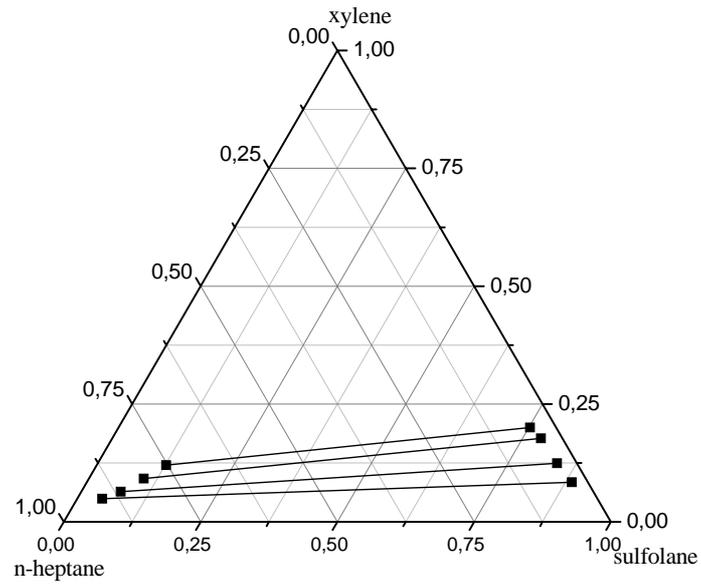


Figure V.3. Les données d'équilibres (conodales) du système n-Heptane-Xylène-Sulfolane à 298.15 K

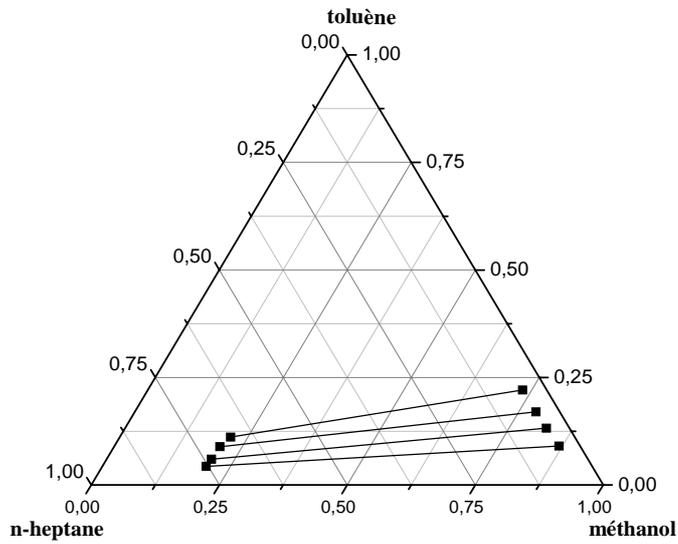


Figure V.4: Les données d'équilibres (conodales) du système n-Heptane-Toluène-Méthanol à 298.15K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

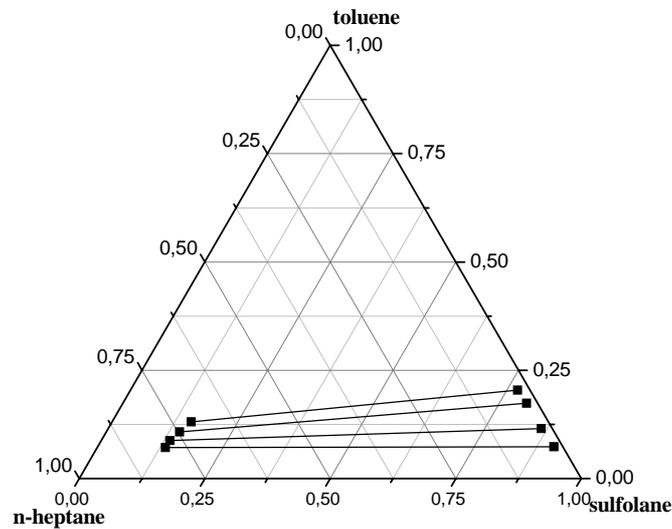


Figure V.5: Les données d'équilibres (conodales) du système n-Heptane-Toluène-Sulfolane à 298.15K

V.2.1.2. Système Eau + Alcool+ Dichlorométhane ou diethyl éther

Les résultats expérimentaux en termes de fractions molaires, sont montrés dans les différents diagrammes respectifs dans les figures (V.6 à V.11).

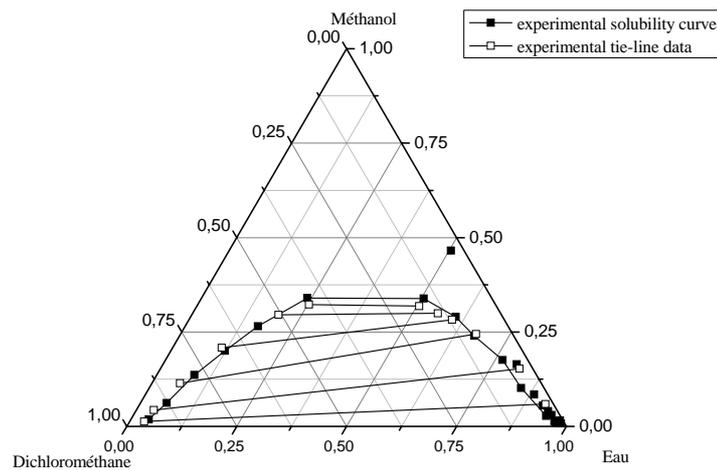


Figure V.6: Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-Méthanol-Dichlorométhane à 293.15 K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

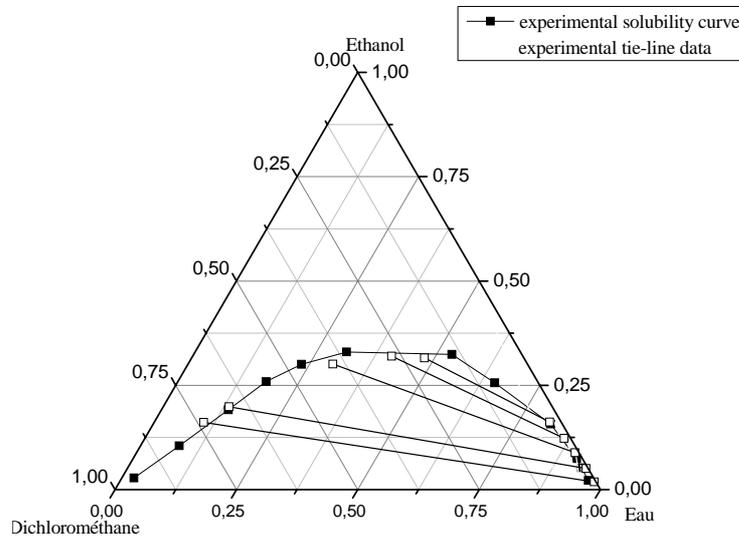


Figure V.7 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-Ethanol-Dichlorométhane à 293.15 K

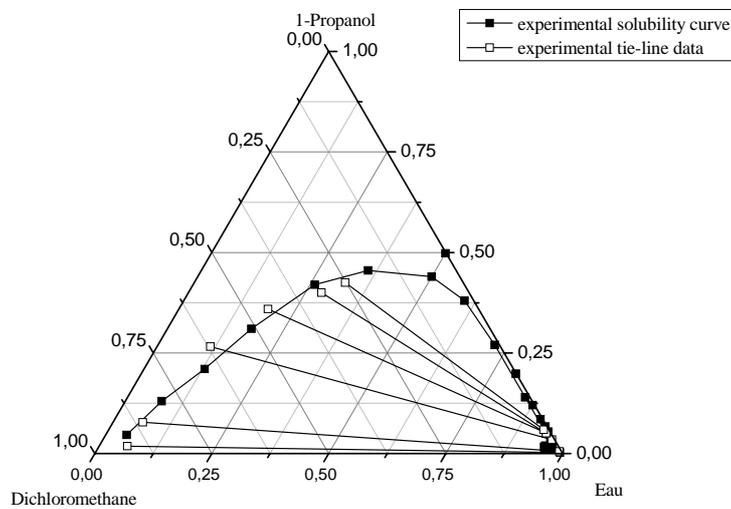


Figure V.8 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-Propanol-Dichlorométhane à 293.15 K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

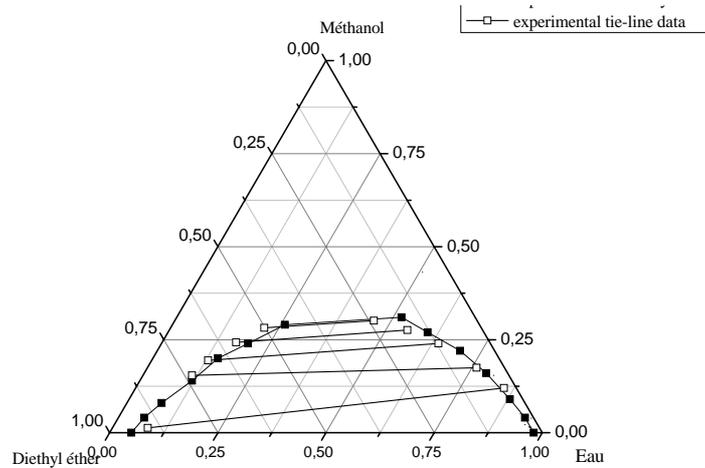


Figure V.9: Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-Méthanol- Diethyl éther à 293.15 K

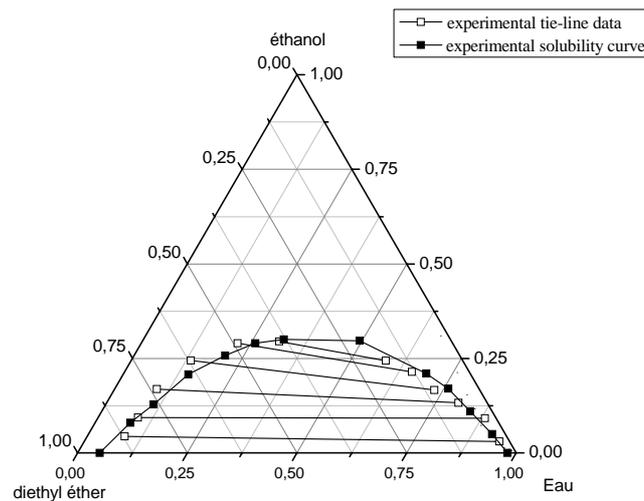


Figure V.10 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-Ethanol- Diethyl éther à 293.15 K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

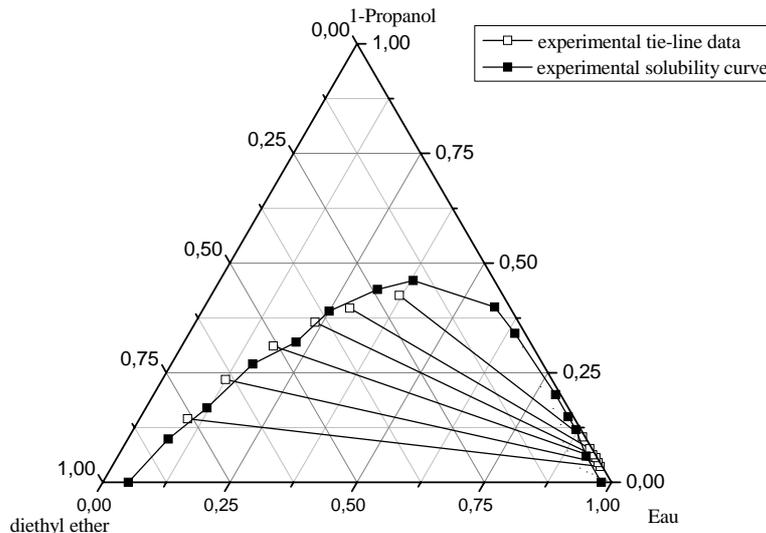


Figure V.11 : Les données d'équilibres (courbe de miscibilité et conodales) du système Eau-1-Propanol - Diethyl éther à 293.15 K

V.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.V.1) et Hand (éq.V.2). Ces deux corrélations sont données par les équations suivantes [1,2]:

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

$$\ln\left(\frac{x_{23}}{x_{33}}\right) = a_2 + b_2 \ln\left(\frac{x_{21}}{x_{11}}\right) \quad (\text{V.2})$$

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

Les corrélations sont montrées sur les schémas (V.12) à (V.19). Les coefficients de corrélation et les valeurs du facteur de corrélation (R^2) ont été déterminés par la méthode des moindres carrés ou déterminé directement par l'ORIGINE 7.5, et qui sont rapportés dans les tableaux (V.1) et (V.2). Un facteur de corrélation (R^2) près de 1 suggère un degré élevé d'uniformité des données expérimentales.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

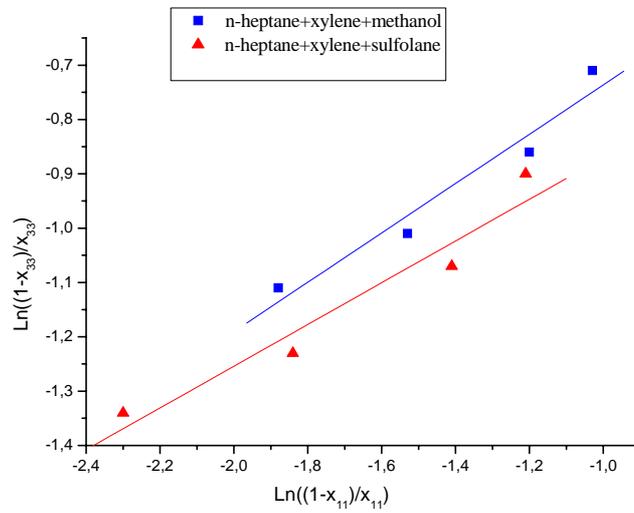


Figure V.12 : Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire : n-Heptane-Xylène-Solvant.

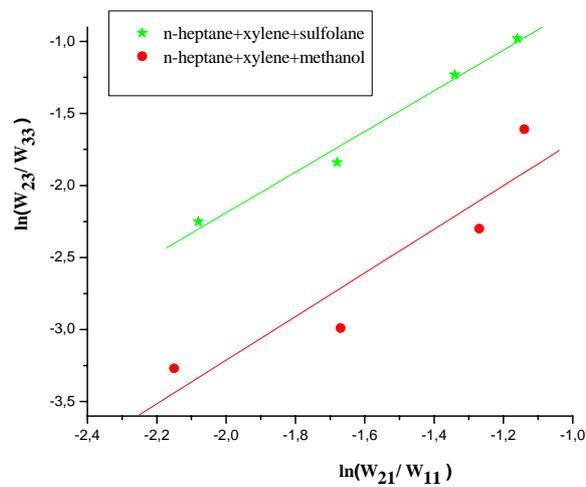


Figure V.13 : Corrélation de Hand pour le système ternaire : n-Heptane-Xylène-Solvant

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

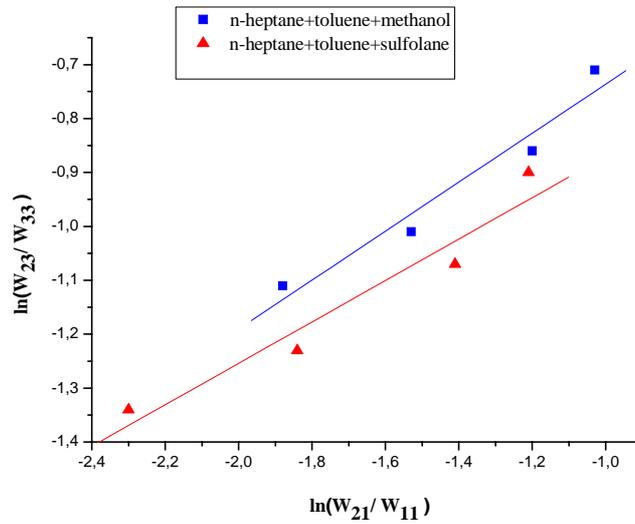


Figure V.14 : Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire: n-Heptane-Toluène- Solvant

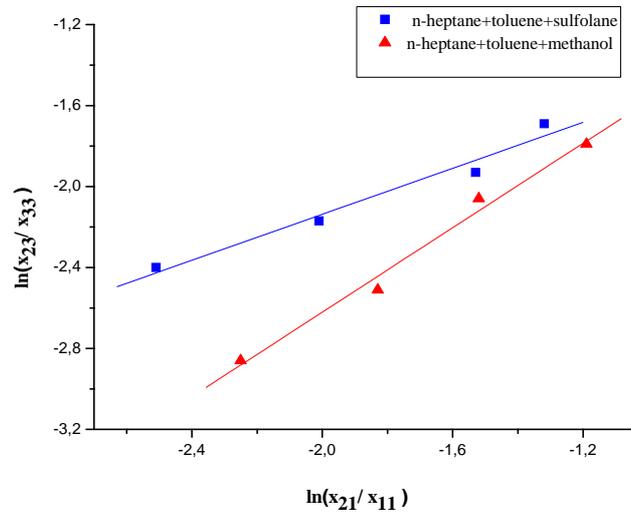


Figure V.15 : Corrélation de Hand pour le système ternaire : n-Heptane-Toluène-Solvant

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

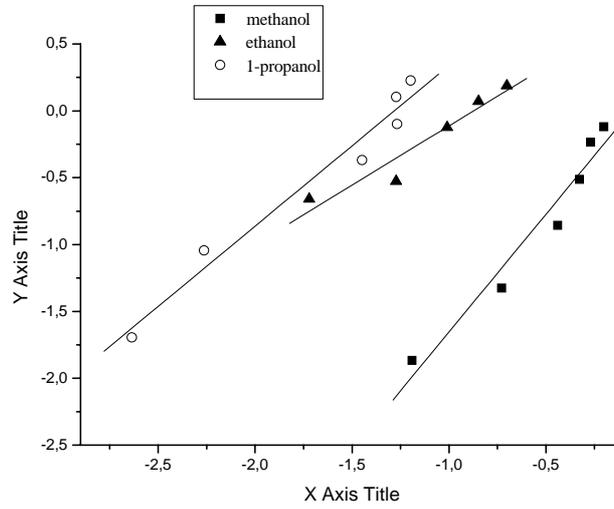


Figure V.16 : Corrélation de Hand pour le système ternaire : Eau-Alcool-Dichloromethane

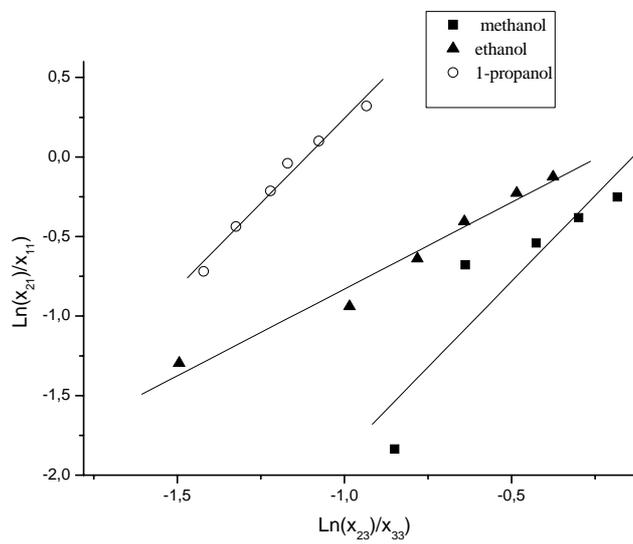


Figure V.17 : Corrélation de Hand pour le système ternaire : Eau-Alcool- Dichloromethane

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

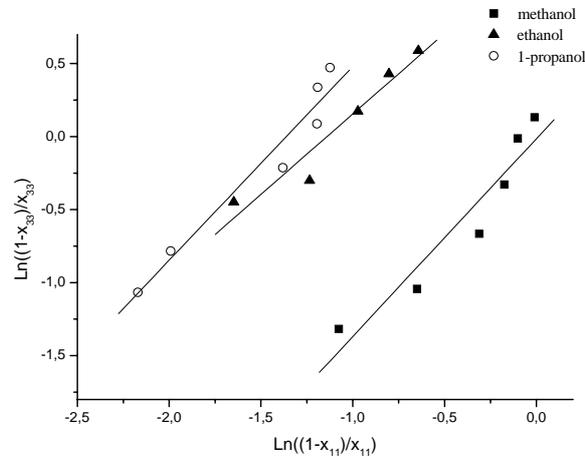


Figure V.18: Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire: Eau-Alcool-Dichloromethane

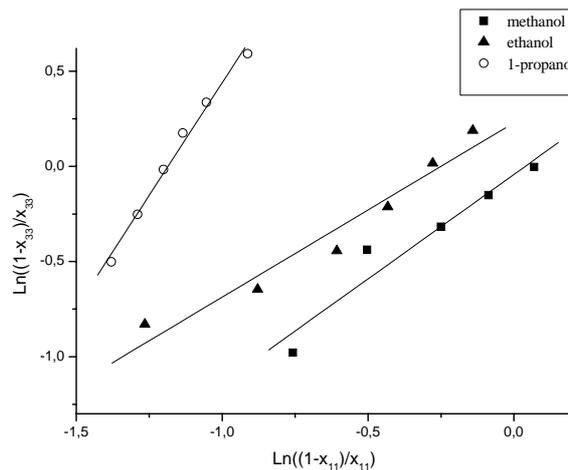


Figure V.19: Corrélation d'Othmer-Tobie pour le système ternaire: Eau-Alcool-Dichloromethane

System	Othmer-Tobias correlation			Hand correlation		
	a	b	R ²	a'	b'	R ²
n-Heptane + Toluène + méthanol	-0.2820	0.4542	0.9755	-0.5332	1.0437	0.9935
n-Heptane + Toluène + sulfolane	-0.4855	0.3842	0.9695	-1.0014	0.5677	0.9843
n-Heptane + Toluène +Aniline	0.3056	2.0913	0.9833	-1.5014	0.3417	0.9548
n-Heptane + Xylène + Sulfolane	0.6203	1.4186	0.9859	-0.4019	1.0963	0.9665
n-Heptane + Xylène + Méthanol	0.5878	0.9696	0.9909	-0.1820	1.5151	0.9270

Tableau V.1: Coefficient des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Othmer-Tobie.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Système	Othmer–Tobias correlation			Hand correlation		
	a	b	R ²	a'	b'	R ²
Eau-Méthanol-Dichloromethane	-0.01428	1.35409	0.95359	0.10657	1.7596	0.97544
Eau -Ethanol-Dichloromethane	1.25726	1.10159	0.96496	0.77394	0.88605	0.96119
Eau -1-Propanol-Dichloromethane	1.80685	1.32644	0.97547	1.53964	1.20094	0.98399
Eau -Méthanol-Diethyl éther	-0.04258	1.09699	0.96633	0.29727	2.15764	0.90775
Eau -Ethanol- Diethyl éther	0.22912	0.91621	0.97321	0.26172	1.092	0.98656
Eau - 1-Propanol- Diethyl éther	2.80291	2.36398	0.99432	2.3769	2.13402	0.98912

Tableau V.2: Coefficient des corrélations et facteur de régression de corrélation de Hand et Othmer-Tobie

V.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 et la sélectivité

V.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]:

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (\text{V.3})$$

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

V.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 2 par rapport à celle du solvant 1. Cette sélectivité est représentée par le facteur de séparation S qui est donné par [3-6] :

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

$$S = \frac{D_2}{D_1} = \frac{(x_{23} / x_{21})}{(x_{13} / x_{11})} \quad (\text{V.4})$$

Le tableau ci-dessous donne les valeurs expérimentales du coefficient de distribution D_i et la sélectivité S du système Eau-Alcool-Solvant.

$D1$	$D2$	S
<u>(Eau + Méthanol + Dichlorométhane)</u>		
0.0358	0.2185	6.1077
0.0486	0.2836	5.8355
0.0946	0.4679	4.9438
0.1860	0.7392	3.9747
0.3543	0.9856	2.7819
0.5004	1.0141	2.0267
<u>(Eau + Ethanol + Dichlorométhane)</u>		
0.1041	8.6667	83.2613
0.1435	3.9325	27.4060
0.3298	3.4061	10.3292
0.4741	2.6064	5.4978
0.5890	1.9494	3.3099
<u>(Eau + 1-Propanol + Dichlorométhane)</u>		
0.0608	8.0870	132.9929
0.0643	14.3704	223.3160
0.1191	7.7690	65.2515
0.2030	7.0848	34.9042
0.3028	7.9781	26.3459
0.3473	7.2034	20.7404
<u>(Eau + Méthanol + Diethyl éther)</u>		
0.0961	0.1097	1.1418
0.1489	0.8804	5.9136
0.2039	0.8110	3.9774
0.3109	0.8804	2.8318
0.4704	0.9340	1.9854
<u>(Eau + Ethanol + Diethyl éther)</u>		
0.0896	1.4474	16.1509
0.1027	1.0251	9.9824
0.1197	1.2740	10.6389
0.1859	1.4664	7.8884
0.3354	1.3551	4.0400
0.5373	1.2080	2.2483
<u>(Eau + 1-Propanol + Diethyl éther)</u>		
0.0979	3.9918	40.7669
0.1310	5.1929	39.6428
0.1909	5.5062	28.8431
0.2520	5.7968	23.0021
0.3124	5.1543	16.4971
0.4154	4.1050	9.8826

Tableau V.3: Coefficient de distribution et facteur de sélectivité (S) du système Eau(1)+ Alcool(2)+ Solvant (3) à 293K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Aussi pour bien mettre en évidence l'effet de solvant sur la distribution du soluté, les figures ci-dessous montrent les courbes représentant la variation de la sélectivité du système ternaire Eau-Alcool-Dichlorométhane ou Diethyl éther. D'après ces figures, l'extraction des Alcool (Méthanol, Ethanol et 1-Propanol) avec le Dichlorométhane est plus prononcée que par le Diethyl éther (les valeurs expérimentales de la Sélectivité S avec le Dichlorométhane sont supérieures à celui de Diethyl éther). La même remarque pour les systèmes : n-Heptane-Aniline, Méthanol ou Sulfolane, l'extraction des composés aromatiques (Toluène ou Xylène) par le Sulfolane est plus efficace par rapport aux autres solvants organiques.

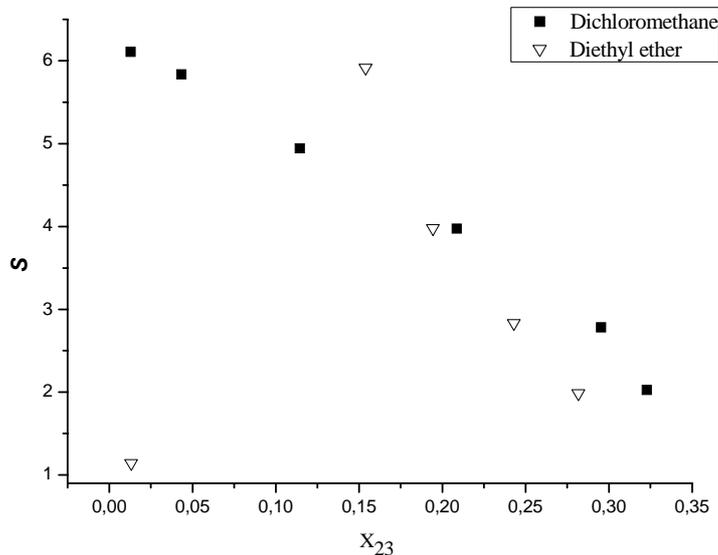


Figure V.20: Sélectivité du système ternaire {Eau (1) +Méthanol (2) + Solvant (3)} à 293.15 K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

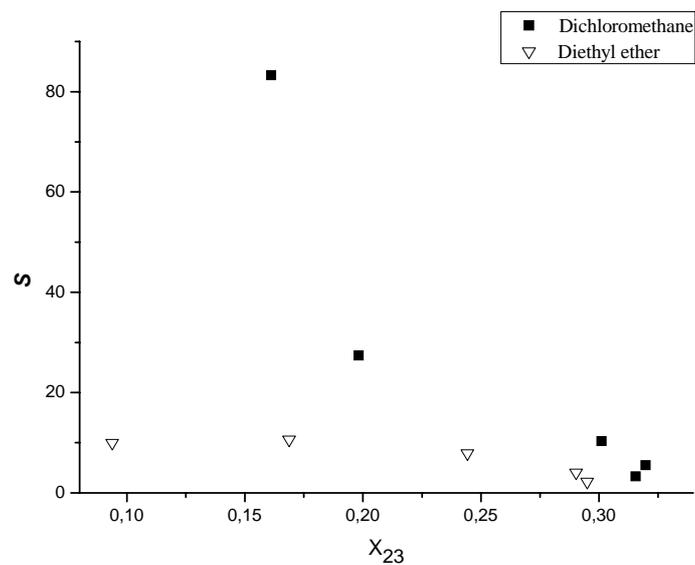


Figure V.21: Sélectivité du système ternaire {Eau (1) + Ethanol (2) + Solvant (3)} à 293.15 K

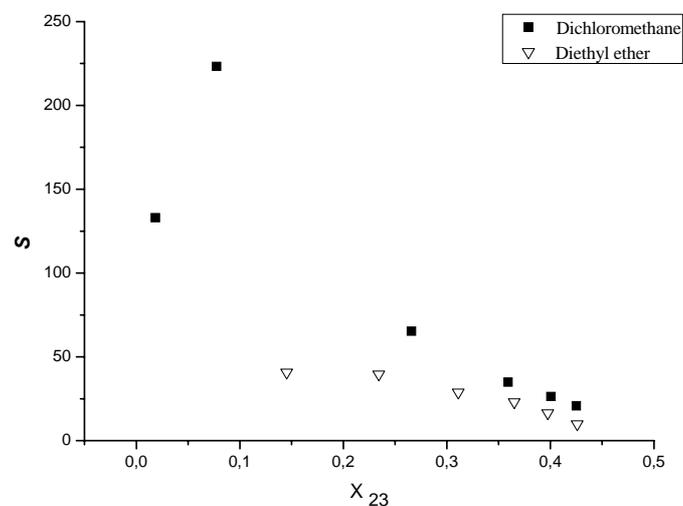


Figure V.22: Sélectivité du système ternaire {Eau (1) + 1-Propanol (2) + Solvant (3)} à 293.15 K

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

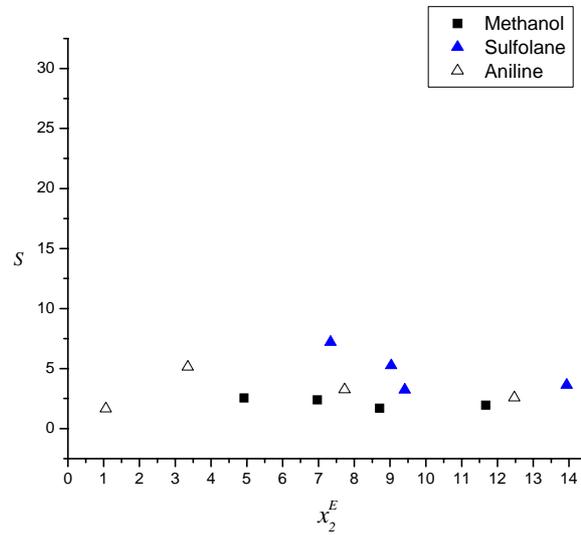


Figure V.23: Sélectivité du système ternaire {n-Heptane(1) +Toluène (2) +Solvant(3)} à 298.15K.

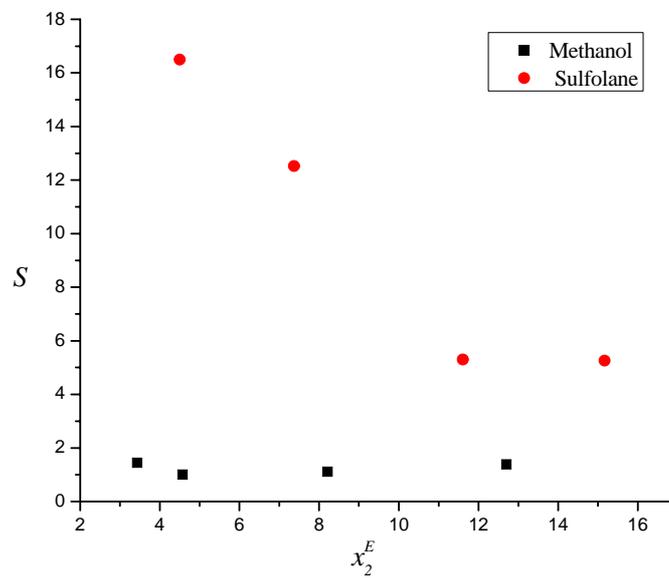


Figure V.24: Sélectivité du système ternaire {n-Heptane(1) +Xylène (2) + Solvant (3)} à 298.15K.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.3. Résultats théorique

Dans cette deuxième partie, les méthodes d'optimisation présentées précédemment sont appliquées pour la prédiction des données d'équilibre, ainsi estimer les paramètres d'interaction de différents systèmes étudiés. Les critères retenus pour classer les méthodes d'optimisation sont:

- La valeur de la fonction objective ou RMSD à l'optimum.
- le nombre d'évaluations de la fonction objectif pour atteindre l'optimum.
- le temps d'exécution.

Pour les méthodes stochastiques, il est nécessaire de procéder à plusieurs exécutions des algorithmes car les résultats ne sont jamais les mêmes de part les procédures aléatoires utilisées. Une analyse statistique est alors faite avec une dizaine de répétitions et les meilleurs résultats sont présentés.

V.3.1. Analyse de la sensibilité

L'analyse de la sensibilité est une étape indispensable pour conditionner la qualité des résultats trouvés. Le grand nombre de paramètres des méthodes stochastiques ne doit pas faire oublier qu'il nous faut déterminer des valeurs pour ces paramètres qui ne soient pas trop disparates suivant les problèmes traités. Des intervalles de variation des paramètres sont déterminés au moyen d'essais fait séquentiellement. Aucune affirmation ne permet de conclure que nos choix sont les meilleurs et devraient être les mêmes pour tous les problèmes, mais ils donnent des bons résultats.

V.3.1.1. Simplex- Nelder–Mead

Dans cette section, l'étude de sensibilité des paramètres de la méthode de Simplex-Nealder-Mead sur l'estimation des paramètres d'interaction du NRTL ou UNIQUAC seront explorées, les paramètres de NMS sont [7-9]:

- Critère d'arrêt.
- Les points de départ.
- Nombre d'évaluations de la fonction objective.
- Les coefficients de la méthode Simplex N-M: Réflexion, Expansion, Contraction et la taille du simplex.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

La figure (V.25) illustre l'influence de la valeur des coefficients de la méthode Simplex sur la valeur de la fonction objective pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC) : une valeur élevée pour le coefficient de réflexion peut être néfaste, dans la mesure où la recherche locale de l'algorithme (figure 25.a). La même remarque dans le cas où les valeurs du coefficient d'expansion sont inférieures à 1.5 (figure 25.b).

Les figures (V.25.a-c) montrent que de meilleurs résultats pour les deux modèles peuvent être obtenus avec :

- Coefficient de Réflexion = 1.0.
- Coefficient de Expansion = 2.0.
- Coefficient de Contraction = 0.5.

D'après la figure (25.d) on peut remarquer que l'influence de la taille du simplexe sur la valeur de la fonction objective est négligeable.

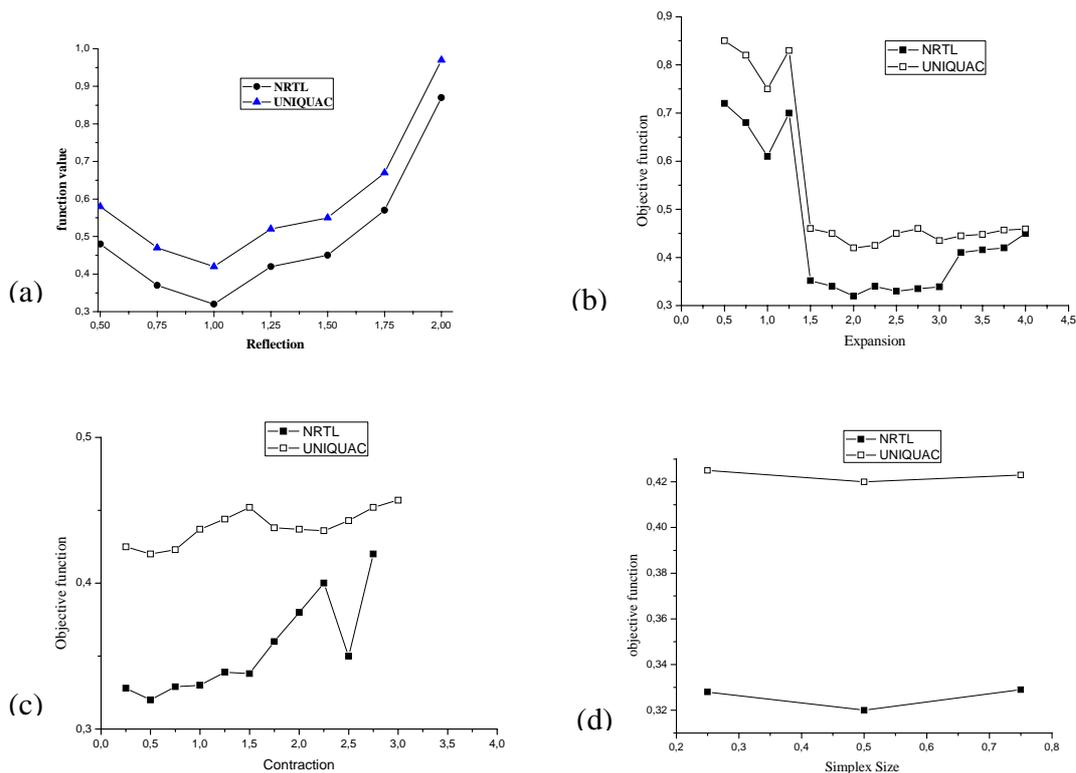


Figure V.25: Effet des coefficients de simplexe sur la convergence de l'algorithme, (a): coefficient de Réflexion, (b): coefficient de Expansion, (c): coefficient de Contraction, (d): taille du simplexe

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Le tableau ci-dessous montre l'effet du Critère d'arrêt, les points de départ, le nombre d'évaluations de la fonction objective sur le fonctionnement de NMS afin de déterminé les paramètres d'interaction optimales de l'NRTL et l'UNIQUAC.

Paramètres de NMS	valeurs	NRTL	UNIQUAC
		RMSD	
Critère d'arrêt	10	0.293	0.1591
	50	0.1030	0.1228
	100	0.1030	0.1228
	200*Number of variables	0.1030	0.1228
Les points de départ	[100 100 100 100 100 100]	0.412	0.581
	[500 500 500 500 500 500]	0.386	0.532
	[1000 500 1000 1000 500 1000]	0.293	0.358
	[211.252 72.607 952.617 909.226 53.876 651.024]*	0.1030	0.1228
	[-149.95 244.88 -17.586 539.143 -80.675 336.641]**	0.1030	0.1228
Nombre d'évaluations de la fonction objective	50	0.1630	0.2041
	100	0.1120	0.1438
	200	0.1030	0.1228
	200*Number of variables	0.1030	0.1228

Tableau V.4 : Effet des paramètres de NMS sur la valeur de RMSD.

* obtenus à l'aide de Hysys(NRTL)

** obtenus à l'aide de Hysys(UNIQUAC)

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.3.1.2. Algorithmes génétiques

La solution obtenue avec les algorithmes génétiques dépend d'un nombre considérable des paramètres qui sont [10-13]:

- G : nombre maximum de générations
- N : taille de la population
- p_c : probabilité de croisement
- p_m : probabilité de mutation
- $l(x_i)$: longueur de gène
- tyc : type de croisement
- tym : type de mutation
- type de codage.

Dans ce travail, deux versions des algorithmes génétiques sont utilisées pour la prédiction des équilibres de phases afin d'estimer les paramètres d'interaction, la première version est développée par Hasseine.A et al [14-16], l'autre version utilise l'interface graphique (gatool) du logiciel Matlab.

Le comportement de l'algorithme vis-à-vis du choix de la méthode de sélection, de la méthode de croisement et de la méthode de mutation est étudié en conservant les probabilités p_c et p_m inchangées.

➤ L'effet de la probabilité et de la méthode de sélection

Une taille constante de population et un codage binaire sont utilisés. Il est constaté que la méthode de sélection par rang, le croisement en deux points et la mutation binaire donnent les meilleurs résultats. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de RMSD (Root Mean Square Deviation) pour chaque méthode de sélection et leur probabilité pour les deux codes de Matlab.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Probabilité de sélection	Méthode de sélection	NRTL		UNIQUAC	
		[14-16]	gatool	[14-16]	gatool
0.04	Roulette	0.157	0.171	0.145	0.184
	tournoi	0.197	0.253	0.173	0.200
	rang	0.093	0.121	0.083	0.154
0.06	Roulette	0.063	0.115	0.069	0.103
	tournoi	0.125	0.162	0.098	0.115
	rang	0.043	0.081	0.023	0.077
0.08	Roulette	0.041	0.094	0.047	0.098
	tournoi	0.067	0.108	0.084	0.112
	rang	0.020	0.084	0.0165	0.072

Table V.5: Effet de la probabilité et de la méthode de sélection sur la valeur de RMSD, pour le système, Eau (1)-Méthanol (2)-Dichlorométhane (3).

➤ L'effet de la probabilité de mutation et de croisement

L'influence des probabilités de mutation et de croisement sur la convergence de l'algorithme est testée. Les probabilités p_m et p_c sont modifiées en utilisant la méthode de sélection par rang, le croisement en deux points et la mutation binaire. Les tableaux (V.6 et V.7) présentent l'effet de p_c et p_m sur la valeur de RMSD ainsi sur les paramètres d'interaction binaires de l'NRTL et l'UNIQUAC.

Probabilité de croisement	NRTL		UNIQUAC	
	[14-16]	gatool	[14-16]	gatool
0.4	0.1680	0.182	0.1260	0.195
0.5	0.0915	0.154	0.0850	0.143
0.6	0.0412	0.091	0.0390	0.064
0.8	0.0200	0.084	0.0165	0.075

Table V.6: Effet de la probabilité de croisement sur la valeur de RMSD pour le système, Eau(1)-Méthanol (2)-Dichlorométhane (3).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Probabilité de mutation	NRTL		UNIQUAC	
	[14-16]	gatool	[14-16]	gatool
0.01	0.020	0.084	0.0165	0.075
0.04	0.038	0.095	0.0318	0.074
0.07	0.092	0.124	0.0784	0.102
0.1	0.189	0.173	0.1085	0.148

Table V.7: Effet de la probabilité de mutation sur la valeur de RMSD pour le système, Eau(1)-Méthanol (2)-Dichlorométhane (3).

Il est constaté une grande dépendance des résultats des GA vis-à-vis des probabilités de mutation et de croisement. La convergence est améliorée avec p_c élevé et p_m faible.

L'étude de sensibilité permet de prévoir un intervalle de variation pour les deux paramètres p_c et p_m . Ainsi, les intervalles de variation de p_c et p_m sont 0.8 à 0.99 et 0.0001 à 0.1, respectivement.

➤ L'effet de la taille de population

Le choix de la taille de population N est délicat, une population trop petite évoluera probablement vers un optimum local peu intéressant. Une population trop grande entraînera un temps de convergence excessif. La taille de la population doit être choisie de façon à réaliser un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité du résultat. Une taille de population variant entre 80 et 100 est raisonnable. Les figures (V.26, V.27), présentent l'effet de la taille de population N sur la convergence de l'algorithme vers les valeurs optimales des paramètres d'interaction pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

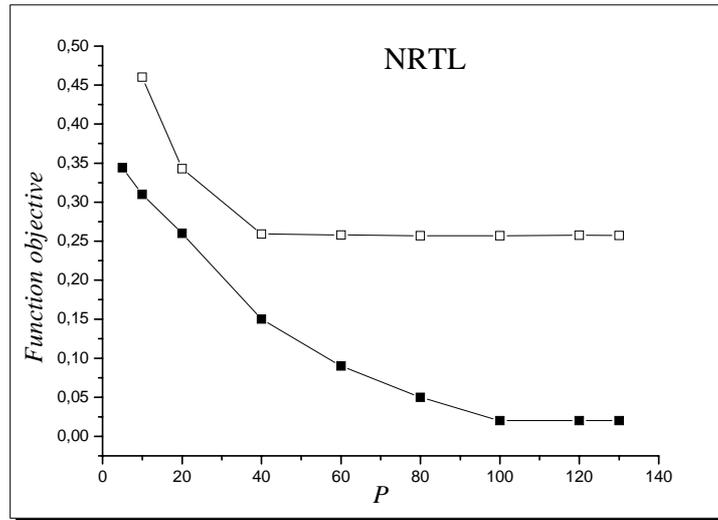


Figure V.26 : Effet de la taille de population sur la fonction objective (□: [14-16] ; ■: Gatool)

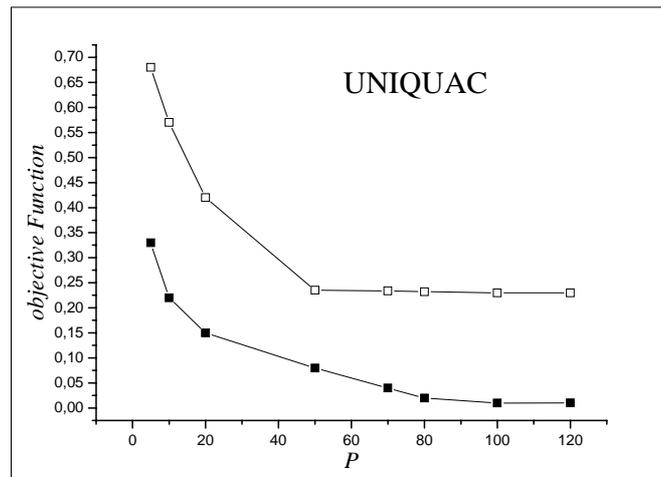


Figure V.27 : Effet de la taille de population sur la fonction objective (□: [14-16] ; ■: Gatool)

➤ Nombre maximum des générations, G_{\max}

La variation de la valeur absolue de la fonction objective en fonction du nombre de générations est montrée dans les figures (V.28 et (V.29). On l'observe que les 200^{ème} et 40^{ème} générations sont suffisantes pour donner un ensemble de paramètres optimums pour les deux versions des algorithmes génétiques .

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

D'autre part, le nombre de génération doit être choisi de façon à réaliser un bon compromis entre le temps de calcul et la qualité du résultat.

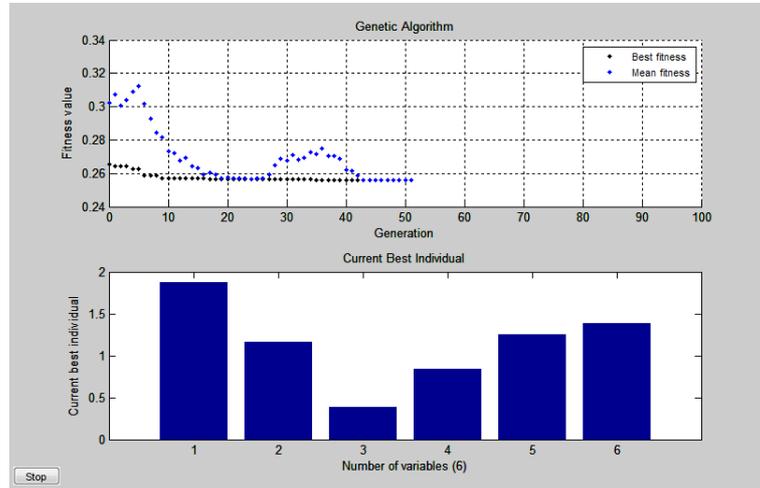


Figure V.28: Effet de génération maximal sur la fonction objective (gatool-NRTL).

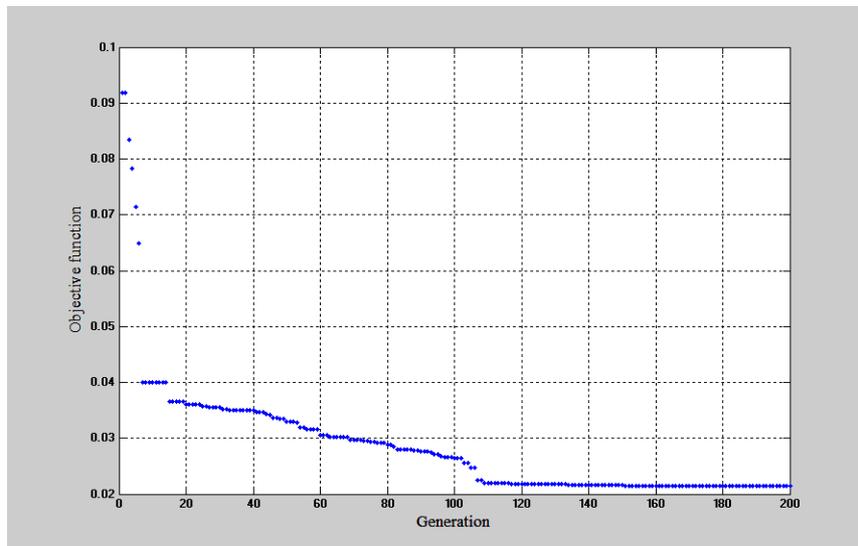


Figure V.29 : Effet de génération maximal sur la fonction objective ([14-16]-NRTL).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.3.1.3. La méthode de recuit simulé (Simulated Annealing, SA)

Les résultats obtenus avec la méthode de recuit simulé dépendent d'un nombre considérable des paramètres qui sont [17-21] :

- le type de la fonction SA (Fast annealing ou Boltzmann Annealing) ;
- le type de la fonction de température (variation Exponentielle, variation Logarithmique et variation Linéaire) ;
- la valeur initiale de la température (T_0).

La méthode de recuit simulé nécessite l'ajustement de quelques paramètres qui sont définis par l'utilisateur. Dans cette partie, nous ajustons ces paramètres pour estimer les paramètres d'interactions optimales des modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC.

A partir de l'observation de la Table (V.8), on constate que la méthode de recuit simulé rapide (Fast annealing) donne, des meilleures valeurs de paramètres d'interaction (valeur minimale de RMSD), avec une variation exponentielle de la température et une température initiale (T_0) égale à 100. Cependant la méthode de recuit simulé de Boltzmann converge vers l'optimum global, mais elle nécessite un grand nombre d'évaluation de la fonction objective (temps considérable par rapport au recuit rapide, voir les figures V.30 et V.31).

Modèle	Type de la fonction	Paramètres	Tested values	RMSD
NRTL	recuit rapide (FA)	Variation de Température (T)	Variation exponentielle de T	0.0272
			Variation Logarithmique de T	0.0893
			Variation Linéaire de T	0.0915
		Température initiale T_0	10	0.0973
			100	0.0272
			1000	0.0723
			10000	0.0893
	recuit simulé-Boltzmann (BA)	Variation de Température (T)	Variation exponentielle de T	0.1051
			Variation Logarithmique de T	0.3750
			Variation Linéaire de T	0.3680
		Température initiale T_0	10	0.3560
			100	0.1051
			1000	0.1660
			10000	0.1830

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

UNIQUAC	recuit rapide (FA)	Variation de Température(T)	Variation exponentielle de T	0.0325
			Variation Logarithmique de T	0.0831
			Variation Linéaire de T	0.0925
		Température initiale T_0	10	0.0863
			100	0.0325
			1000	0.0770
			10000	0.0903
	Boltzmann Annealing (BA)	Variation de Température (T)	Variation exponentielle de T	0.1140
			Variation Logarithmique de T	0.1360
			Variation Linéaire de T	0.1950
		Température initiale T_0	10	0.3360
			100	0.1140
			1000	0.1460
			10000	0.1785

Table V.8: Effet de différents paramètres de la méthode de recuit simulé sur la valeur de RMSD pour le système ternaire : n-heptane + toluène + aniline.

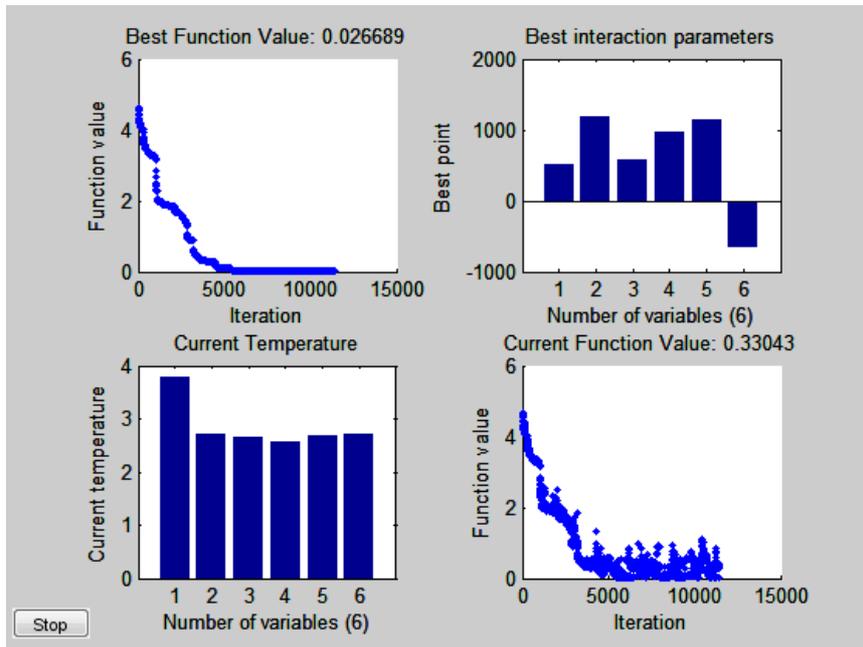


Figure V.30: Convergence de la méthode recuit simulé-rapide pour l'NRTL et le système ternaire : n-Heptane + Toluène + Aniline.

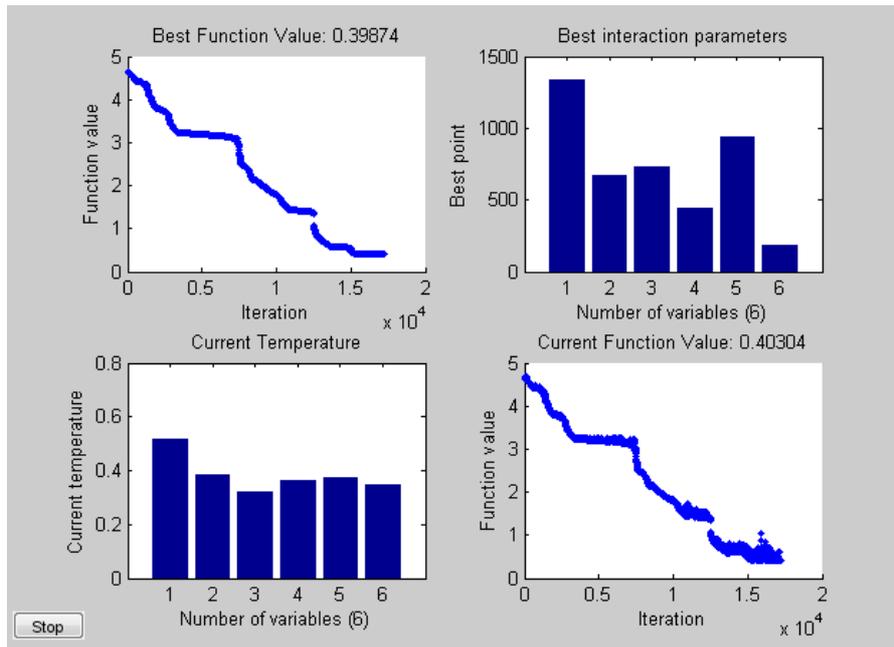


Figure V.31: Convergence de la méthode recuit simulé-Boltzmann, pour l’NRTL et le système ternaire n-Heptane + Toluène + Aniline.

V.3.1.4. La méthode d’harmonie

Le but de cette section est d’étudier l’évolution de la solution de l’algorithme d’harmonie. La solution obtenue dépend d’un nombre considérable des paramètres qui sont [21-25]:

- La capacité de la mémoire d’harmonie HMS.
- Considérant la mémoire d’harmonie par le taux HMCR.
- Ajustant le lancement par le taux PAR.
- Critère d’arrêt (nombre maximum des recherches).

➤ La capacité de la mémoire d’harmonie HMS

La Figure V.32, montre l’effet de HMS sur la convergence de la fonction objective, où le HMS est le vecteur solution dans la mémoire d’harmonie. Sur la base de cette étude, la meilleure valeur de HMS est égale à 10, ce résultat est bien en accord avec plusieurs travaux antérieurs [21-25].

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

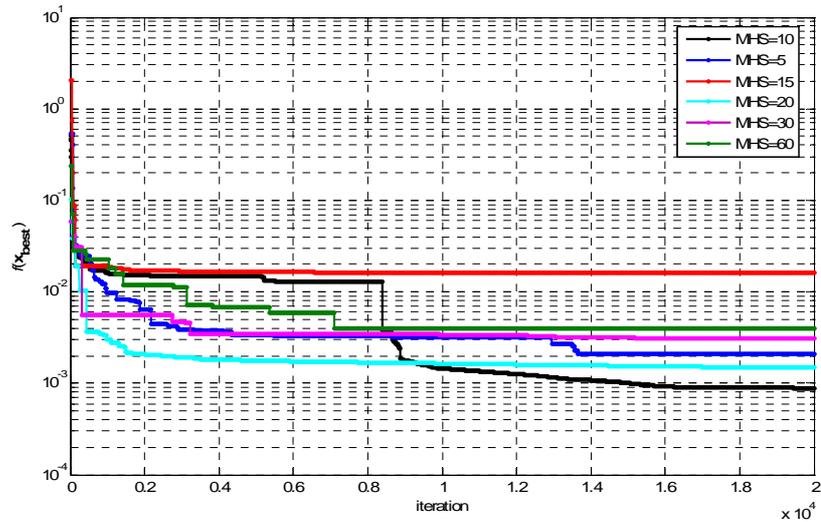


Figure V.32: Effet de la valeur de HMS sur la convergence de l'algorithme d'harmonie, dans le cas du système : Eau + Méthanol + Diethyl éther à 25°C avec le modèle NRTL.

➤ Considération de la mémoire d'harmonie HMCR;

Le changement de la valeur absolue de la fonction objective en fonction de HMCR est montré dans la figure ci-dessous. Cette figure, permet d'observer que pour une valeur de HMCR égale à 0.9 l'algorithme donne une valeur minimale de la fonction objective.

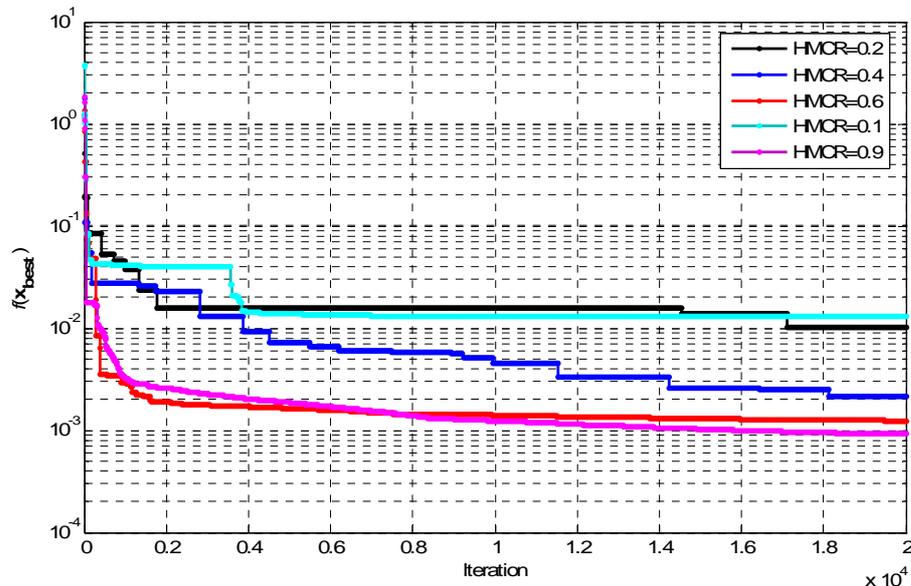


Figure V.33: Effet de la valeur de HMCR sur la convergence de l'algorithme d'harmonie, dans le cas du système : Eau + Méthanol + Diethyl éther à 25°C avec le modèle NRTL.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

➤ Ajustement de lancement PAR

L'analyse de la sensibilité de PAR sur la convergence de l'algorithme d'harmonie est présenté dans la figure ci-dessous. D'après cette figure, une valeur de PAR égale à 0.4 est suffisante pour obtenir de bons résultats. Ce résultat est bien en accord avec plusieurs travaux antérieurs [21-25].

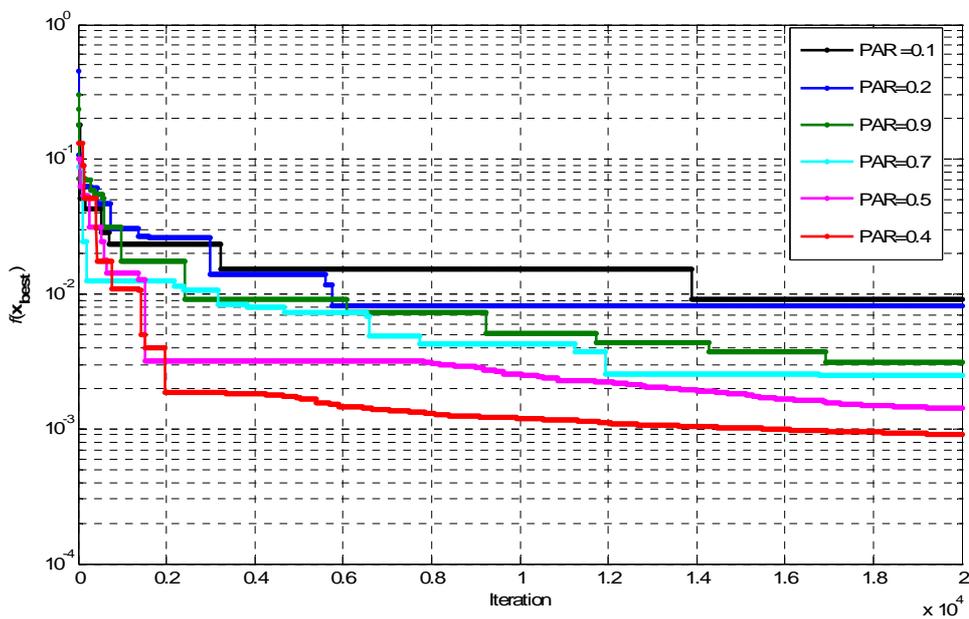


Figure V.34: Effet de la valeur de PAR sur la convergence de l'algorithme d'harmonie, dans le cas du système : Eau + Méthanol + Diethyl éther à 25°C avec le modèle NRTL.

V.3.1.5. les méthodes Hybrides :

Dans ce travail, l'application des méthodes hybrides (GA-NMS et SA-NMS) est basée sur les résultats précédents (les meilleurs paramètres des algorithmes stochastiques).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

V.3.2. Calcul des paramètres d'interaction pour les modèles NRTL et UNIQUAC et prédiction des données d'équilibre:

Dans le but d'estimer les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC, nous avons déjà développé des programmes de calcul en Matlab basés sur les méthodes de minimisation du simplexe de Nelder & Mead(NMS), les algorithmes génétiques(GA), la méthode de recuit simulé(SA), la méthode d'harmonie(HSA), GA-NMS et SA-NMS.

Auparavant, une analyse de la sensibilité des paramètres de contrôle de chaque méthode d'optimisation est faite. Cela permet de trouver rapidement les plages de variation de ces paramètres qui assurent une bonne convergence des algorithmes. Les résultats seront analysés et comparés avec celles issues de l'expérimentales.

Les résultats expérimentaux décrits dans la partie précédente, sont utilisés pour calculer les paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC dans chaque phase. Ces paramètres d'interaction sont exploités pour calculer la solubilité de chaque constituant dans chaque phase à température constante. Les résultats de corrélation des données d'équilibres expérimentales pour le système ternaire Eau-méthanol-dichlorométhane sont présentés et comparés avec ceux issus de l'expérimentales, comme montré dans les figures (V.35 à V.40), où on constate une très bonne concordance, ce qui démontre la fiabilité des paramètres d'interaction estimés ainsi que la capacité des modèles NRTL et UNIQUAC. L'erreur standard RMSD obtenue pour chaque méthode est montrée dans le tableau (V.9).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

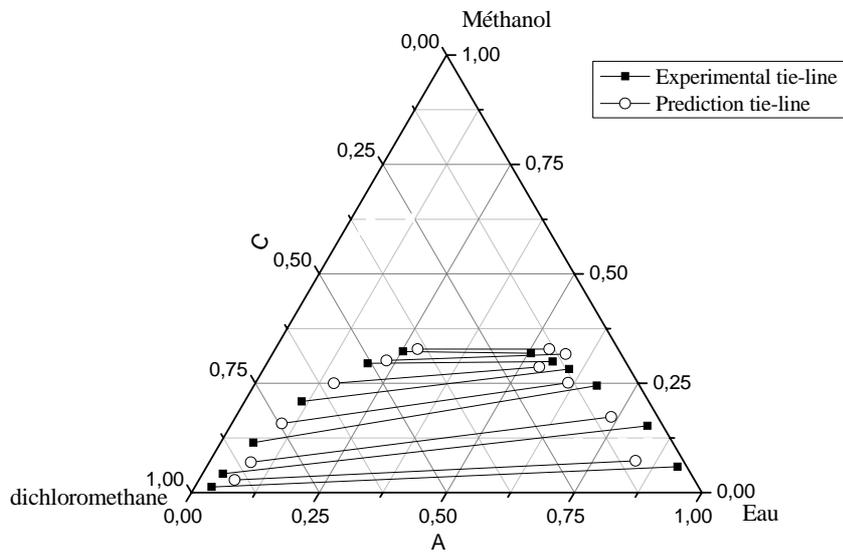


Figure V.35 : Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-Méthanol-Dichlorométhane obtenus avec la méthode de NMS et le modèle NRTL.

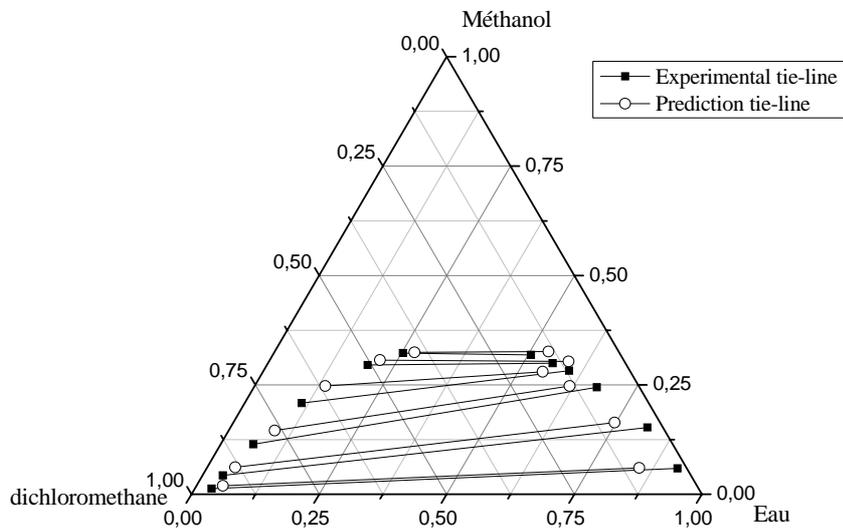


Figure V.36 : Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-Méthanol-Dichlorométhane obtenu avec la méthode de recuit simulé et le modèle NRTL.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

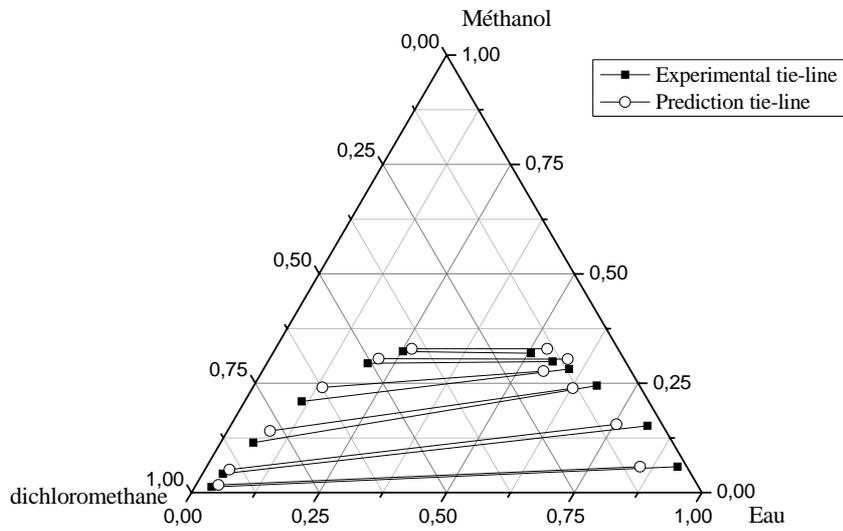


Figure V.37 : Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-Méthanol-Dichlorométhane obtenus avec les algorithmes génétiques et le modèle UNIQUAC.

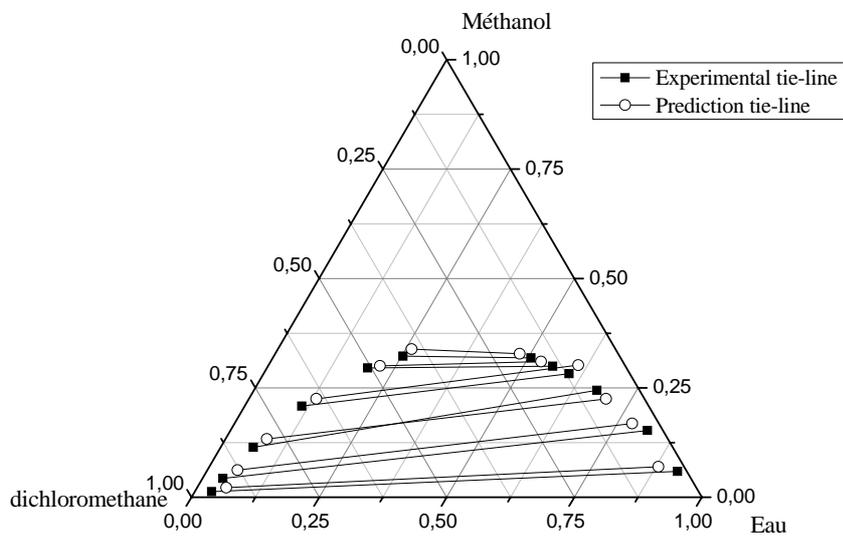


Figure V.38 : Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-Méthanol-Dichlorométhane obtenus avec la méthode d'harmonie et le modèle NRTL.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

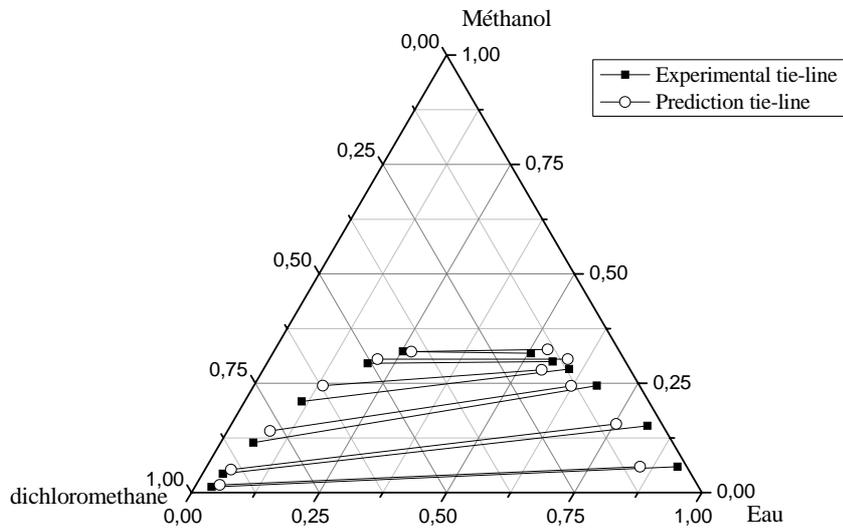


Figure V.39 : Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-méthanol-dichlorométhane obtenus avec SA-NMS et le modèle NRTL.

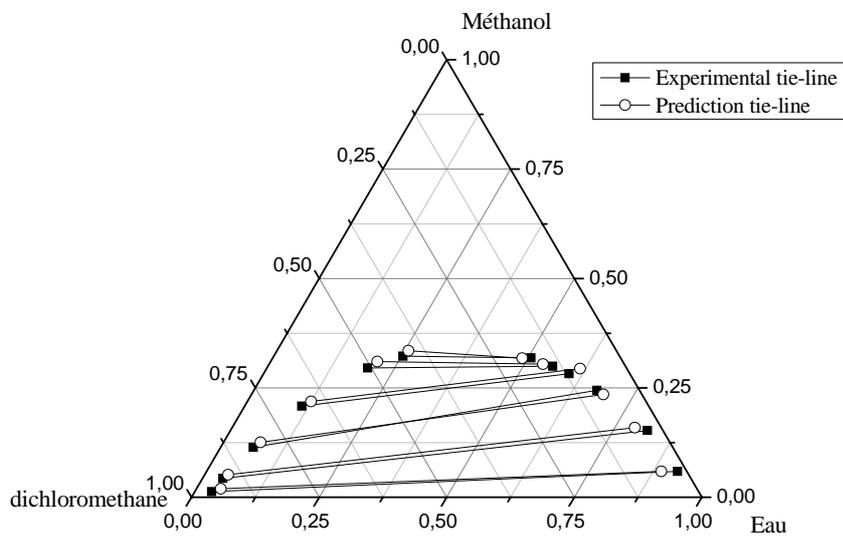


Figure V.40 : Résultats de corrélation pour le système ternaire : Eau-méthanol-dichlorométhane obtenus avec la méthode de GA-NMS et le modèle UNIQUAC.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Méthode	Les valeurs de RMSD	
	NRTL	UNIQUAC
Simplex-Nelder-Mead	0.1630	0.1850
Recuit simulé (fast function)	0.0272	0.0325
Recuit simulé Hybride (fast function)	0.0408	0.0589
Algorithme génétique	0.0200	0.0165
Algorithme génétique Hybride	0.0033	0.0024
La méthode d'harmonie	0.0062	0.0086

Tableau V.9: Valeurs de RMSD obtenus par les différentes méthodes d'optimisation, pour le système Eau-Méthanol-Dichlorométhane.

Les meilleures valeurs des paramètres d'interaction (optimales) obtenues pour les différents systèmes étudiés, ainsi les valeurs de RMSD sont montrées dans les tableaux suivants:

Système	UNIQUAC paramètres (cal/mol)			RMSD
	i-j	A _{ij}	A _{ji}	
Eau (1)+ Méthanol(2) + Dichlorométhane(3)	1-2	-33.74033	-463.6400	0.0747
	1-3	387.29188	538.58985	
	2-3	833.83401	-181.7904	
Eau (1)+ Ethanol(2) + Dichlorométhane(3)	1-2	760.28441	-21.30905	0.0447
	1-3	109.68397	777.66522	
	2-3	-72.94883	320.8548	
Eau (1)+ 1-Propanol(2) +Dichlorométhane(3)	1-2	1403.9433	-256.7923	0.0068
	1-3	877.2448	702.79888	
	2-3	-25.15918	685.53263	
Eau (1) + Méthanol(2) + Diethyl éther(3)	1-2	40.7518	-658.9760	0.0695
	1-3	771.7189	755.4027	
	2-3	322.7939	-408.5670	
Eau (1) + Ethanol(2) + Diethyl éther(3)	1-2	-817.5032	76.11281	0.0719
	1-3	882.3018	599.48309	
	2-3	-402.6348	-326.0699	
Eau(1) + 1-Propanol(2) + Diethyl éther(3)	1-2	400.82837	3.06134	0.0024
	1-3	1743.715	608.87276	
	2-3	-266.8471	860.38236	

Tableau V.10 : Paramètres d'interaction de l'UNIQUAC pour les systèmes (Eau+Alcool+Solvent) obtenus par GA-NMS.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Système	NRTL paramètres (cal/mol)			α_{ij}	RMSD
	i-j	A _{ij}	A _{ji}		
Eau(1)+ Méthanol(2) + Dichlorométhane(3)	1-2	238.5741	566.9689	0.2	0.0114
	1-3	749.2058	1498.0961	0.2	
	2-3	-359.8070	1108.6181	0.2	
Eau (1)+ Ethanol(2) + Dichlorométhane(3)	1-2	1602.3454	-100.8599	0.2	0.0608
	1-3	1678.3712	777.1668	0.2	
	2-3	-436.4442	-211.4323	0.2	
Eau (1)+ 1-Propanol(2) +Dichlorométhane(3)	1-2	203.3377	1349.5038	0.2	0.0359
	1-3	1146.2821	839.8992	0.2	
	2-3	1201.4097	-587.3958	0.2	
Eau (1) + Méthanol(2) + Diethyl éther(3)	1-2	-146.7742	1021.8459	0.2	0.0168
	1-3	760.7554	1299.6546	0.2	
	2-3	25.2773	258.2981	0.2	
Eau (1) + Ethanol(2) + Diethyl éther(3)	1-2	863.4116	-326.6993	0.2	0.0514
	1-3	1342.5248	1370.7560	0.2	
	2-3	-741.9869	124.2468	0.2	
Eau (1) + 1-Propanol(2) + Diethyl éther(3)	1-2	1082.055	-508.4697	0.2	0.0033
	1-3	1577.7041	837.9551	0.2	
	2-3	244.2815	644.0485	0.2	

Tableau V.11: Paramètres d'interaction de l'NRTL pour les systèmes (Eau+Alcool+Solvent) obtenus par GA-NMS

Système	UNIQUAC paramètres (cal/mol)			RMSD
	i-j	A _{ij}	A _{ji}	
n-Heptane(1) + Toluène(2) + Aniline(3)	1-2	507.32	1175.18	0.0272
	1-3	573.29	957.44	
	2-3	1142.59	-658.88	
n-Heptane(1) + Toluène(2) + Méthanol(3)	1-2	476.66	-58.45	0.0874
	1-3	-217.32	572.23	
	2-3	148.40	-78.18	
n-Heptane(1) + Xylène(2) + Méthanol(3)	1-2	990.30	540.82	0.0780
	1-3	-597.49	398.72	
	2-3	490.67	601.69	
n-Heptane(1) + Xylène(2) + Sulfolane(3)	1-2	1101.65	386.95	0.0580
	1-3	-467.34	819.52	
	2-3	462.22	98.73	

Tableau V.12: Paramètres d'interaction de l'UNIQUAC pour les systèmes (n-Heptane+Aromatique+Solvant) à 293.15K obtenus par GA-NMS.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

Système	NRTL paramètres (cal/mol)			RMSD
	i-j	Aij	Aji	
n-Heptane(1) + Toluène(2) + Aniline(3)	1-2	-439.779	-467.654	0.0086
	1-3	-33.574	-123.890	
	2-3	-451.121	472.286	
n-Heptane(1) + Toluène(2) + Méthanol(3)	1-2	-171.5	-512.5	0.0553
	1-3	1187.6	1239.2	
	2-3	03.60	-874.80	
n-Heptane(1) + Xylène(2) + Méthanol(3)	1-2	368.5	-537.2	0.0870
	1-3	1614.2	1294.1	
	2-3	-1088.3	363.6	
n-Heptane(1) + Xylène(2) + Sulfolane(3)	1-2	167.3	-1000	0.0106
	1-3	1854.9	1094.8	
	2-3	-1068.5	-139.20	

Tableau V.13: Paramètres d'interaction de l'NRTL pour les systèmes (n-Heptane+Aromatique+Solvant) à 293.15K obtenus par GA-NMS.

V.2.3. Comparaison entre les différents algorithmes

Comparaison basée sur la performance de prédiction

Les valeurs de RMSD pour les différents algorithmes GA, SA, NMS, GA-NMS et SA-NMS sont présentés dans les figures (V-41, V.42). Ces valeurs présentent la performance de chaque algorithme pour la prédiction des équilibres de phases liquides ainsi l'estimation des paramètres d'interaction des modèles NRTL et UNIQUAC. Il a été également constaté que les valeurs de RMSD obtenues à l'aide GA-NMS, HSA et SA-NMS sont petites par rapport à celles des autres algorithmes.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

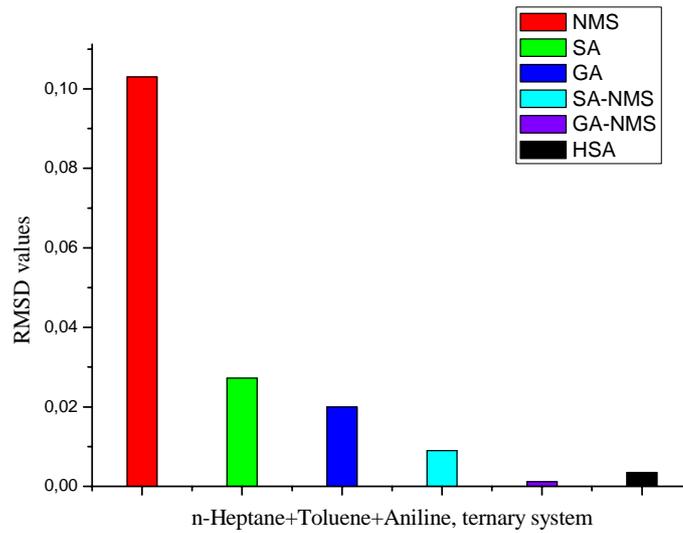


Figure V.41: Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (NRTL).

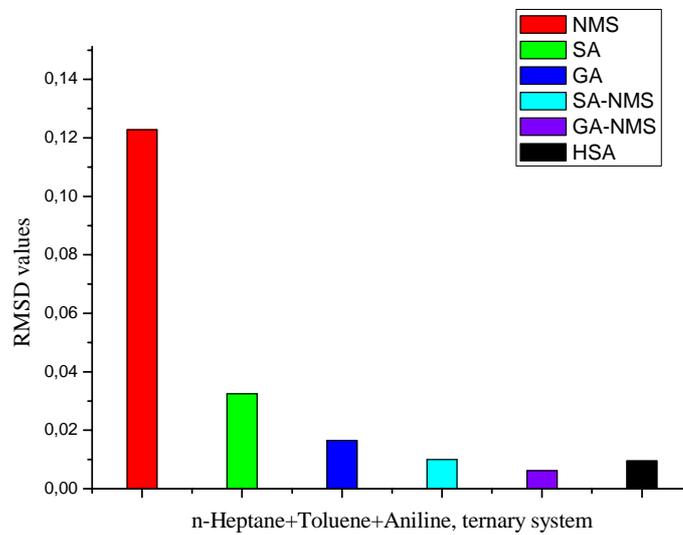


Figure V.42: Comparaison des valeurs de RMSD pour les différents algorithmes (UNIQUAC).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

✚ *Running time:*

Les figures ci-dessous, montrent la comparaison entre les différents algorithmes en terme de temps d'exécution (*Running time*), il est évident de voir que les algorithmes : NMS, GA-NMS et SA-NMS convergent vers l'optimum pour un temps d'exécution faible par rapport aux autres algorithmes. Ces algorithmes (NEM, GA-NMS et SA-NMS) peuvent être considérés comme des algorithmes plus efficaces en termes de temps d'exécution.

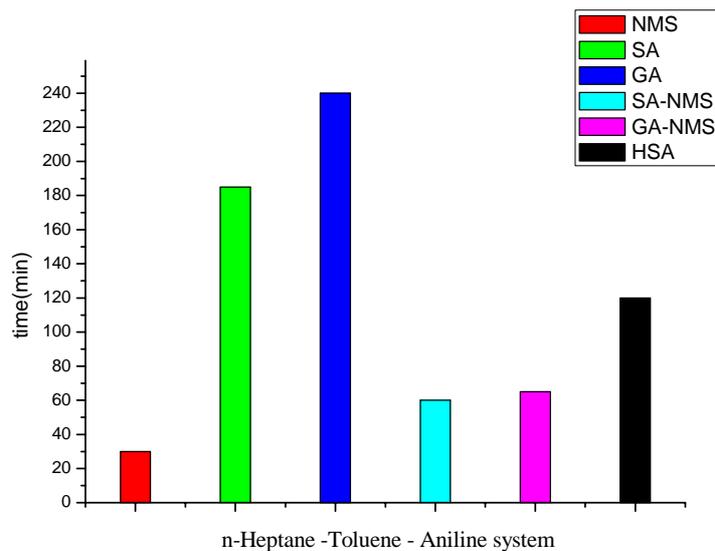


Figure V.43: Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (NRTL)

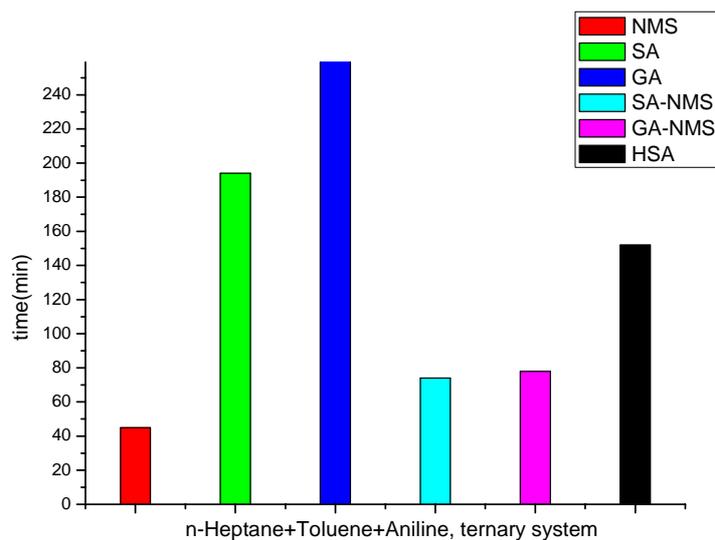


Figure V.44: Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution (UNIQUAC).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

✚ Nombre d'itérations pour atteindre l'optimum

Les figures (V.45 et V.46), présentent une comparaison en terme de nombre d'itérations lors de l'utilisation des NMS, GA, SA, GA-NMS, SA-NMS et HSA pour les deux modèles thermodynamiques (NRTL et UNIQUAC). On voit que l'algorithme NMS et GA-NMS converge vers la solution optimale et ceci pour un faible nombre d'itération que pour les autres algorithmes. On peut constater que l'algorithme d'harmonie (HSA) converge vers la solution optimale, cependant le nombre d'itération doit être très important avant d'avoir un résultat satisfaisant.

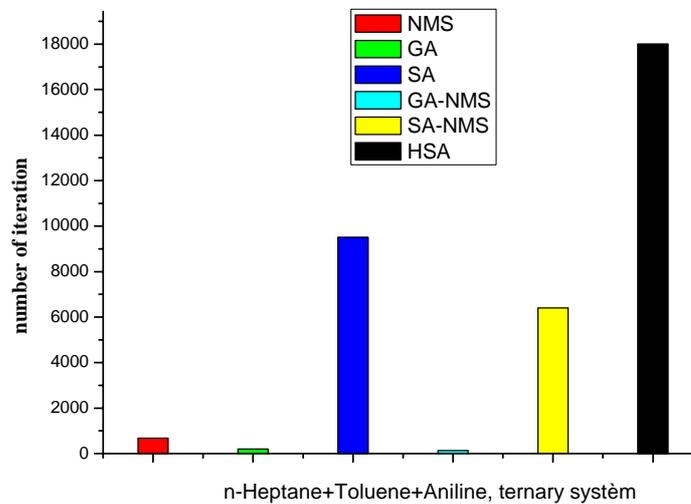


Figure V.45: Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations (NRTL).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

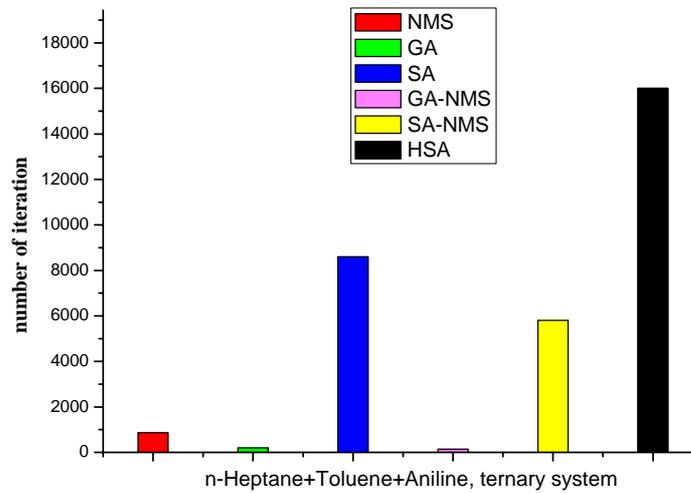


Figure V.46: Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations (UNIQUAC).

En conclusion on peut dire que la plate-forme de comparaison des performances des différents algorithmes confirme bien les résultats détaillés dans la présentation des algorithmes; et ceci en termes de qualité de prédiction (la valeur de la fonction objective ou RMSD), de rapidité de convergence (Running time) et du nombre d'itération pour atteindre l'optimum.

D'après cette étude on peut classer les algorithmes de la manière suivante (des plus efficaces aux moins efficaces): GA-NMS, SA-NMS, HSA, GA, SA, NMS.

V.4. Références citées dans le chapitre V

- [1] Donald Othmer, Philip Tobias.; Liquid-Liquid Extraction Data - The Line Correlation, Ind. Eng. Chem., 34 (1942) 693-696.
- [2] D. B. Hand. ; Dimeric Distribution, J. Phys. Chem., 34 (1930) 1961-2000.
- [3] 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 (2009) 859–863
- [4] S.Ismail Kırbaşlar et al. (Liquid + liquid) equilibria of (water + butyric acid + dibasic esters) ternary systems; J. Chem. Thermodynamics 39 (2007) 284–290.

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

- [5] Dilek Özmen,. Determiration and correlation of liquid–liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethyl maleate) ternary systems at T = 298.2K, Fluid Phase Equilibria 269 (2008), pp. 12–18.
- [6] D.özmen, U.Dramur, B.Tatli,. Liquid-Liquid equilibria of propionic acid - water - solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15k, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 21, No. 04, pp. 647 - 657, 2004.
- [7] Peter C. Wang and Terry E. Shoup., Parameter sensitivity study of the Nelder–Mead Simplex Method, Advances in Engineering Software 42 (2011) 529–533.
- [8] Olsson DM, Nelson LS. The Nelder–Mead simplex procedure for function minimization. Technometrics 1975;17:45–51.
- [9] Nelder JA, Mead R. A simplex method for function minimization. Comput J 1965;7, 308–13.
- [10] Ranjan Kumar Sahoo, Tamal Banerjee, Syed Akhlaq Ahmad, A. Khanna,. Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations, Fluid Phase Equilibria 239 (2006), pp.107–119.
- [11] Gabor Renner, Aniko Ekart., Genetic algorithms in computer aided design, Computer-Aided Design 35 (2003) 709–726
- [12] H. Kabrede and R. Hentschke., An Improved Genetic Algorithm for Global Optimization and Its Application to Sodium Chloride Clusters, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 10089-10095.
- [13] W. J. Pullan., Structure Prediction of Benzene Clusters Using a Genetic Algorithm, J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997, 37, 1189-1193
- [14] A. Hasseine et al., A Genetic Algorithm Based Approach to Coalescence Parameters: Estimation in Liquid-Liquid Extraction Columns, Chem. Eng. Technol. 2006, 29, No. 12, 1416–1423.
- [15] A. Hasseine., modélisation des colonnes d’extraction liquide-liquide a base de la résolution du bilan de population. incorporation des phénomènes de rupture et de coalescence des gouttes, thèse de doctorat, université de Constantine(2007).
- [16] A.Hasseine et al., Salting effect of NaCl and KCl on the liquid-liquid equilibria of water + ethyl acetate+ ethanol system and interaction parameters estimation using the genetic algorithm, Desalination and Water Treatment 29 (2011) 47–55 May
- [17] Adria’n Bonilla-Petriciolet et al., Performance of Stochastic Global Optimization Methods in the Calculation of Phase Stability Analyses for Nonreactive and Reactive Mixtures., Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 4764-4772.
- [18] Hsu, H. Z, “Parameter Setting in Simulated Annealing,” Master Thesis, Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei, Taiwan, (1997).

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

- [19] Kirkpatrick, S. and Gelatt, Jr., C. D. and Vecchi, M. P., Optimization by Simulated Annealing, Science 220(4598):45-54, May, 1983.
- [20] Aluffi-pentini, F., Parisi, V., and Zirilli, F., 1985, "A Global Optimization and Stochastic Differential Equations," Journal of Optimization Theory and Application, Vol. 47, pp. 1-16.
- [21] Kirkpatrick, S., Gelatt Jr., C. D., and Vecchi, M. P., 1983, "Optimization by Simulated Annealing," Science, Vol. 220, pp. 671-680.
- [21] Z.W. Geem, Recent Advances in Harmony Search Algorithm, 1st ed., Springer, 2010.
- [22] Z. W. Geem, J. H. Kim, and G. V. Loganathan, "A New Heuristic Optimization Algorithm: Harmony Search," Simulation, vol. 76, no. 2, pp. 60–68, 2001.
- [23] M. Fesanghary *et al* . Design optimization of shell and tube heat exchangers using global sensitivity analysis and harmony search algorithm, Applied Thermal Engineering 29 (2009) 1026–1031
- [24] M. Mahdavi, M. Fesanghary, E. Damangir, An improved harmony search algorithm for solving optimization problems, Applied Mathematics and Computation, 188 (2007) 1567–1579.
- [25] Kang Seok Lee a, Zong Woo GeemA. New meta-heuristic algorithm for continuous engineering optimization: harmony search theory and practice, Comput. Methods Appl. Mech. Engrg. 194 (2005) 3902-3933.

CONCLUSION

Conclusion générale

Dans ce travail, des mesures expérimentales et des études prédictives ont été effectuées pour comprendre le comportement des équilibres de phases liquide-liquide des systèmes : Eau/Méthanol/Dichlorométhane, Eau/Ethanol/Dichlorométhane, Eau/1-Propanol/Dichlorométhane, Eau/Méthanol/ Diethyl éther, Eau/Ethanol/ Diethyl éther, Eau/1-Propanol/ Diethyl éther, n-Heptane/Toluène/Aniline, n-Heptane/Toluène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Méthanol, n-Heptane/Xylène/Sulfolane.

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

D'autre part, ces données expérimentales des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires, ont été exploitées pour l'optimisation des paramètres d'interaction pour prédire l'équilibre en utilisant des méthodes numériques d'optimisations tels que la méthode de Simplexe Nelder Mead, les algorithmes génétiques, la méthode de recuit simulé, la méthode d'harmonie.

L'approche examinée dans ce travail consiste à adapter les modèles thermodynamiques NRTL et UNIQUAC, aux cas des équilibres ternaires liquide-liquide, ces modèles ont été appliqués pour le calcul des solubilités. Les résultats montrent que les solubilités calculées sont en bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues.

Cette étude a confirmé la capacité du modèle NRTL et UNIQUAC pour la corrélation du l'équilibre liquide-liquide des systèmes en utilisant les paramètres d'interaction.

ANNEXE

Annexe

A. Mélanges initiaux et résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide

V_A (cm ³)	V_B (cm ³)	m_A (g)	m_B (g)	$x_A * 100$	n
0	01	0	6.840	0	1.387
0.5	20	0.433	13.680	3.07	1.390
1	20	0.866	13.680	5.95	1.392
1	15	0.866	10.260	7.78	1.393
1	10	0.866	6.840	11.24	1.396
1	05	0.866	3.420	20.20	1.403
1	04	0.866	2.736	24.04	1.407
1	03	0.866	2.052	29.67	1.413
1	02	0.866	1.368	38.76	1.420
2	02	1.732	1.368	55.87	1.439
2	01	1.732	0.684	71.69	1.455
3	01	2.598	0.684	79.16	1.464
4	01	3.464	0.684	83.51	1.470
5	01	4.330	0.684	86.36	1.475
5	0.5	4.330	0.342	92.68	1.484
5	0	4.330	0	100	1.495

Tableau A.1 : indice de réfraction de mélange binaire toluène n-heptane à 20°C

Mélange initiale								
V_A (cm ³)	m_A (g)	$X_A \times 100$	V_B (cm ³)	m_B (g)	$X_B \times 100$	V_S (cm ³)	m_S (g)	$X_S \times 100$
05	4,33	7.34	50	34,2	58.00	20	20,44	34.66
07	6,062	9.99	50	34,2	56.34	20	20,44	33.67
10	8,66	13.68	50	34,2	54.03	20	20,44	32.29
12	10,392	15.98	50	34,2	52.59	20	20,44	31.34
15	12,99	19.21	50	34,2	50.57	20	20,44	30.22
12	10,392	20.24	30	20,52	39.96	20	20,44	39.85

Tableaux A.2 : mélanges initiaux de système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline.

Annexe

Tableaux A.3 : résultats de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire : n-Heptane+Toluène+Aniline à 20°C.

RAFFINAT (R)							EXTRAIT (E)							
				Voir l'équation (III.7)	Voir l'équation (III.10)	Voir l'équation (III.3)	$m_A + m_B + m_S - m_R$	$m_A - X_A * m_R$	$m_B - X_B * m_R$	$m_S - X_S * m_R$	$m_{A,E}/m_E$	$m_{B,E}/m_E$	$m_{S,E}/m_E$	$Y_A/(Y_A + Y_B)$
m_R (g)	m_c (g)	n^{20}	$x_A \times 100$	$X_A \times 100$	$X_B \times 100$	$X_S \times 100$	m_E (g)	$m_{A,E}$ (g)	$m_{B,E}$ (g)	$m_{S,E}$ (g)	$Y_A \times 100$	$Y_B \times 100$	$Y_S \times 100$	$y_A \times 100$
40.00	3.340	1.394	11	10.33	83.58	6.09	18.970	0.198	0.768	18.004	1.04	4.05	94.91	20.43
41.732	4.005	1.398	14	13.02	79.98	7.00	18.970	0.628	0.823	17.519	3.31	4.34	92.35	43.26
43.725	5.340	1.402	18	16.40	74.69	8.91	19.575	1.491	1.542	16.542	7.62	7.88	84.50	49.16
45.288	7.451	1.403	20	17.60	71.40	12.00	19.744	2.421	2.137	15.006	12.26	11.74	76.00	51.08
47.752	11.784	1.406	23	18.86	63.14	18.00	19.878	3.984	4.049	11.845	20.04	20.37	59.59	49.59
26.712	8.049	1.410	27	21.07	56.95	21.98	24.640	4.764	5.307	14.569	19.33	21.54	59.13	47.30

Annexe

W_1	W_2	W_3	n_D
{Eau (1) + Méthanol (2) + Diethyl éther (3)}			
0.940	0.040	0.020	1.3340
0.880	0.090	0.030	1.3350
0.790	0.160	0.050	1.3370
0.700	0.220	0.080	1.3390
0.600	0.270	0.130	1.3400
0.520	0.310	0.170	1.3420
0.060	0.040	0.900	1.3530
0.080	0.080	0.840	1.3520
0.120	0.140	0.740	1.3510
0.150	0.200	0.650	1.3490
0.200	0.240	0.560	1.3460
0.980	0.00	0.020	1.3430
{Eau (1) + Ethanol (2) + diethyl éther (3)}			
0.920	0.050	0.030	1.3348
0.840	0.110	0.050	1.3390
0.760	0.170	0.070	1.3410
0.690	0.210	0.100	1.3430
0.450	0.270	0.190	1.3460
0.080	0.080	0.840	1.3544
0.110	0.130	0.770	1.3540
0.150	0.210	0.650	1.3530
0.210	0.260	0.540	1.3520
0.260	0.290	0.450	1.3500
0.320	0.300	0.380	1.3480

{Eau (1) + 1-Propanol (2) + Diethyl éther (3)}			
0.920	0.060	0.010	1.3345
0.870	0.120	0.010	1.3463
0.840	0.150	0.010	1.3478
0.790	0.200	0.010	1.3496
0.640	0.340	0.020	1.3438
0.570	0.410	0.020	1.3469
0.080	0.100	0.830	1.3621
0.120	0.170	0.710	1.3620
0.160	0.270	0.570	1.3606
0.220	0.320	0.460	1.3581
0.250	0.390	0.360	1.3565
0.320	0.440	0.240	1.3536
0.380	0.460	0.160	1.3523

Tableau A.4 : Données d'équilibre pour le système {Eau (1) + Alcool (2) + Diethyl éther (3)} à 293.15 K.

Annexe

W_1	W_2	W_3	n_D
{Eau (1) + Méthanol (2) + Dichlorométhane (3)}			
0.940	0.028	0.032	1.3359
0.846	0.102	0.052	1.3400
0.767	0.176	0.057	1.3440
0.670	0.240	0.090	1.3500
0.603	0.290	0.107	1.3548
0.506	0.339	0.155	1.3633
0.041	0.019	0.940	1.4180
0.060	0.062	0.878	1.4151
0.086	0.136	0.778	1.4105
0.123	0.200	0.677	1.4050
0.166	0.265	0.569	1.3987
0.241	0.340	0.419	1.3873
{Eau (1) + Ethanol (2) + Dichlorométhane (3)}			
0.964	0.022	0.014	1.3360
0.935	0.052	0.013	1.3370
0.914	0.074	0.012	1.3390
0.819	0.157	0.024	1.3445
0.654	0.256	0.090	1.3550
0.532	0.324	0.144	1.3595
0.025	0.028	0.947	1.4235
0.080	0.105	0.815	1.4126
0.138	0.191	0.671	1.3925
0.182	0.259	0.559	1.3825

Annexe

0.234	0.300	0.466	1.3752
0.312	0.330	0.358	1.3655
<hr/>			
{Eau (1) + 1-Propanol (2) + Dichlorométhane (3)}			
0.970	0.016	0.014	1.3355
0.960	0.028	0.012	1.3357
0.940	0.050	0.010	1.3370
0.850	0.130	0.020	1.3394
0.700	0.280	0.0201	1.3449
0.600	0.380	0.0202	1.3492
0.045	0.046	0.909	1.4036
0.078	0.130	0.792	1.4000
0.130	0.210	0.660	1.3946
0.180	0.310	0.510	1.3859
0.260	0.420	0.320	1.3755
0.380	0.460	0.160	1.3600
0.490	0.450	0.060	1.3517

Tableau A.5 : Données d'équilibre pour le système {Eau (1) +Alcool (2) + Dichlorométhane(3)} à 293.15 K.

Annexe

	phase Aqueuse				phase Organique			
	x_1	x_2	x_3	n_D	x_1	x_2	x_3	n_D
	0.9225	0.0595	0.018	1.3360	0.033	0.0130	0.9540	1.4193
	0.8170	0.1527	0.0303	1.3387	0.0397	0.0433	0.9170	1.4182
Méthanol	0.6720	0.2445	0.0835	1.3455	0.0636	0.1144	0.8220	1.4142
	0.5990	0.2822	0.1188	1.3503	0.1114	0.2086	0.6800	1.4063
	0.5580	0.2996	0.1424	1.3535	0.1977	0.2953	0.5070	1.3933
	0.5060	0.3183	0.1757	1.3578	0.2532	0.3228	0.4240	1.3857
	0.9780	0.0186	0.0034	1.3380	0.1018	0.1612	0.7370	1.4079
	0.9450	0.0504	0.0046	1.3381	0.1356	0.1982	0.6662	1.4026
Ethanol	0.9037	0.0884	0.0079	1.3385	0.2980	0.3011	0.4009	1.3800
	0.8640	0.1227	0.0133	1.3392	0.4096	0.3198	0.2706	1.3673
	0.8145	0.1619	0.0236	1.3403	0.4797	0.3156	0.2047	1.3605
	0.9933	0.0023	0.0044	1.3360	0.0604	0.0186	0.9210	1.4019
	0.9899	0.0054	0.0047	1.3361	0.0637	0.0776	0.8587	1.4014
1-Propanol	0.9600	0.0342	0.0058	1.3364	0.1143	0.2657	0.6200	1.3944
	0.9400	0.0507	0.0093	1.3366	0.1908	0.3592	0.4500	1.3844
	0.9395	0.0502	0.0103	1.3366	0.2845	0.4005	0.3150	1.3736
	0.9300	0.0590	0.0110	1.3368	0.3230	0.4250	0.252	1.3652

Tableau A.6 : Données d'équilibre (conodales) pour le système {Eau (1) +Alcool (2) + Dichlorométhane(3)} à 293.15 K

Annexe

	phase Aqueuse				phase Organique			
	x_1	x_2	x_3	n_D	x_1	x_2	x_3	n_D
	0.8512	0.1203	0.0285	1.3350	0.0818	0.0132	0.9050	1.3508
	0.7610	0.1748	0.0642	1.3362	0.1133	0.1539	0.7328	1.3499
Méthanol	0.6400	0.2397	0.1203	1.3380	0.1305	0.1944	0.6751	1.3494
	0.5500	0.2760	0.1740	1.3396	0.1710	0.2430	0.5860	1.3483
	0.4600	0.3015	0.2385	1.3414	0.2164	0.2816	0.5020	1.3471
	0.9485	0.0304	0.0231	1.3346	0.0850	0.0440	0.8710	1.3540
	0.8832	0.0915	0.0253	1.3360	0.0907	0.0938	0.8155	1.3539
Ethanol	0.8017	0.1325	0.0658	1.3379	0.0960	0.1688	0.7352	1.3538
	0.7300	0.1666	0.1034	1.3395	0.1357	0.2443	0.6200	1.3529
	0.6547	0.2143	0.1310	1.3412	0.2196	0.2904	0.4900	1.3510
	0.5805	0.2442	0.1753	1.3428	0.3119	0.2950	0.3931	1.3491
	0.9600	0.0364	0.0036	1.3337	0.0940	0.1453	0.7607	1.3620
	0.9512	0.0451	0.0037	1.3340	0.1246	0.2342	0.6412	1.3610
1-Propanol	0.9408	0.0565	0.0027	1.3344	0.1796	0.3111	0.5093	1.3592
	0.9317	0.0630	0.0053	1.3346	0.2348	0.3652	0.4000	1.3574
	0.9189	0.0771	0.0040	1.3351	0.2871	0.3974	0.3155	1.3557
	0.8910	0.1038	0.0052	1.3360	0.3701	0.4261	0.2038	1.3530

Tableau A.7 : Données d'équilibre pour le système {Eau (1) + Alcool (2) + Diethyl éther (3)} à 293.15 K

B. Conception moléculaire des corps purs

Composé	r_i	q_i
<i>n-Heptane</i>	5.174	4.396
<i>Toluène</i>	3.923	2.968
<i>Aniline</i>	3.716	2.816
<i>Méthanol</i>	1.4311	1.4320
<i>Ethanol</i>	2.1054	1.9720
<i>1-Propanol</i>	2.7799	2.5129
<i>Sulfolane</i>	4.0356	3.2000
<i>Dichlorométhane</i>	2.2564	1.9880
<i>Diethyl éther</i>	3.3949	3.0160
<i>Eau</i>	0.9200	1.3997
<i>Xylène</i>	4.6578	3.5360

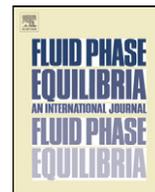
Tableau A.8 paramètres structuraux obtenus a l'aide de simulateur HYSYS.

Publications réalisés au cours de la thèse



Contents lists available at ScienceDirect

Fluid Phase Equilibria

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid

Liquid–liquid equilibria of {*n*-heptane + toluene + aniline} ternary system: Experimental data and correlation

A. Merzougui*, A. Hasseine, D. Laiadi

Department of Chemical Engineering, University Mohamed Khider, Biskra, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 February 2010

Received in revised form 15 June 2011

Accepted 17 June 2011

Available online 25 June 2011

Keywords:

Liquid–liquid equilibrium

NRTL

UNIQUAC

Optimization

Interaction energy parameters

ABSTRACT

Liquid–liquid equilibrium (LLE) data of ternary system (*n*-heptane+toluene+aniline) at 20°C is experimentally investigated in the present work. The reliability of this data was ascertained from Othmer–Tobias plots. For the simulation procedure, we have utilized the NRTL and UNIQUAC activity coefficient models for the prediction of the liquid–liquid equilibrium of this system, the new interaction energy parameters for these models were determined. Recently, several optimization methods such as *Nelder–Mead algorithm* (NMA) and *genetic algorithm* (GA) have evolved as alternative and reliable strategies for solving global optimization problems including parameter estimation in thermodynamic models. However, these methods have been applied and compared with respect to other tools strategies such as ASPEN PLUS, HYSYS and CHEMCAD simulators in the context of parameter estimation for LLE data modeling. In conclusion, the obtained results of the prediction of liquid–liquid equilibrium are compared with the experimental values. These results were obtained to justify that the process of optimization recommended is very practical to estimate the interaction parameters of this ternary system.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the petrochemical industry, the separation of aromatic and aliphatic compounds from naphtha cannot be carried out in an efficient and economic way by distillation, due the proximity of the boiling points of the hydrocarbons; therefore, this separation is made industrially by liquid extraction [1,2]. In the present work, liquid–liquid equilibrium (LLE) data have been obtained for the system *n*-heptane + toluene + aniline at 293.15 K and at atmospheric pressure. The experimental data were correlated through the NRTL and UNIQUAC models for the activity coefficient. The calculation of the interaction parameters is recommended for the estimate of the activity coefficients, and for the molecular species of model UNIQUAC or NRTL can be used [1]. The estimation of parameters in thermodynamic models is an important requirement and a common task in many areas of chemical engineering because these models form the basis for synthesis, design, optimization and control of process systems [3,4]. In the particular case of process separation, thermodynamic models play a major role with respect to energy requirements, phase equilibria and equipment sizing. Specifically, the parameter estimation problem refers to determining values of the model parameters that provide the best fit to a set of measured data.

2. Experimental

2.1. Chemicals

n-Heptane, toluene and aniline of high purity were used. They were obtained from *Fluka* and used as such. The purity of these chemicals was measured by the refractometer and found to range from 99.2 to 99.5%. The measure of refractive indices (n_D) of the pure components listed in Table 1, along with some values from the literature [5].

2.2. Apparatus and procedure

The experimental apparatus used for extraction consists of five “200 cm³” a glass cell with a water jacket to maintain a constant temperature.

The temperature was measured with mercury-in-glass thermometer with uncertainty of ± 0.1 K. The solutions were made by mass using Sartorius analytical balance (Model A200S, accurate to ± 0.0001 g). The mixtures were prepared inside the cell and vigorously agitated with a magnetic stirrer.

After several experiments, and after taking samples from different time intervals, it was found that the suitable time agitation is minimum 20 min and the rest time is minimum 2 h have considerable effect on equilibrium phase compositions.

Mixtures of the known masses of *n*-heptane, toluene and Aniline were introduced into the cell and stirred for 20 min and then

* Corresponding author. Tel.: +213 794660963.

E-mail address: merzougoukarim@yahoo.com (A. Merzougui).

Table 1
Refractive indices (n_D) of the pure components.

Component	n_D	
	Exp	Lit
<i>n</i> -Heptane	1.3875	1.3877
Toluene	1.4967	1.4969
Aniline	1.5861	1.5863

left for 2 h to equilibrate and settled down into a layer (*n*-heptane rich phase) and an upper layer (aniline-rich phase) under the same temperature.

After the separation of two phases (extract/raffinate), the solvent (aniline) was found only in small quantities in the raffinate phase and big quantities in the extract phase, so the raffinate and extract phases were made solvent-free by washing with hydrogen chloride (HCl).

The compositions of the extract and raffinate were determined by refractive index measurements and by using calibration charts of the toluene–*n*-heptane binary system.

3. Models and predictions

The activity coefficients are determined by the extended UNIQUAC and NRTL models. The UNIQUAC model for a solution with *n* components is [6,7]:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j + q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (1)$$

where $\theta_i = \frac{q_i x_i}{q_T}$, $q_T = \sum_{k=1}^n q_k x_k$, $\phi_i = \frac{r_i x_i}{r_T}$, $r_T = \sum_{k=1}^n r_k x_k$, $l_i = \frac{z}{2} (r_k - q_k) + 1 - r_k$, $\tau_{ij} = \exp \left(-\frac{A_{ij}}{T} \right)$, $z = 10$ (coordination number).

The NRTL model for a solution with *n* components is in the following form:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2)$$

where $\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{R \cdot T} = \frac{A_{ji}}{T}$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$, $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$
The LLE experimental data were used to determine the optimum NRTL and UNIQUAC binary interactions parameters between *n*-heptane, toluene, and aniline. The thermodynamics models were fitted to experimental data using an iterative computer program, based on flash calculation method [8,9].

4. Parameter estimation procedure

The binary interaction parameters are usually obtained from experimental LLE data by minimizing a suitable objective function. The most common objective function is the sum of the square of the error between the experimental and calculated composition of

Table 2
Experimental data for the ternary system {*n*-heptane (1)+toluene (2)+aniline (3)} at 20 °C.

Extract phase			Raffinat phase		
x_1^{exp}	x_2^{exp}	x_3^{exp}	x_1^{exp}	x_2^{exp}	x_3^{exp}
0.0377	0.0106	0.9517	0.8245	0.1108	0.0647
0.0404	0.0335	0.9261	0.7865	0.1393	0.0742
0.0735	0.0773	0.8492	0.7313	0.1746	0.0941
0.1098	0.1247	0.7655	0.6900	0.1850	0.1250
0.1915	0.2049	0.6036	0.6127	0.1990	0.1883
0.2027	0.1979	0.5994	0.5500	0.2213	0.2287

all the components over the entire set of tie lines, the objective function can be defined as [10]:

$$\min F = - \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n w_{ik}^j (x_{ik}^{\text{cal}}(j) - x_{ik}^{\text{exp}}(j))^2 \quad (3)$$

This takes into account all the components. This objective function, with unit weights, has been used in this work. The goodness of the fitting results between the observed and calculated mole fractions was calculated in terms of the root mean square deviation (RMSD) defined as:

$$\text{RMSD} = \left[\frac{-F}{2mn} \right]^{0.5} \quad (4)$$

“*m*” and “*n*” are the total number of tie lines and components respectively. The tie lines are evaluated by a LLE separation calculation using Newton method [8].

5. Results and discussion

5.1. Experimental data

The experimental tie-line data of *n*-heptane + toluene + aniline at 293.15 K are given in Table 2, the reproducibility of the tie-line data was checked by running many duplicate experiments. The maximum deviation for any data point was 0.02% of its absolute value.

The reliability of experimentally measured tie-line data can be ascertained by the Othmer–Tobias correlation equation (5) at tie-line data [11]. Othmer–Tobias plots were made of $\ln[(1 - x_{32})/x_{32}]$ vs. $\ln[(1 - x_{11})/x_{11}]$, in Fig. 1. The coefficients of the Othmer–Tobias

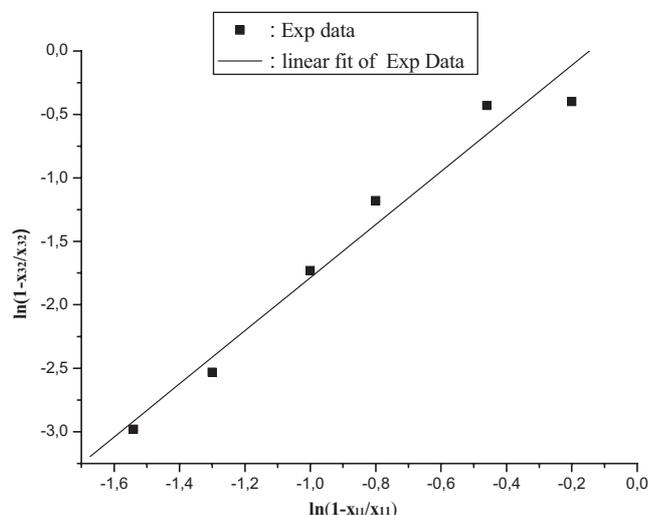


Fig. 1. Othmer–Tobias plot for the *n*-heptane (1)–toluene (2)–aniline (3) system at 293.15 K.

Table 3
The coefficients of Othmer–Tobias equation obtained using least square method.

Correlation	Technique	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²
Othmer–Tobias	ORIGINE 7	0.3056	2.0913	0.9833
	MATLAB	0.2810	2.0354	0.9691

and the correlation factor are given in Table 3, the approximation of the correlation factor (*r*²) to 1 indicates the degree of consistency of the related data:

$$\ln\left(\frac{1-x_{32}}{x_{32}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right) \quad (5)$$

where *x*₁₁ is mole fraction of *n*-heptane in *n*-heptane rich phase, *x*₃₂ is mole fraction of aniline in aniline rich phase.

5.2. Correlation

Applications of genetic algorithm (GA) [12] has been studied on 20 systems as listed in Table 4. The benchmarking system involves the liquid–liquid equilibria predictions for the ternary system *n*-heptane (1) + toluene (2) + aniline (3) using the NRTL and UNIQUAC models.

The Table 5 presents the RMSD's values for parameters estimated using: GA, NELDER–MEAD ALGORITHM, HYSYS.v3.2, CHEMCAD.v6, ASPEN PLUS.v11.1 and DECHEMA. The parameters sets from this tools are regression package and for DECHEMA it was reported as published in DECHEMA data Series (Sørensen and Arlt, 1956) [20].

The RMSD values for the ternary system are given in Table 5. It is seen that the RMSD values obtained using GA are less than other methods (making it more reliable for process design and simulation), the optimal values of binary interaction parameters involved in this benchmarking system are shown in Tables 6 and 7.

5.3. Estimation of the GA parameters

5.3.1. Lower and upper bounds

The effect of the value of bounds on the interaction parameters has been demonstrated in Tables 7 and 8. It can be inferred that the

Table 6
Effect of bounds on NRTL binary interaction parameters for *n*-heptane (1)–toluene (2)–aniline (3) at 20 °C.

Bond		Binary interaction parameters (cal/mol)						RMSD
Min	Max	<i>A</i> ₁₂	<i>A</i> ₂₁	<i>A</i> ₁₃	<i>A</i> ₃₁	<i>A</i> ₂₃	<i>A</i> ₃₂	
–200	+200	–118.7648	–79.7417	–163.0209	129.2725	–89.2917	–143.5087	0.266
–500	+500	–439.7791	–467.6546	–33.5744	–123.8980	–451.1216	472.2865	0.259
–1000	+1000	–625.3063	287.8162	937.2609	986.8682	–150.4982	–571.3974	0.052
–1000	+2000	–171.5	–512.5	1187.6	1239.2	03.60	–874.80	0.020
–1500	+2500	117.6	–1000	1854.9	1094.8	–1068.5	–139.20	0.0452
–2000	+3000	1368.5	–375.2	1164.2	1294.1	–1088.3	633.6	0.0426
–2500	+3500	2689.8	–56.00	227.9	1930.8	–743.4	–64.10	0.0951
–3000	+4000	2581.9	–866.4	602.8	2422.6	–724.5	975.6	0.0416

Table 7
Effect of bounds on UNIQUAC binary interaction parameters for *n*-heptane (1)–toluene (2)–aniline (3) at 20 °C.

Bond		Binary interaction parameters (cal/mol)						RMSD
Min	Max	<i>A</i> ₁₂	<i>A</i> ₂₁	<i>A</i> ₁₃	<i>A</i> ₃₁	<i>A</i> ₂₃	<i>A</i> ₃₂	
–200	+200	–99.2	187.3	22.7	88.02	189.2	178.33	0.1860
–500	+500	230.1	–33.88	458.3	398.10	–77.9	134.10	0.0890
–1000	+1000	388.7	–263.5	985.2	877.01	766.3	–38.12	0.0165
–1000	+2000	–23.8	236.7	1875.3	1744.2	–346.7	1230.9	0.0290
–1500	+2500	122.2	1587.3	2010.8	1879.7	867.1	–565.03	0.0420
–2000	+3000	798.12	278.7	2788.2	1985.9	1123.6	1792.1	0.0590
–2500	+3500	887.2	474.2	2826.7	2235.3	210.7	–122.42	0.0780
–3000	+4000	989.08	87.8	2987.8	2012.1	873.8	986.05	0.0920

Table 4
Ternary, systems at different temperatures used for parameter estimation.

No.	System	<i>T</i> (°C)	Reference
1	<i>n</i> -Hexane + xylene + sulfolane	35	[13]
2	<i>n</i> -Hexane + toluene + sulfolane	35	[13]
3	Cyclo-hexane + <i>p</i> -xylene + sulfolane	25	[13]
4	Cyclohexane + benzene + ethylene carbonate	30	[14]
5	Cyclohexane + benzene + ethylene carbonate	40	[14]
6	Cyclohexane + BTX + ethylene carbonate	40	[14]
7	<i>n</i> -Octane + toluene + ethylene glycol	22	[15]
8	<i>n</i> -Octane + toluene + ethylene glycol	30	[15]
9	<i>n</i> -Octane + toluene + ethylene glycol	34	[15]
10	Methanol + aniline + <i>n</i> -dodecane	25	[16]
11	Methanol + aniline + <i>n</i> -octane	25	[16]
12	Decane + octylbenzene + sulfolane	50	[17]
13	Dodecane + octylbenzene + sulfolane	50	[17]
14	Tetradecane + octylbenzene + sulfolane	50	[17]
15	Cyclohexane + toluene + sulfolane	25	[18]
16	2-Methylpentane + toluene + sulfolane	25	[18]
17	1-Hexene + toluene + sulfolane	25	[18]
18	<i>n</i> -Heptane + <i>m</i> -xylene + sulfolane	30	[19]
19	<i>n</i> -Octane + <i>m</i> -xylene + DMSO	25	[19]
20	<i>n</i> -Heptane + toluene + ethylene carbonate	40	[19]

Table 5
Comparison of RMSD values with NRTL and UNIQUAC models for *n*-heptane–toluene–aniline system at 20 °C.

Tools	NRTL	UNIQUAC
GA	0.0200	0.0165
ASPEN PLUS	0.1779	0.1149
HSYSY	0.1167	0.0819
DECHEMA	0.0881	n.a.
NELDER–MEAD	0.1184	0.1151

RMSD's are minimum at a bound of –1000 to +2000 and –1000 to +1000 for the NRTL and UNIQUAC models respectively. This edge of the boundary can be used for our estimation.

5.3.2. Population size, *P*

The effect of population size on the absolute objective function value is shown in Figs. 2 and 3. It is observed that population size of 100 is sufficient to give good set of parameters in the tow models.

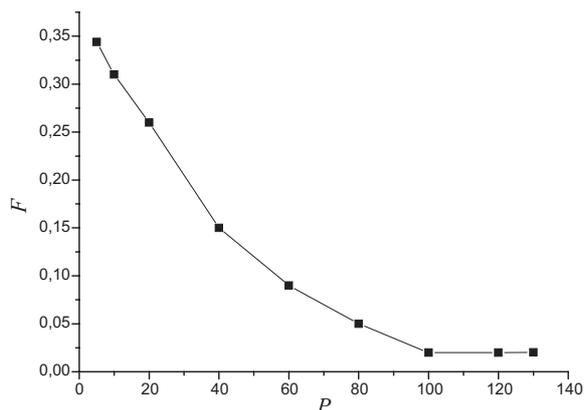


Fig. 2. Absolute value of objective function vs. population size (NRTL).

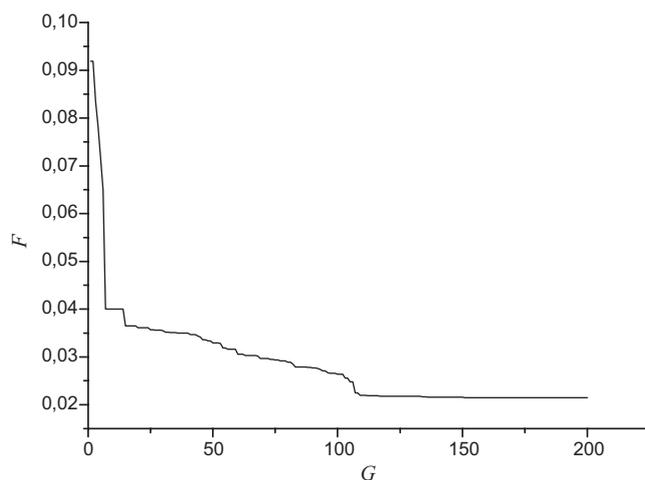


Fig. 4. Absolute value of objective function vs. generation number (NRTL).

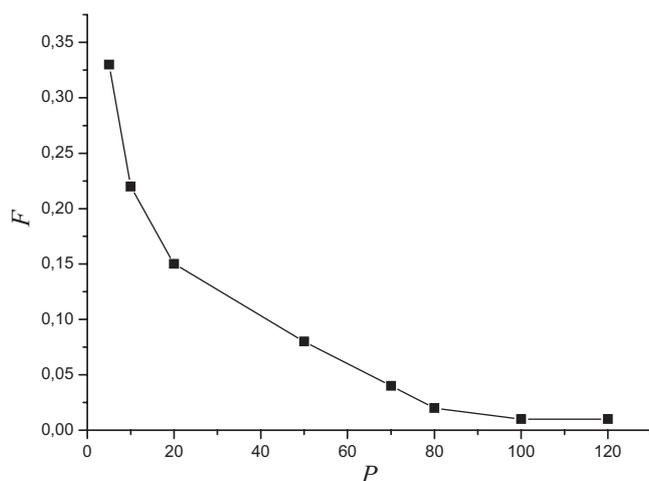


Fig. 3. Absolute value of objective function vs. population size (UNIQUAC).

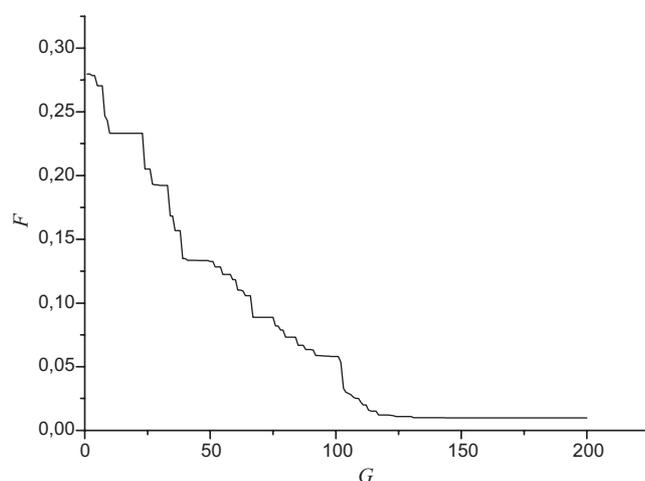


Fig. 5. Absolute value of objective function vs. generation number (UNIQUAC).

5.3.3. Maximum number of generations, G_{max}

The variation of absolute objective function value against generation number is shown in Figs. 4 and 5. It is observed that 200th generation is sufficient to give a very good set of parameters in the two models.

After benchmarking with the above system, GA has been studied and verified for twenty ternary systems using both NRTL and UNIQUAC models. Finally, these systems have been also handled by

Table 8
NRTL binary interaction parameters for ternary systems at different temperatures.

System no.	Binary interaction parameters (cal/mol)						RMSD (this work)	RMSD (reference)
	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}		
1	-128.6	1772.2	2268.7	2031.2	1342.3	2343	0.0060	0.01603
2	1123.7	1123.2	2050.5	2458.6	412.4	2200.6	0.0080	0.01585
3	-610	2190.6	2575	2285.9	191.2	1983.7	0.0070	0.01005
4	647.2	1122.7	1574.5	-254.0	465.6	278.6	0.0100	0.0512
5	457	-385.4	1484.3	1678.2	1250.8	910.6	0.0095	0.0443
6	-512.3	429.2	1314.9	974.5	628.2	1451.6	0.0082	0.0642
7	484.5	2291.2	-221.3	-447.5	-323.3	2911.4	0.0067	0.0288
8	163.5	967.9	1579.4	960.8	-286.8	95.60	0.0071	0.0254
9	517.8	525.2	1170.8	-586.7	638.5	-355.5	0.0083	0.0273
10	323.9	1217	2408.2	1968.7	107.1	1235.6	0.0049	0.0183
11	-81.5	-151.7	1541	1753.7	977.6	1637.5	0.0074	0.0227
12	-218.7	1107	2566.3	2709.4	313.2	2561.3	0.0042	0.1512
13	10.7	738.8	2630	2827.9	324.6	2563.5	0.0045	0.1414
14	818.4	-141	2625.6	2782.7	347.5	2573.1	0.0093	0.3418
15	237.4	-78.1	1905.5	1107.3	722.8	258.7	0.0045	0.010
16	-410.5	867.1	1203.9	1185.7	317.0	-238.2	0.0062	0.014
17	557.1	982.0	978.4	1315.1	615.4	1045.1	0.0083	0.010
18	188.5	-718.6	1847.2	1732.5	807.0	153.2	0.0070	0.037
19	-145.7	956.4	1921.0	1014.2	468.5	782.4	0.0080	0.061
20	1012.5	197.3	1881.5	1445.7	-452.1	658.4	0.0057	0.012

Table 9
UNIQUAC binary interaction parameters for ternary systems at different temperatures.

System no.	Binary interaction parameters, A_{ij} (cal/mol)						RMSD (this work)	RMSD (reference)
	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}		
1	218.2	-985.1	1968.7	1045.6	875.2	-258.4	0.0032	0.01219
2	-568.5	56.2	2125.7	1671.5	365.8	691.6	0.0078	0.02037
3	122.1	91.8	2158	1368.1	-85.4	1070.7	0.008	0.01063
4	950.1	-106.3	1185.9	490.4	726.4	580.00	0.0068	0.0221
5	159.1	124.2	987.6	1148.2	1759.6	784.4	0.0082	0.0285
6	291.1	973.4	1264	-735.1	1583.2	-817.2	0.0095	0.0253
7	545.2	508.9	1183.4	184.1	1681	1066.7	0.0100	0.0327
8	-411.5	457.2	1214.5	577.7	972.4	1170.3	0.0092	0.0263
9	-523.8	141.8	1039.9	1155.7	1573.1	1247.1	0.0078	0.0234
10	710.3	98.90	929.1	1510	1072.4	821.4	0.0083	0.0251
11	248.2	-25.1	1961.4	1988.0	1156.7	561.8	0.0076	0.0248
12	785.4	1018	2206.3	2045.1	-458.6	1411.7	0.0551	0.1843
13	-111.5	428.7	1960	2207.9	-56.6	1230.5	0.0175	0.0924
14	687.2	264.2	2135.7	1832.1	-473.4	973.6	0.0631	0.2196
15	-210.5	458.2	1910.7	1908.1	-384.2	1037.2	0.0081	Not available
16	1052.1	651.3	1413.7	1873.0	269.6	-860.4	0.0052	Not available
17	434.5	1082.4	1825.1	1039.3	-76.1	161.2	0.0067	Not available
18	-381.7	-352.5	1707.4	1308.5	-189.7	1024.3	0.0035	0.026
19	250.7	-513.2	1651.7	1421.4	861.1	977.4	0.007	0.043
20	651.9	902.4	1407.1	1087.5	381.7	-489.4	0.004	0.031

GA and the RMSDs are compared with literature in Tables 8 and 9. All comparisons indicate a better RMSD value than reported in the literature.

6. Conclusion

An experimental investigation of equilibrium behavior of (liquid–liquid), $\{n\text{-heptane} + \text{toluene} + \text{aniline}\}$ ternary system was carried out at 293.15 K and at atmospheric pressure. The reliability of experimentally measured tie-line data is correlated by Othmer–Tobias equation, correlation factor (r^2) approximate to 1.

In this study, the performance of GA, *Nelder–Mead algorithm* (NMA) and different tools such as ASPEN PLUS, HYSYS and CHEMCAD have been tested and compared for LLE modeling using experimental data for ternary systems. Average root mean square deviation value is compared and approximately better than literature as, which is viewed as a potentially useful improvement for the prediction of liquid–liquid equilibria. Genetic algorithm can be applied to predict binary interaction parameters for other liquid–liquid systems as well as vapor–liquid systems.

List of symbols

A	NRTL, UNIQUAC binary interaction parameters
a	Othmer–Tobias equation constant
b	Othmer–Tobias equation constant
F	objective function
G	energy interaction parameters
G_{\max}	maximum number of generations
g^E	the excess Gibbs free energy
P	population size
R	universal gas constant
r	Othmer–Tobias correlation factor
T	temperature
w	factor of weight ($w = 1$)
x	mole fraction

Superscripts/subscripts

exp	experimental
i, j	components
min	minima
NRTL	non-random, two-liquid
GA	genetic algorithm

NMA Nelder–Mead algorithm
RMSD root mean square deviation

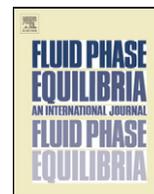
References

- [1] M. Abdelkrim, Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire $n\text{-heptane} + \text{toluène} + \text{aniline}$. thèse de magister, université de Mohamed Khider-Biskra-Algerie, Janvier, 2010.
- [2] G. Wytze Meindersma, Anita (J.G.) Podt, André B. de Haan, Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures, *Fuel Process. Technol.* 87 (2005) 59–70.
- [3] W.R. Esposito, C.A. Floudas, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1841–1858.
- [4] P. Englezos, N. Kalogerakis, *Applied Parameter Estimation for Chemical Engineers*, Marcel-Dekker, New York, 2001.
- [5] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press Inc, Boca Raton, FL, 2002.
- [6] I. Nagata, K. Katoh, Effective UNIQUAC equation in phase equilibrium calculation, *Fluid Phase Equilib.* 5 (1980/1981) 225–244.
- [7] H. Renon, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 14 (1968) 135.
- [8] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, A study of equation-solving and Gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations, *Trans. IChemE* 80, Part A, October 2002.
- [9] C.M. McDonald, *Global Optimization for the Phase and Chemical Equilibrium Problem*, PhD thesis, Princeton University, 1995.
- [10] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, A. Khanna, Improved binary parameters using GA for multi-component aromatic extraction: NRTL model without and with closure equations, *Fluid Phase Equilib.* 239 (2006) 107–119.
- [11] D.F. Othmer, P.E. Tobias, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 690–692.
- [12] C.R. Houck, J.A. Joines, M.G. Kay, A genetic algorithm for function optimization: a matlab implementation, *Comput. Opt. Res.* 23 (1996) 587–596.
- [13] R. Rappel, L.M.N. de Góis, S. Mattedi, Liquid–liquid equilibria data for systems containing aromatic + nonaromatic + sulfolane, *Fluid Phase Equilib.* 202 (2002) 263–276.
- [14] M. Mohsen-Nia, et al., Liquid–liquid equilibria for mixtures of (ethylene carbonate + aromatic hydrocarbon + cyclohexane), *Thermochim. Acta* 445 (2006) 82–85.
- [15] M. Mohsen-Nia, et al., (Liquid + liquid) equilibria for ternary mixtures of (ethylene glycol + toluene + $n\text{-octane}$), *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1269–1273.
- [16] M. Mohsen-Nia, et al., Ternary (liquid + liquid) equilibria for mixtures of (methanol + aniline + $n\text{-octane}$ or $n\text{-dodecane}$) at $T = 298.15\text{ K}$, *J. Chem. Thermodyn.* (2007), doi:10.1016/j.jct.2007.05.018.
- [17] Chen-Feng Kao, Wen-Churng Lin, Liquid–liquid equilibria of alkane (C10–C14) + octylbenzene + sulfolane, *Fluid Phase Equilib.* 165 (1999) 67–77.
- [18] M. Mondragón-Garduño, A. Romero-Martinez, A. Trejao, *Fluid Phase Equilib.* 64 (1991) 291–303.
- [19] M. Mohsen-Nia, et al., Liquid + liquid equilibria for ternary mixtures of (solvent + aromatic hydrocarbon + alkane), *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 1111–1118.
- [20] J.M. Sørensen, W. Arlt, Liquid–liquid equilibrium data collection, in: *DECHEMA, Chemistry Data Series V, Parts 2 and 3*, Durandet and Gladel, 1954.



Contents lists available at ScienceDirect

Fluid Phase Equilibria

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fluid

LLE for the extraction of alcohol from aqueous solutions with diethyl ether and dichloromethane at 293.15 K, parameter estimation using a hybrid genetic based approach

A. Merzougui^a, A. Hasseine^{a,*}, A. Kabouche^b, M. Korichi^c

^a Laboratoire de Recherche en Génie Civil, Hydraulique Développement Durable et Environnement (LAR-GHYDE), University Mohamed Kheider – Biskra, Algeria

^b Department of Process Engineering, University of Larbi Ben M'Hidi, Oum El Bouaghi, Algeria

^c Department of Process Engineering, University Kasdi Merbah Ouargla, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 March 2011

Received in revised form 13 July 2011

Accepted 14 July 2011

Available online xxx

Keywords:

Cloud-point method

Solvent extraction

Selectivity

Hybrid genetic algorithm

ABSTRACT

Experimental liquid–liquid equilibrium (LLE) data for the extraction of methanol, ethanol and 1-propanol from water by diethyl ether and dichloromethane at 293.15 K and at ambient pressure were investigated. Data for the binodal curves have been determined by cloud-point titration method and conjugate points on tie-line were obtained by correlating the refractive index of the binodal curves as a function of composition. The experimental ternary (liquid + liquid) equilibrium data have been estimated using the NRTL and UNIQUAC activity coefficient models to obtain the binary interaction parameters of these components by a combination of Levenberg–Marquardt method and the genetic algorithm based method. 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 alcohol from aqueous solutions with dichloromethane solvent has a higher selectivity factor than the diethyl ether solvent.

© 2011 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The recovery and removal of alcohols such as methanol, ethanol, propanol and butanol from aqueous solutions resulting from liquid–liquid extraction processes are important according to the theoretical and industrial concerns. Liquid–liquid extraction provides an important alternative to distillation for the recovery of alcohol from aqueous solutions. The possible extraction agents are diethyl ether (DEE) and dichloromethane (DCM) which were selected as good solvents for alcohols (C1, C2, C3).

Recently many authors have reported some works on the use of liquid–liquid extraction to selectively remove alcohol from water. Solvent extraction techniques have the potential for tremendous energy savings especially in the recovery of fermentation products. The latter have a direct impact on the economics of the entire fermentation process [1–8]. The equilibrium condition between the organic and aqueous phases is a very important aspect of the liquid–liquid extraction process. Four desirable characteristics for a solvent are as follows: (a) a high distribution coefficient for alcohol, (b) a high selectivity for alcohol over water, and (c) a low solubility in water.

Higher values of the equilibrium coefficient indicate the ability of the solvent to recover relatively large quantities of solute, thereby reducing the solvent requirement, and corresponding material cost of the extraction equipment. The ability to selectively remove alcohol from aqueous solution may be described by relative selectivity, which is the ratio of the equilibrium distribution coefficient for alcohol over that for water.

In the present work, mutual solubilities of water and solvents at several temperatures have been previously measured. Also 6 ternary liquid–liquid equilibrium (LLE) phase diagrams of DCM or DEE (1)+water+C1–C3 alcohols (3) systems at 293.15 K and at atmospheric pressure were measured. The 6 measured systems are: {DCM+water+methanol, or ethanol, or 1-propanol}; {DEE+water+methanol, or ethanol, or 1-propanol}. However, equilibrium data for some ternary systems were not found in the literature. The experimented LLE data of the binary and ternary systems were correlated using two activity coefficient models; the NRTL [9] and UNIQUAC [10] models.

2. Experimental

2.1. Materials

The mass purities and source of the chemicals employed are as follows: methanol, ethanol and 1-propanol (Merck, >99.2%);

* Corresponding author. Tel.: +213 66 12 41 63.

E-mail address: hasseine@yahoo.fr (A. Hasseine).

Table 1
Refractive index (n_D) at $T = 293.15$ K.

Component	Refractive index (n_D)	
	Exp	Lit
Water	1.3334	1.3333
Methanol	1.3288	1.3290
Ethanol	1.3609	1.3611
1-Propanol	1.3857	1.3854
Diethyl ether	1.3522	1.3524
Dichloromethane	1.4240	1.4241

diethyl ether and dichloromethane (Merck, >99.5%). The measured refractive indices (n_D) of pure components at $T = 293.15$ K along with the literature data available [11–13], were shown in Table 1.

2.2. Apparatus and procedure

The binodal curve and tie-line values have been determined by means of the cloud-point titration method [14–17]. The measurements were made in a glass equilibrium thermostated cell equipped with a magnetic stirrer. The cell temperature was measured with mercury-in-glass thermometer with uncertainty of ± 0.1 K. A known composition, homogeneous and transparent (alcohol + water) mixtures, was prepared in a glass equilibrium cell at constant temperature. The mixture was made by mass using a Sartorius analytical balance (Model Nahita YP402N, accurate to ± 0.001 g). Then diethyl ether or dichloromethane was progressively added to the mixture using a micro-burette.

The cloud point was determined by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture as indicated by the mixture turbidity (cloudiness). This pattern was convenient for providing the water-rich side of the curves. On the other hand, data for the solvent-rich side of the curves were obtained by titrating homogeneous alcohol–solvent with water until the onset of cloudiness due to apparition of second phase.

The tie-line data for experimental results was determined by using a water jacket glass cell with a volume about 200 cm^3 . Eight systems of heterogeneous mixtures were prepared in this study. Glass cells were filled with each of these mixtures and vigorously stirred for 2 h. Afterward the stirrer was turned off; the contents were immediately introduced into a separator funnel. After complete phase separation, a suitable amount of each layer was removed for analysis. The samples of both phases were collected and the tie-line values were obtained by measuring the refractive index for the two phases at equilibrium.

The solubilities of water and solvent were determined by applying a synthetic method. A weighed amount of the first substance was introduced into the cell; the second was added until permanent heterogeneity (cloudiness) had been observed. An ultra-accurate titrator with an accuracy of $\pm 0.001 \text{ cm}^3$ was used.

3. Results and discussion

The LLE data for the binary system DCM or DEE (1) + water (2) at 288.15, 293.15, 298.15, and 301.15 K, and at atmospheric pressure, were listed in Table S1. The solubility of DCM or DEE in the aqueous phase was less than 0.3 mol% and 1.5 mol% respectively, while the solubility of water in the DCM or DEE phase is higher than 0.25 mol% and 3.91 mol% in the investigated temperature range. The mutual solubility of DCM or DEE and water increases as the temperature is raised.

The compositions of mixtures on the binodal curve of ternary systems of {water (1) + alcohol (2) + solvent (3)} at $T = 293.15$ K are

Table 2
The UNIQUAC structural parameters r and q [available within the HYSYS® database].

Component	r	q
Water	0.9200	1.3997
Methanol	1.4311	1.4320
Ethanol	2.1054	1.9720
1-Propanol	2.7799	2.5129
Diethyl ether	3.3949	3.0160
Dichloromethane	2.2564	1.9880

reported in Tables S2 and S3, the estimated uncertainties in the temperature and refractive index (n_D) values are accurate to ± 0.1 K and 0.001% respectively. Tables S4 and S5 shows the experimental tie-line compositions of the equilibrium phases, the maximum deviation for any data point was 0.02% of its absolute value.

The NRTL and UNIQUAC activity coefficient models were used to correlate the experimental results. The UNIQUAC activity coefficient model for component i are expressed as follows:

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_{j=1}^n x_j l_j + q_i \times \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^n \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (1)$$

where $\theta_i = q_i x_i / q_T$, $q_T = \sum_{k=1}^n q_k x_k$, $\phi_i = r_i x_i / r_T$, $r_T = \sum_{k=1}^n r_k x_k$, $l_i = (z/2)(r_k - q_k) + 1 - r_k$, $\tau_{ij} = \exp(-A_{ij}/T)$, $z = 10$ (coordination number).

The values of r and q used for these ternary systems are presented in Table 2.

The NRTL model for a solution with n components is in the following form:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \tau_{ij} G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2)$$

where $\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT = A_{ji}/T$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$, $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

Ternary LLE experimental data were used to determine the optimum NRTL and UNIQUAC binary interaction parameters among water, alcohol, and solvent. The thermodynamic models were fitted to experimental data using an iterative computer program, based on combination of the Newton–Raphson method and the hybrid genetic algorithm [18,19].

The root-mean-square deviation (RMSD) is a measure of the agreement between the experimental data and the calculated values. The RMSD value is defined as follows [20]:

$$\text{RMSD} = \left[\sum_i \sum_j \sum_k \frac{(x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2}{6M} \right]^{1/2} \quad (3)$$

where M is the total number of tie-lines, x^{exp} and x^{cal} are the experimental and calculated mass fractions, and the subscripts i, j and k designate the component, phase and tie-line respectively.

The ternary LLE of each system at 293.15 K are plotted in the form of Gibbs triangles in Figs. 1–6. In the case of methanol, ethanol, 1-propanol, the hydrogen bonding in water is stronger than that in the alcohol, since these compounds are completely miscible with water.

The slopes of the tie-lines presented in the figures show that methanol is more soluble in water than in DCM or DEE, while ethanol, 1-propanol are more soluble in DCM or DEE than in water.

Table 3
The UNIQUAC binary interaction parameters and RMSD values for (water + alcohol + solvent) ternary system.

System	UNIQUAC parameters (cal/mol)			RMSD
	$i-j$	A_{ij}	A_{ji}	
Water (1) + methanol (2) + dichloromethane (3)	1–2	–33.74033	–463.6400	0.0747
	1–3	387.29188	538.58985	
	2–3	833.83401	–181.7904	
Water (1) + ethanol (2) + dichloromethane (3)	1–2	760.28441	–21.30905	0.0447
	1–3	109.68397	777.66522	
	2–3	–72.94883	320.8548	
Water (1) + 1-propanol (2) + dichloromethane (3)	1–2	1403.9433	–256.7923	0.0068
	1–3	877.2448	702.79888	
	2–3	–25.15918	685.53263	
Water (1) + methanol (2) + diethyl ether (3)	1–2	40.7518	–658.9760	0.0695
	1–3	771.7189	755.4027	
	2–3	322.7939	–408.5670	
Water (1) + ethanol (2) + diethyl ether (3)	1–2	–817.5032	76.11281	0.0719
	1–3	882.3018	599.48309	
	2–3	–402.6348	–326.0699	
Water (1) + 1-propanol (2) + diethyl ether (3)	1–2	400.82837	3.06134	0.0024
	1–3	1743.715	608.87276	
	2–3	–266.8471	860.38236	

Table 4
The NRTL binary interaction parameters and RMSD values for (water + alcohol + solvent) ternary system.

System	NRTL parameters (cal/mol)			α_{ij}	RMSD
	$i-j$	A_{ij}	A_{ji}		
Water (1) + methanol (2) + dichloromethane (3)	1–2	238.5741	566.9689	0.2	0.0114
	1–3	749.2058	1498.0961	0.2	
	2–3	–359.8070	1108.6181	0.2	
Water (1) + ethanol (2) + dichloromethane (3)	1–2	1602.3454	–100.8599	0.2	0.0608
	1–3	1678.3712	777.1668	0.2	
	2–3	–436.4442	–211.4323	0.2	
Water (1) + 1-propanol (2) + dichloromethane (3)	1–2	203.3377	1349.5038	0.2	0.0359
	1–3	1146.2821	839.8992	0.2	
	2–3	1201.4097	–587.3958	0.2	
Water (1) + methanol (2) + diethyl ether (3)	1–2	–146.7742	1021.8459	0.2	0.0168
	1–3	760.7554	1299.6546	0.2	
	2–3	25.2773	258.2981	0.2	
Water (1) + ethanol (2) + diethyl ether (3)	1–2	863.4116	–326.6993	0.2	0.0514
	1–3	1342.5248	1370.7560	0.2	
	2–3	–741.9869	124.2468	0.2	
Water (1) + 1-propanol (2) + diethyl ether (3)	1–2	1082.055	–508.4697	0.2	0.0033
	1–3	1577.7041	837.9551	0.2	
	2–3	244.2815	644.0485	0.2	

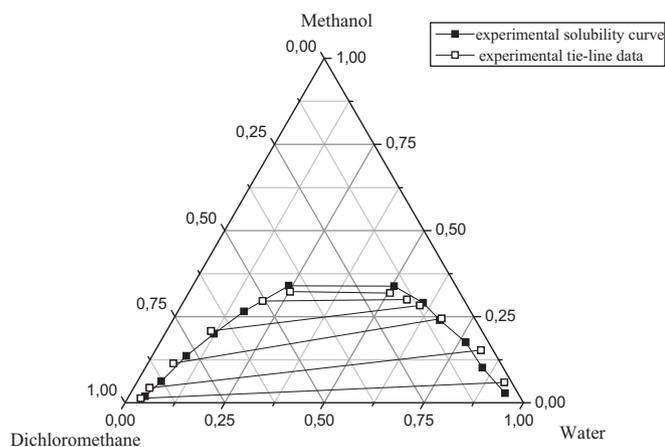


Fig. 1. Ternary diagram for LLE of {water (1) + methanol (2) + dichloromethane (3)} at 293.15 K.

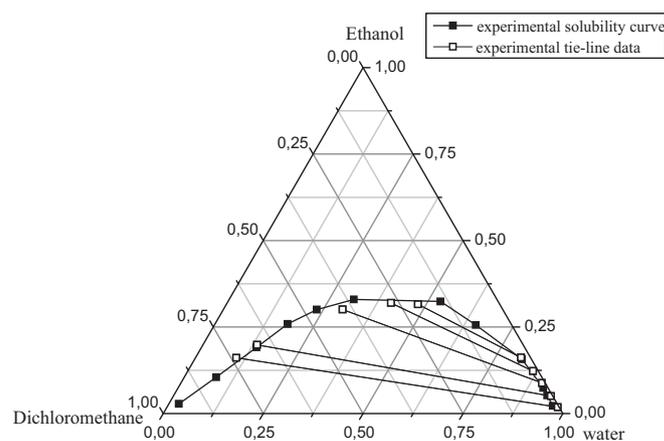


Fig. 2. Ternary diagram for LLE of {water (1) + ethanol (2) + dichloromethane (3)} at 293.15 K.

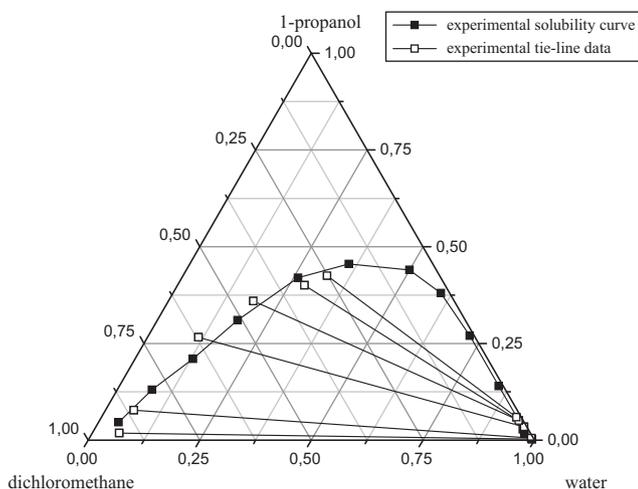


Fig. 3. Ternary diagram for LLE of {water (1) + 1-propanol (2) + dichloromethane (3)} at 293.15 K.

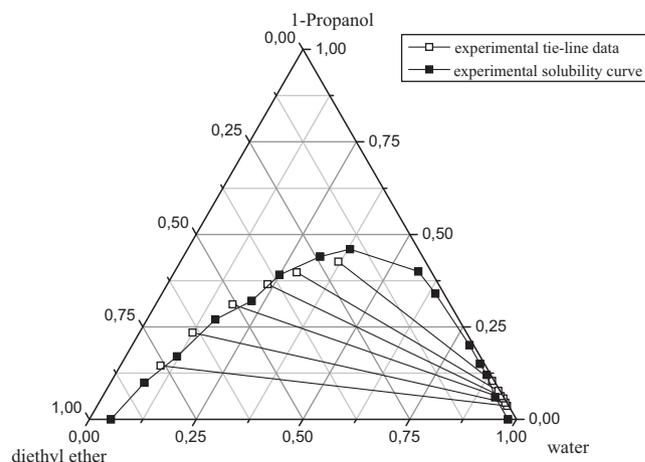


Fig. 6. Ternary diagram for LLE of {water (1) + 1-propanol (2) + diethyl ether (3)} at 293.15 K.

The correlated parameters obtained using the UNIQUAC and NRTL models for the 6 ternary systems are given in Tables 3 and 4. The calculated of the mean deviations (RMSD) values of experimented and calculated phase compositions are listed in Tables 3 and 4. The maximum calculated RMSD between the experimental and calculated mass fractions was 0.06.

3.1. Distribution coefficients and separation factors

The distribution coefficient, D_i , or the ratio of mass fraction of the i th component in DEE or DCM rich-phase, x_{i3} , to that in water rich-phase, x_{i1} , is defined in the following form [21]

$$D_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (4)$$

The effectiveness of extraction of alcohols (C1–C3) by DEE or DCM from (water + alcohol) mixtures is given by the selectivity (S) by the following equation [21]

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (5)$$

where D_2 and D_1 are the distribution coefficient of alcohol (x_{21}/x_{23}) and the distribution coefficient of water (x_{11}/x_{13}), respectively. The experimental values of selectivity factors (S) are given in Table 5. According to Table 5, the selectivity is not constant over the whole two-phase region and the selectivity in all cases is greater than one which means that the extraction of alcohol by dichloromethane or diethyl ether is possible.

3.2. Correlations

The reliability of experimentally measured tie-line data for each system is ascertained by applying the Othmer–Tobias (Eq. (6)) [22] and Hand (Eq. (7)) [23]

$$\ln \left[\frac{1 - x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[\frac{1 - x_{21}}{x_{21}} \right] \quad (6)$$

$$\ln \left(\frac{x_{13}}{x_{33}} \right) = a_2 + b_2 \ln \left(\frac{x_{11}}{x_{21}} \right) \quad (7)$$

where a_1 , b_1 , a_2 , and b_2 , the parameters of the Othmer–Tobias and Hand correlations, respectively

The correlations are given in Figs. 7–10, the correlation factor (R^2) being approximately unity and the linearity of the plots indicates the degree of consistency of the measured LLE values in this study.

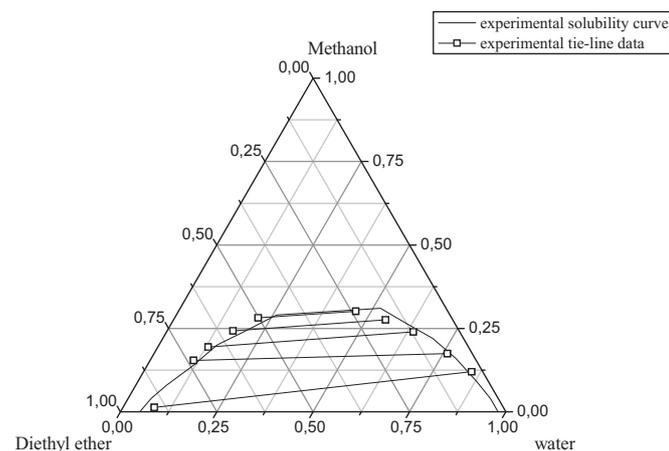


Fig. 4. Ternary diagram for LLE of {water (1) + methanol (2) + diethyl ether (3)} at 293.15 K.

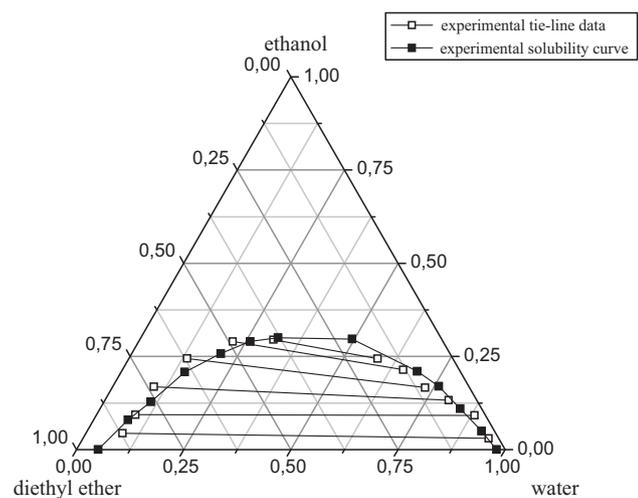


Fig. 5. Ternary diagram for LLE of {water (1) + ethanol (2) + diethyl ether (3)} at 293.15 K.

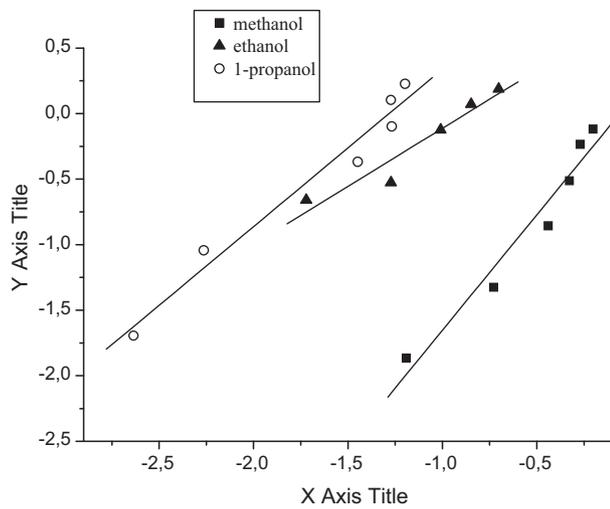


Fig. 7. Hand plots of water–alcohol–dichloromethane ternary systems.

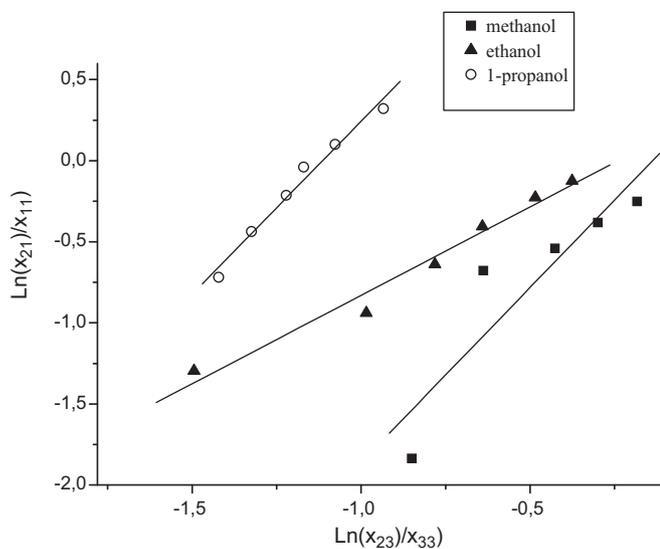


Fig. 8. Hand plots of water–alcohol–diethyl ether ternary systems.

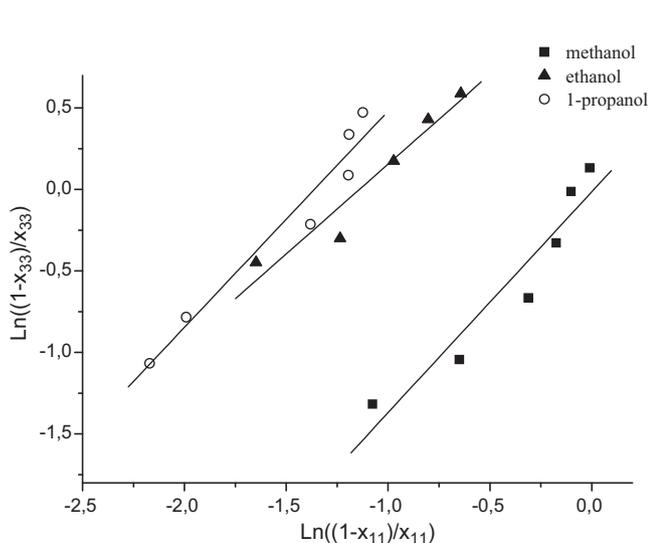


Fig. 9. Othmer–Tobias plots of water–alcohol–dichloromethane ternary systems.

Table 5

The experimental distribution coefficients of water (D_1) and alcohol (D_2) and the selectivity factor (S).

D_1	D_2	S
(Water + methanol + dichloromethane)		
0.0358	0.2185	6.1077
0.0486	0.2836	5.8355
0.0946	0.4679	4.9438
0.1860	0.7392	3.9747
0.3543	0.9856	2.7819
0.5004	1.0141	2.0267
(Water + ethanol + dichloromethane)		
0.1041	8.6667	83.2613
0.1435	3.9325	27.4060
0.3298	3.4061	10.3292
0.4741	2.6064	5.4978
0.5890	1.9494	3.3099
(Water + 1-propanol + dichloromethane)		
0.0608	8.0870	132.9929
0.0643	14.3704	223.3160
0.1191	7.7690	65.2515
0.2030	7.0848	34.9042
0.3028	7.9781	26.3459
0.3473	7.2034	20.7404
(Water + methanol + diethyl ether)		
0.0961	0.1097	1.1418
0.1489	0.8804	5.9136
0.2039	0.8110	3.9774
0.3109	0.8804	2.8318
0.4704	0.9340	1.9854
(Water + ethanol + diethyl ether)		
0.0896	1.4474	16.1509
0.1027	1.0251	9.9824
0.1197	1.2740	10.6389
0.1859	1.4664	7.8884
0.3354	1.3551	4.0400
0.5373	1.2080	2.2483
(Water + 1-propanol + diethyl ether)		
0.0979	3.9918	40.7669
0.1310	5.1929	39.6428
0.1909	5.5062	28.8431
0.2520	5.7968	23.0021
0.3124	5.1543	16.4971
0.4154	4.1050	9.8826

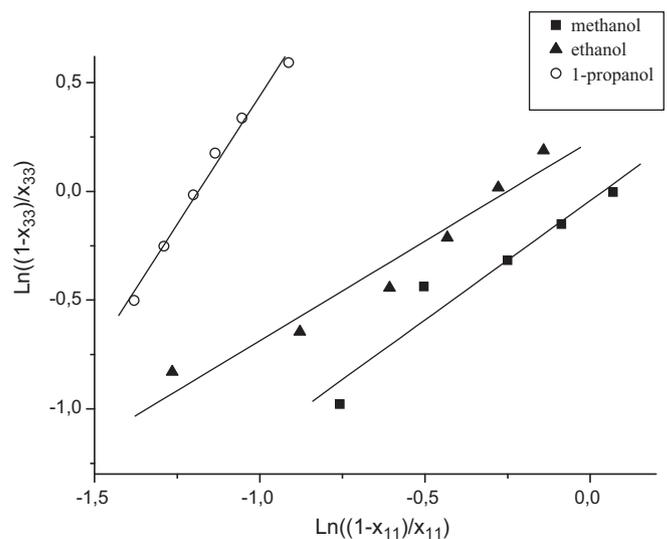


Fig. 10. Othmer–Tobias plots of water–alcohol–diethyl ether ternary systems.

3.3. Parameter estimation algorithm

A hybrid algorithm genetic based approach has been used in this study; the genetic approach is an innovative method for solving optimization problems applied to constrained and unconstrained problems [18,24]. The genetic algorithm is based on repeatedly change of a population from individual solutions. At each step, the genetic algorithm selects individuals at random from the current population of species parents and uses them to produce new generations for the next generation. Over successive generations, the population evolves toward an optimal solution. We can apply the genetic algorithm to solve a variety of complex optimization problems that are not well suited for standard optimization algorithms, including problems in which the objective function is discontinuous, non differentiable, stochastic, or highly non-linear. In each step, genetic algorithm uses three main types of rules (operators) to create the next generation of the population: selection, crossover, and mutation.

The selection is carried out by choosing pairs of individuals surviving from one generation to another and those involved in the reproduction process of the future population. This selection is based on the adaptation of individuals. A certain percentage of the population size is maintained from one generation to another, another percentage, called survival, remains constant over generations. The most traditional method of selection, developed by Goldberg, is based on a random lottery wheel bias. The Goldberg scroll wheel enables the random selection of individuals having the highest fitness function, without banning the selection of less well-adapted individuals. Indeed, it is important to allow some degree of weak selection of individuals to ensure a degree of genetic diversity within the future generation, to make certain that a good exploration of the solution space should be obtained.

The crossover allows the enrichment of the population by acting on the structure of chromosomes. The crossing is applicable to two individuals drawn randomly from a population above the current population. These two individuals are mated to give birth to two other individuals. Despite the randomness, this exchange of information gives genetic algorithms power in their work: sometimes “good” genes from one parent will replace the “bad” genes and create another son better adapted to the environment.

The mutation operator for all these individuals was generated in the new population. The mutation provides genetic algorithms property of flexibility in space. This property indicates that the genetic algorithm will be able to reach all points of the space. In the case of binary encoding, the traditional method, after determining the coordinates to mutate, is to reverse a bit in a chromosome.

The hybrid algorithm in this work is a combination between a genetic method and a classical method such as Levenberg–Marquardt, the basic steps of the algorithm can be summarized as follows:

- 1 Initialization of population of individuals
- 2 Evaluation of the fitness of each individual in that population
- 3 Continue repeatedly on this generation until convergence achieved
- 4 Choose the best-fit individuals for reproduction
- 5 Mate individuals using crossover and mutation operations to give birth to new individuals
- 6 Evaluation of the fitness function of new individuals
- 7 Save least-fit population with new individuals as a vector of solution
- 8 Use the obtained vector by GA as initial vector to be used by Levenberg–Marquardt

- 9 Calculating new vector by Levenberg–Marquardt method
- 10 Checking the objective function
- 11 Repeat calculation until convergence

The purpose of the hybrid method is the benefit of each method, for example the genetic algorithm can be used to get a local minimum and from this value one can use a second method (Levenberg–Marquardt) to ensure that a global minimum is reached. It is to notice that the hybrid function start at the best vector parameter returned by the genetic function. A hybrid function is an optimization method that start running when genetic function stops in order to improve the fitness function. Several methods displayed in the literature can be used as hybrid function; one can cite the simplex search method, pattern search algorithm, large scale optimization (trust region approach), and trust-region reflective optimization. Each hybrid function previously cited can have limitation (facing stabilities problem near local minimum or stopping at this latter) when used alone to calculate the parameters. In this work, the method of Levenberg–Marquardt has been used as a hybrid function [24].

4. Conclusion

In this work, binary LLE for the system diethyl ether or dichloromethane + water was measured in a temperature range of 288.15–303.15 K. It can be concluded that dichloromethane showing low solubilities in water may be an adequate solvent to extract alcohol from its aqueous solutions.

Ternary tie-line data for 6 different systems of DEE or DCM + water + C1–C3 alcohols were measured at 293.15 K.

The NRTL and UNIQUAC activity coefficient models satisfactorily correlated the LLE experimental values and the parameters of the model are presented. The comparison of the values of the mass fraction for the components determined by experimental and calculated means indicates the applicability of these two activity coefficient models for LLE calculations of the (water + alcohol + dichloromethane or diethyl ether) ternary system. The maximum calculated RMSD between the experimental and calculated mass fractions was 0.06.

The separation factor and distribution coefficient for each of organic solvent used in this work were calculated and compared. In the extraction of alcohol from water, the solvent with the higher selectivity and distribution coefficient is preferred. The experimental results indicate the superiority of dichloromethane as the preferred solvent for the extraction of alcohol from its aqueous solutions.

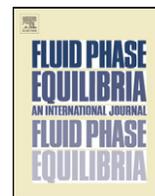
Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.fluid.2011.07.011.

References

- [1] Francisco Ruiz, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 696–699.
- [2] Yao Chen, et al., *J. Chem. Eng. Data* 50 (2005) 2031–2034.
- [3] A. Arce, et al., *Can. J. Chem. Eng.* 72 (1994) 935–938.
- [4] A. Arce, *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 419–422.
- [5] A. Arce, *J. Chem. Eng. Data* 47 (2002) 529–532.
- [6] Francisco Ruiz, et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 648–650.
- [7] I. Kirbaslar, *Braz. J. Chem. Eng.* 17 (2) (2000).
- [8] C. Hwang, et al., *Fluid Phase Equilib.* 269 (2008) 1–5.
- [9] H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen, C. Rairnbault, *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquid–Vapeur et Liquide–Liquide*, Technip, Paris, 1970.
- [10] J.M. Prausnitz, *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*, third ed., Prentice Hall, 2000.

- [11] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 83th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 2002.
- [12] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 17th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989–1990.
- [13] Y. Marcus, The Properties of Solvents, vol. 4, John Wiley & Sons Ltd., England, 1999.
- [14] S.W. Briggs, E.W. Comings, Ind. Eng. Chem. 35 (1943) 411–417.
- [15] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 898–901.
- [16] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 1452–1456.
- [17] T.M. Letcher, S. Ravindran, S.E. Radloff, Fluid Phase Equilib. 71 (1992) 177–188.
- [18] A. Hasseine, et al., Chem. Eng. Technol. 29 (12) (2006) 1416–1423.
- [19] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, Trans. IChemE 80 (2002) (Part A).
- [20] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, A. Khanna, Fluid Phase Equilib. 239 (2006) 107–119.
- [21] T.M. Letcher, G.G. Redhi, S.E. Radloff, U. Domanska, J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 634–638.
- [22] T.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 693–696.
- [23] D.B. Hand, J. Phys. Chem. 34 (1930) 1961–2000.
- [24] A. Kabouche, A. Meniai, A. Hasseine, Chem. Eng. Technol. 34 (2011) 1–8.



Homotopy method to predict liquid–liquid equilibria for ternary mixtures of (water + carboxylic acid + organic solvent)

D. Laiadi^{a,b}, A. Hasseine^{a,b,*}, A. Merzougui^{a,b}

^a Department of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

^b Laboratoire de Recherche en Génie Civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement (LAR-GHYDE), University Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 July 2011

Received in revised form

27 September 2011

Accepted 28 September 2011

Available online 5 October 2011

Keywords:

Phase equilibria model

Activity coefficients models

Homotopy method

Optimization

ABSTRACT

Liquid–liquid equilibrium (LLE) measurements of the solubility (binodal) curves and tie-line end compositions were carried out for the ternary systems (water + acetic acid + dichloromethane), (water + acetic acid + methyl isobutyl ketone), (water + lactic acid + methyl isobutyl ketone) at $T = 294.15$ K and atmospheric pressure. The reliability of the experimental tie-line data was ascertained by means of the Othmer–Tobias and Hand correlations. For the extraction effectiveness of solvents, the distribution and selectivity curves were plotted. In addition, the interaction parameters for the UNIQUAC and NRTL models were retrieved from the obtained experimental results by means of a combination of the homotopy method and the genetic algorithms.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many attempts have been made to describe the solvent extraction of carboxylic acids from aqueous fermentation solutions. The (liquid–liquid) equilibrium (LLE) measurements and phase behaviour of ternary systems including carboxylic acids has been the subject of much research in recent years [1–9]. Phase equilibrium data of the related systems are not only needed for the design of an efficient and productive extraction system, but they are also indispensable in calibration and verification of analytical models.

In the present work, liquid–liquid equilibrium data have been obtained for three different systems, namely (water + acetic acid + dichloromethane), (water + acetic acid + methyl isobutyl ketone), (water + lactic acid + methyl isobutyl ketone) at 294.15 K and at atmospheric pressure. The distribution coefficients and separation factors were obtained from experimental results and are also reported. The tie lines were determined and were correlated by the methods of Othmer–Tobias, and Hand on a mass-fraction basis. The experimental results are compared with values predicted by NRTL and UNIQUAC.

Homotopy-continuation methods have become important in solving chemical engineering problems when locally convergent

methods fail [10,11]. Applications include separation processes [12,13], two-phase flash calculations [14], phase equilibria at the global minimum of the Gibbs free energy determination [15], and stability analysis of multiphase, reacting systems [16] and Quick and reliable phase stability test in VLE flash calculations by homotopy continuation [17].

The determination of the interactions parameters in two phases equilibrium is always necessary for the computation of chemical engineering processes, such as solvent extraction, distillation, absorption, reaction engineering, etc. The modelling of such systems mainly relies on the use of the phase equilibrium which based on the thermodynamics models like NRTL, UNIFAC, UNIQUAC, etc. The development of the corresponding models relies on a parameter fitting to match the experimental concentrations. This defines the so-called inverse problem which is suitably considered when the mathematical solution to a phase equilibrium model is known, but phenomenological parameters are not.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Acetic acid, lactic acid, dichloromethane and methyl isobutyl ketone were purchased from Merck and were of 99%, 99%, 98%, and 99% mass purity, respectively. The chemicals were used without further purification. Deionized and redistilled water was used throughout all experiments.

* Corresponding author at: Department of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria. Tel.: +213 66 12 41 63.

E-mail address: hasseine@yahoo.fr (A. Hasseine).

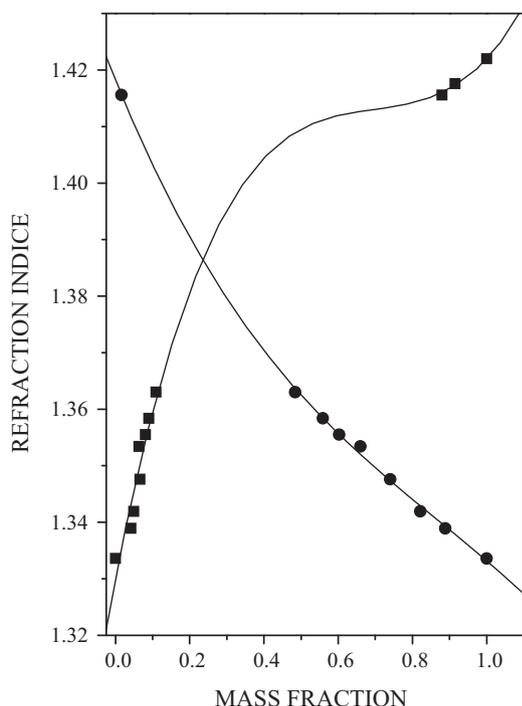


Fig. 1. Refractive indices for the system water–acetic acid–dichloromethane, ●– water; ■– dichloromethane. The solid lines represent calibration curves.

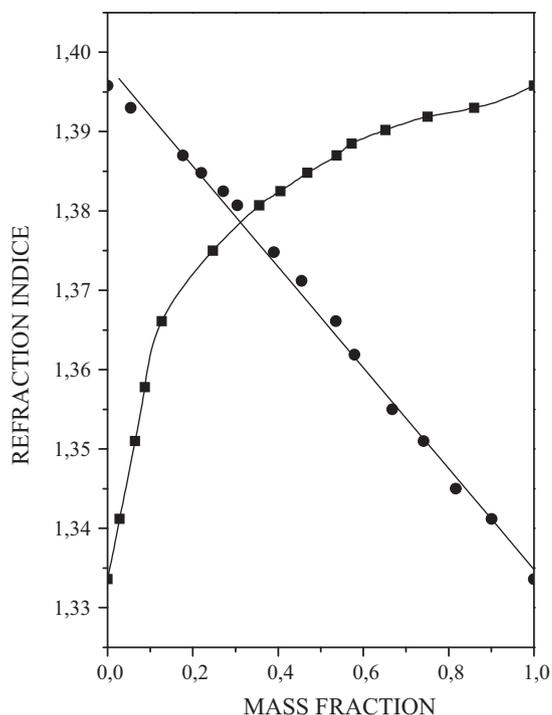


Fig. 2. Refractive indices for the system water–acetic acid–MIBK, ●– water; ■– MIBK. The solid lines represent calibration curves.

2.2. Apparatus and procedure

The experimental technique followed to determine the binodal curve and tie-lines have been previously described [18,19]. The refractive index of the phases at equilibrium corresponding to end tie-lines is measured in order to be able to determine their compositions later on.

The solubility curve was determined by the cloud point method [20] using a thermostated cell, equipped with a magnetic stirrer and isothermal fluid jacket. The cell was kept in a constant-temperature bath maintained at $(21 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. The cell was filled with homogeneous water + carboxylic acid mixtures prepared by weighing, using a Nahita YP402N balance with a precision of (10^{-2}) g. The solvent was titrated into the cell from a microburet with an uncertainty of $\pm 0.01\text{ cm}^3$. The end point was determined by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture. This pattern was convenient to provide the aqueous-rich side of the curves. The data for organic-rich side of the curves were therefore obtained by titrating homogeneous solvent–carboxylic acid binaries with water until the turbidity had appeared. The maximum error in the calculation of the compositions of the binodal curve was estimated to be (10^{-4}) . Next, the refractive indexes of these ternary mixtures are measured by using a Nahita Modèle 690/1 refractometer. Each measurement was taken on three occasions.

For the tie-line measurement, an equilibrium cell was immersed in a thermostat controlled at the desired temperature ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). The pure components were added, and the mixture was stirred for at least 3 h with a magnetic stirrer. The two-phase mixture was allowed to settle for at least 3 h. Samples were taken by syringe from the upper and lower mixtures. The refractive indexes of both phases at equilibrium were measured to later determine their compositions.

Figs. 1–3 show the refractive index as a function of the compositions of for three ternary mixtures. From the experimental data, two refractive index–composition calibration curves were constructed for water–acetic acid–dichloromethane (Fig.

1), water–lactic acid–MIBK (Fig. 2), and water–lactic acid–MIBK (Fig. 3).

Once the calibration curves are constructed, this technique allows us to determine the compositions of the mixtures, corresponding to end tie lines, whose refractive indexes were measured previously, with a maximum error (10^{-5}) in mass fraction.

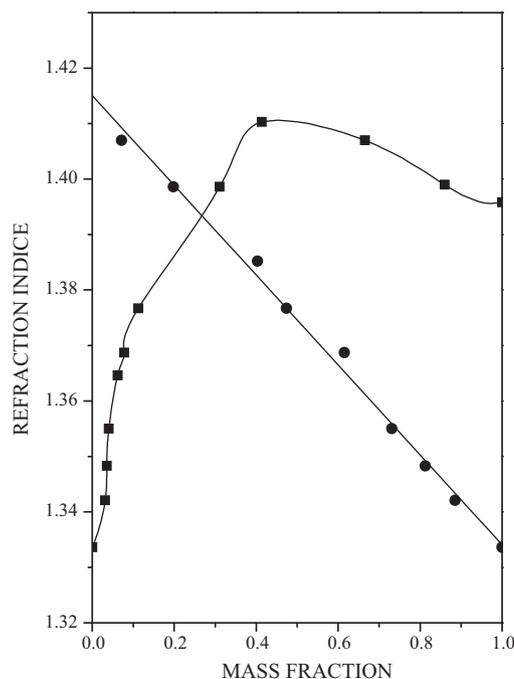


Fig. 3. Refractive indices for the system water–lactic acid–MIBK, ●– water; ■– MIBK. The solid lines represent the calibration curves.

3. Homotopy continuation method

The phase equilibrium problem involves the separation of N_C components of molar fractions z into two phases I and II at a given temperature T and pressure P . The molar fractions of the components in the two phases are denoted as X_i^I and X_i^{II} , respectively.

$$X_i^I \beta + X_i^{II} (1 - \beta) - z_{i,Feed} = 0 \quad (1)$$

$$X_i^I \gamma_i^I - X_i^{II} \gamma_i^{II} = 0 \quad (2)$$

$$1 - \sum_i X_i^I = 0 \quad (3)$$

In these equations; X_i denotes the mole fractions in phases I and II. β stands for the phase fraction of phase I. The γ_i denotes the activity coefficients to be calculated by using an appropriate activity coefficient model such as the UNIQUAC model which is discussed in the previous section.

In this work, a convex linear homotopy continuation method is used; this method is globally convergent method for the solution of nonlinear equations; i.e., this method can find the solution while moving from a known solution or a starting point to an unknown solution. The homotopy function consists of a linear combination of two functions $G(X)$, an easy function, and $F(X)$, a difficult function.

$$H(X, t) = tF(X) + (1 - t)G(X) \quad (4)$$

where t is a homotopy parameter that is gradually varied from 0 to 1 as a path is tracked from $G(X)$ (known solution) to $F(X)$ (unknown solution) and X is the vector of independent variables, X_0 is the initial of X and a solution of $G(X)$.

For the Newton homotopy formulation, the function $H(X,t)$ in Eq. (4) within $G(X)=F(X)-F(X_0)$, can take a form as follows:

$$H(X, t) = F(X) - (1 - t)F(X_0) \quad (5)$$

When using homotopy continuation method, it is not only convenient but effective as well, to initialize the ternary system with pure solvent and water [13].

4. Parameter estimation procedure

The calculations of LLE were carried using the UNIQUAC model as given in thermodynamic section. Binary interaction parameters are usually obtained from experimental LLE data by minimizing a suitable objective function.

4.1. Objective function

The most common objective function is the sum of the square of the error between the experimental and calculated composition of all the components over the entire set of tie-lines.

Since the goal is to minimize the objective function and the GA is to maximize the fitness function, it is simply let that the fitness value be, as defined in the next section.

For the calculating the tie-lines, we use the equations which are derived from the summation rules, the equality of activities in both liquid phases for each component and overall mass balances formulated with the Newton homotopy formulation [13].

5. Results and discussion

5.1. Experimental binodal and tie-line measurements

The compositions defining the binodal curve of the ternary systems (water–acetic acid–dichloromethane), (water–acetic acid–methyl isobutyl ketone), (water–lactic acid–methyl isobutyl

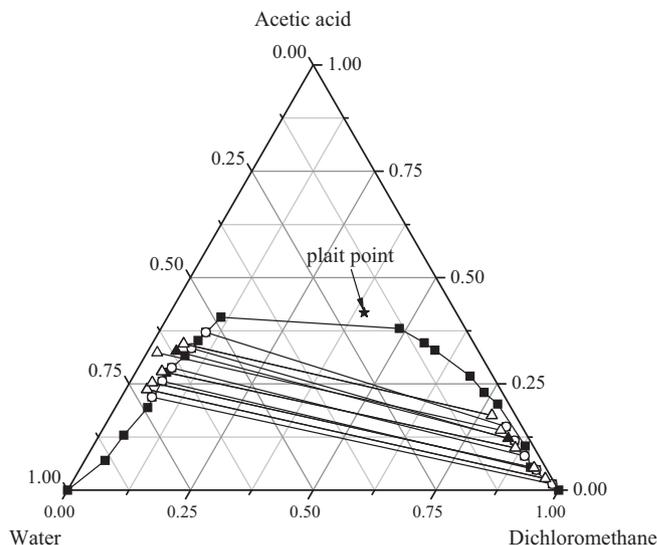


Fig. 4. Ternary diagram for LLE of {water (1)+acetic acid (2)+dichloromethane (3)} at $T=294.15$ K; \blacksquare – experimental solubility curve; \circ – experimental tie-line data; \blacktriangle – NRTL calculated points; \triangle – UNIQUAC calculated points.

ketone) at 294.15 K are listed in Table 1 in which x_i denotes the mass fraction of the i th component.

Table 2 shows the experimental tie-line compositions of the equilibrium phases, for which x_{i1} and x_{i3} refer to the mass fractions of the i th component in the aqueous and solvent phases, respectively. The binodal curves and tie-lines are shown in Figs. 4–6.

The plait-point data determined by Treybal's method [22] on Hand's coordinates, are summarized in Table 3.

5.2. Distribution coefficient and separation factor

The effectiveness of extraction of carboxylic acid by the solvent is given by its separation factor (S), which is an indication of the ability of the solvent to separate carboxylic acid from water. In

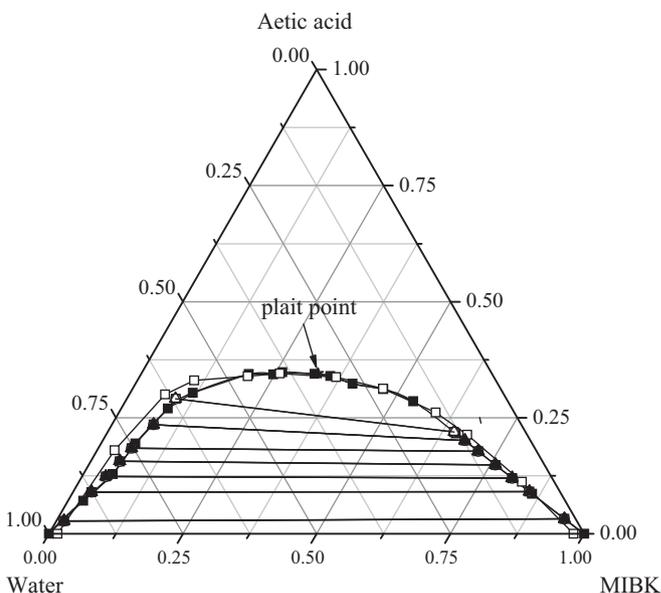


Fig. 5. Ternary diagram for LLE of {water (1)+acetic acid (2)+MIBK (3)} at $T=294.15$ K; \blacksquare – experimental solubility curve; \circ – experimental tie-line data; \square – experimental tie-line data at 308.15 K [21]; \blacktriangle – NRTL calculated points; \triangle – UNIQUAC calculated points.

Table 1
Experimental solubility curve data.

Water (1)–lactic acid (2)–MIBK (3)			Water (1)–acetic acid (2)–MIBK (3)			Water (1) + acetic acid (2)–dichloromethane (3)		
x(1)	x(2)	x(3)	x(1)	x(2)	x(3)	x(1)	x(2)	x(3)
0.0381	0.10193	0.85997	0.05442	0.08568	0.8599	0.03074	0.05378	0.91548
0.04867	0.1823	0.76903	0.09977	0.14958	0.75065	0.01642	0.1034	0.88017
0.0716	0.26293	0.66547	0.13197	0.21641	0.65161	0.02312	0.20224	0.77464
0.13891	0.33351	0.52758	0.17393	0.25353	0.57253	0.0372	0.22968	0.73312
0.15017	0.436	0.41383	0.17689	0.28562	0.53749	0.04604	0.26845	0.68551
0.17453	0.44773	0.37774	0.21962	0.31147	0.46891	0.08712	0.32916	0.58372
0.19823	0.49105	0.31072	0.27109	0.3233	0.40561	0.10068	0.34643	0.5529
0.40336	0.50359	0.09305	0.30428	0.34013	0.35559	0.13471	0.38005	0.48524
0.47389	0.44374	0.08236	0.33147	0.34444	0.32409	0.48433	0.40664	0.10903
0.51191	0.42608	0.06201	0.38999	0.34804	0.26198	0.5585	0.35169	0.08981
0.61508	0.30717	0.07775	0.40931	0.34365	0.24704	0.60287	0.31635	0.08078
0.7313	0.22826	0.04044	0.45495	0.34378	0.20127	0.65951	0.27686	0.06363
0.81253	0.15217	0.0353	0.5357	0.33733	0.12696	0.73998	0.19415	0.06587
0.8856	0.08292	0.03148	0.57931	0.30399	0.1167	0.8212	0.12928	0.04952
			0.64281	0.26985	0.08734	0.88841	0.06993	0.04167
			0.66787	0.23364	0.09849			
			0.74114	0.19446	0.0644			
			0.81661	0.12855	0.05484			
			0.90065	0.07089	0.02846			

Table 2
Experimental tie-line results in mass fraction for ternary systems.

Water-rich phase (aqueous phase)			Solvent-rich phase (organic phase)		
x ₁ (water)	x ₂ (solute)	x ₃ (solvent)	x ₁ (water)	x ₂ (solute)	x ₃ (solvent)
Water (1) + lactic acid (2) + MIBK (3)					
0.93705	0.03901	0.02394	0.00546	0.01154	0.9830
0.77748	0.18617	0.03635	0.00916	0.01599	0.97485
0.71986	0.2367	0.04344	0.01392	0.02754	0.95854
0.70124	0.25266	0.0461	0.0238	0.05241	0.9238
0.66844	0.27926	0.0523	0.03872	0.09948	0.8618
0.6155	0.32624	0.05826	0.04146	0.12169	0.83685
0.592	0.34378	0.06422	0.04822	0.17587	0.77591
Water (1) + acetic acid (2) + MIBK (3)					
0.95834	0.02748	0.01418	0.02093	0.03198	0.94709
0.87589	0.08954	0.03457	0.05701	0.0906	0.85239
0.83244	0.12323	0.04433	0.07466	0.11991	0.80543
0.78989	0.15603	0.05408	0.09122	0.14833	0.76045
0.75354	0.1844	0.06206	0.10887	0.17765	0.71348
0.68706	0.23493	0.07801	0.12271	0.20074	0.67655
0.61791	0.29078	0.09131	0.13338	0.21939	0.64723
Water (1) + acetic acid (2) + dichloromethane (3)					
0.7186	0.219	0.06224	0.00541	0.01449	0.9801
0.6789	0.2564	0.06461	0.02194	0.04786	0.9302
0.6437	0.2877	0.06841	0.0290	0.0807	0.8903
0.5807	0.3339	0.08532	0.03156	0.1167	0.85173
0.5328	0.3712	0.09589	0.03209	0.14911	0.8188

Table 3
Estimated plait point data for the ternary systems.

System	Plait point		
	x ₁	x ₂	x ₃
Water (1)–lactic acid (2)–MIBK (3)	0.20643	0.49519	0.29838
Water (1)–acetic acid (2)–MIBK (3)	0.32472	0.34528	0.3300
Water (1)–acetic acid (2)–dichloromethane (3)	0.18715	0.41752	0.39533

order to indicate the ability of dichloromethane and MIBK in the recovery of carboxylic acid, the separation factor was calculated as follows:

$$S = \frac{D_2}{D_1} \quad (6)$$

where D_1 and D_2 are the distribution coefficients of water and carboxylic acid, respectively. The distribution coefficients, D_i , for water ($i = 1$) and carboxylic acid ($i = 2$) were calculated as follows:

$$D_i = \frac{x_i^3}{x_i^1} \quad (7)$$

where x_i^3 and x_i^1 are the mass fractions of component i in the solvent-rich and water-rich phases, respectively.

The distribution coefficients and separation factors for each system are given in Table 4. Separation factors are greater than 1 for the systems reported here, which means that extraction of the studied carboxylic acids from water with dichloromethane and MIBK is possible. The separation factor is not constant over the whole two-phase region. Selectivity diagrams on a solvent-free basis are obtained by plotting, $x_2^3/(x_2^3 + x_1^3)$ versus $x_2^1/x_2^1 + x_1^1$ for each carboxylic acid in Figs. 7 and 8. The selectivity diagram (Fig. 7) indicated that the performance of the solvent at the low acid acetic

Table 4
Distribution coefficients for water (D_1) and carboxylic acid (D_2), and separation factors (S).

D_1	D_2	S
Water (1)–lactic acid (2)–MIBK (3)		
0.00583	0.29582	50.7697
0.01178	0.08589	7.29008
0.01934	0.11635	6.01692
0.03394	0.20743	6.11178
0.05793	0.35623	6.1497
0.06736	0.37301	5.53753
0.08114	0.50961	6.28077
Water (1)–acetic acid (2)–MIBK (3)		
0.02184	1.16376	53.28588
0.06509	1.01184	15.54568
0.08969	0.97306	10.84935
0.11548	0.95065	8.23185
0.14448	0.96339	6.6681
0.1786	0.85447	4.78421
0.21586	0.75449	3.49532
Water (1)–acetic acid (2)–dichloromethane (3)		
0.00753	0.06616	8.78849
0.03232	0.18666	5.77596
0.04505	0.2805	6.22614
0.05435	0.34951	6.43086
0.06023	0.4017	6.6695

concentration of in aqueous phase region decreases in the order MIBK and dichloromethane.

5.3. Othmer–Tobias and Hand correlations

In this study Othmer–Tobias [23] and Hand [24], correlations were used to ascertain the reliability of the experimental results for each system, where x_{11} , mass fraction of water in the aqueous phase; x_{23} and x_{21} , mass fraction of carboxylic acid in organic and aqueous phases, respectively; x_{33} , mass fraction of solvents in organic phase; a , b , a' , and b' , the parameters of the Othmer–Tobias correlation and the Hand correlation, respectively.

The Othmer–Tobias correlation is:

$$\ln\left(\frac{1-x_{33}}{x_{33}}\right) = a + b \ln\left(\frac{1-x_{11}}{x_{11}}\right) \quad (8)$$

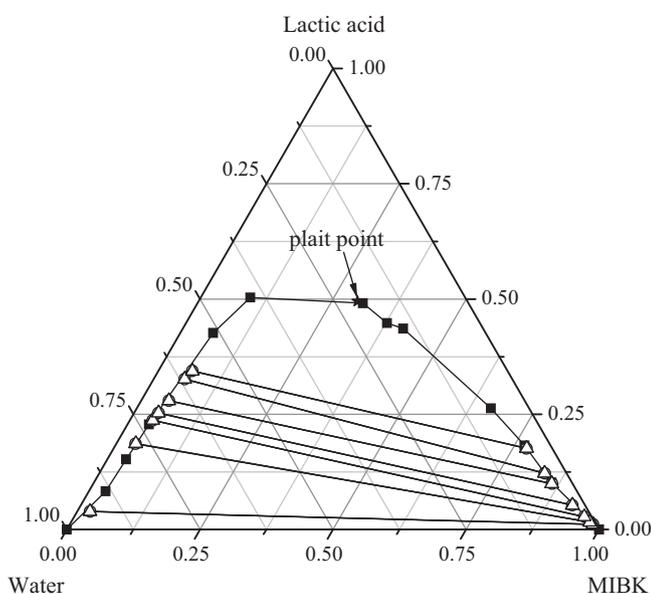


Fig. 6. Ternary diagram for LLE of {water (1)+lactic acid (2)+MIBK (3)} at $T=294.15$ K; \blacksquare – experimental solubility curve; \circ – experimental tie-line data; \blacktriangle – NRTL calculated points; \triangle – UNIQUAC calculated points.

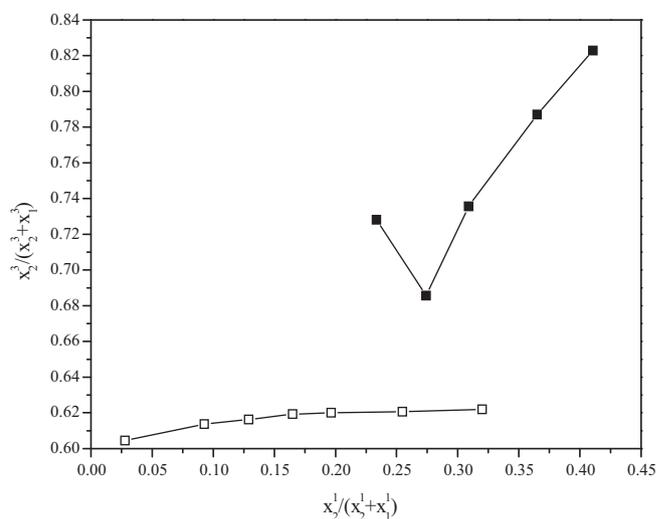


Fig. 7. Solvent-free basis selectivity diagram of systems for acetic acid \blacksquare – dichloromethane; \square – MIBK.

The Hand correlation is:

$$\ln\left(\frac{x_{21}}{x_{11}}\right) = a' + b' \ln\left(\frac{x_{23}}{x_{33}}\right) \quad (9)$$

The correlations are given in Figs. 9 and 10, and the constants of the correlations are also given in Table 5. The correlation factor (R^2) being approximately unity and the linearity of the plots indicate the degree of consistency of the measured LLE values in this study.

5.4. Correlation models and evaluation of the parameters

The UNIQUAC and NRTL models were used to correlate the raw experimental LLE values. The UNIQUAC structural parameters r (the number of segments per molecules) and q (the relative surface area per molecules) were computed from the number of molecular groups and the individual values of the van der Waals volume and area of the molecule by the Bondi method [25,26]. The detailed description of the meaning of parameters and equations is widely defined in the current literature [27]. The values r and q used for these ternary systems are presented in Table 6.

The correlated tie-lines for each ternary system are presented in Table 7. In the present work, the value of the non-randomness

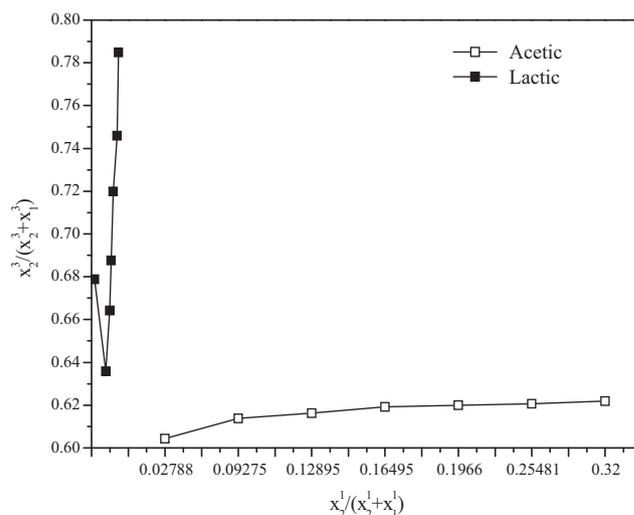
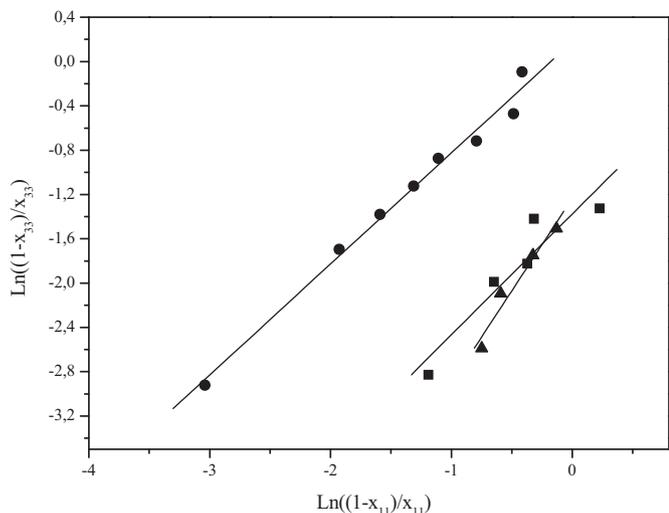
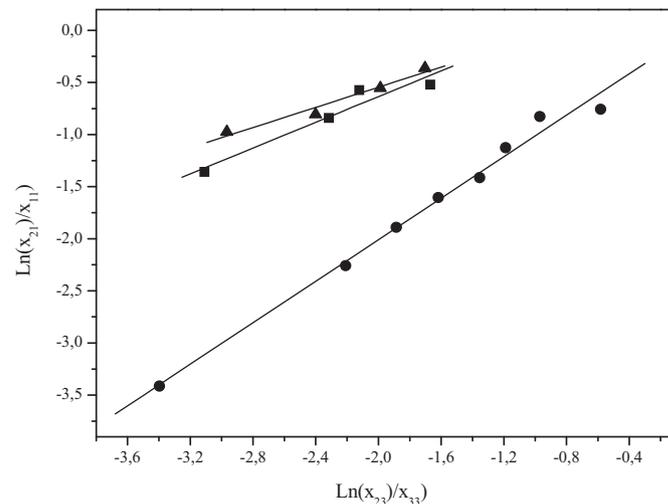


Fig. 8. Solvent-free basis selectivity diagram of systems for; \blacksquare – water–lactic acid–MIBK; \square – water–acetic acid–MIBK.

Table 5

The correlation coefficients and correlation factors for the Othmer–Tobias and Hand correlations.

System	Othmer–Tobias correlation			Hand correlation		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> ²	<i>a</i> '	<i>b</i> '	<i>R</i> ²
Water–lactic acid–MIBK	−1.3764	1.0898	0.9406	0.5993	0.6175	0.9671
Water–acetic acid–MIBK	−1.1774	1.0024	0.9935	−1.3764	0.9961	0.9943
Water–acetic acid–dichloromethane	−1.2353	1.6683	0.9759	0.4222	0.4838	0.9822

**Fig. 9.** Othmer–Tobias plots of: \blacktriangle – water–acetic acid–dichloromethane; \bullet – water–acetic acid–MIBK; \blacksquare – water–lactic acid–MIBK ternary systems.**Fig. 10.** Hand plots of: \blacktriangle – water–acetic acid–dichloromethane; \bullet – water–acetic acid–MIBK; \blacksquare – water–lactic acid–MIBK ternary systems.**Table 6**The UNIQUAC structural parameters (*r* and *q*) for pure components.

Components	<i>r</i>	<i>q</i>
Water	0.9200	1.4000
Acetic acid	2.2023	2.0720
Lactic acid	5.27432	4.47617
Dichloromethane	2.2564	1.9880
Methyl isobutyl ketone	4.45959	3.9519

Table 7Calculated UNIQUAC and NRTL ($\alpha = 0.2$) tie-line values in mass fraction.

Water-rich phase (aqueous phase)						Solvent-rich phase (organic phase)					
<i>x</i> ₁		<i>x</i> ₂		<i>x</i> ₃		<i>x</i> ₁		<i>x</i> ₂		<i>x</i> ₃	
Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL	Uniquac	NRTL
Water (1) + lactic acid (2) + MIBK (3)											
0.93704	0.93707	0.03902	0.03901	0.02395	0.02393	0.00547	0.00544	0.01154	0.01153	0.98300	0.98301
0.77719	0.77753	0.18638	0.18617	0.03644	0.0363	0.00937	0.00917	0.01599	0.01599	0.97487	0.97483
0.71988	0.72013	0.23669	0.2367	0.04344	0.04317	0.01391	0.01392	0.02754	0.02753	0.95854	0.95847
0.70130	0.70129	0.25261	0.25266	0.04609	0.04605	0.02376	0.02381	0.05241	0.05241	0.92379	0.92377
0.66842	0.66848	0.27928	0.27926	0.05230	0.05226	0.03873	0.03874	0.09948	0.09948	0.86181	0.86176
0.61552	0.61551	0.32622	0.32624	0.05826	0.05825	0.04145	0.04147	0.12169	0.12169	0.83684	0.83684
0.59457	0.59433	0.34488	0.34511	0.06444	0.06444	0.04813	0.04825	0.17579	0.17586	0.77571	0.77587
Water (1) + acetic acid (2) + MIBK (3)											
0.95865	0.93707	0.02729	0.03901	0.01406	0.02393	0.02092	0.00544	0.0319	0.01153	0.94692	0.98301
0.87558	0.77753	0.08972	0.18617	0.03470	0.0363	0.05702	0.00917	0.09066	0.01599	0.85256	0.97483
0.83246	0.72013	0.12322	0.23670	0.04432	0.04317	0.07466	0.01392	0.11991	0.02753	0.80542	0.95847
0.78959	0.70129	0.15620	0.25266	0.05420	0.04605	0.09123	0.02381	0.14842	0.05241	0.76061	0.92377
0.75360	0.66848	0.18437	0.27926	0.06204	0.05226	0.10887	0.03874	0.17763	0.09948	0.71345	0.86176
0.68711	0.61551	0.23490	0.32624	0.07799	0.05825	0.12271	0.04147	0.20072	0.12169	0.67652	0.83684
0.61802	0.59433	0.29072	0.34511	0.09125	0.06444	0.13339	0.04825	0.21935	0.17586	0.64714	0.77587
Water (1) + acetic acid (2) + dichloromethane (3)											
0.71981	0.7199	0.2366	0.23666	0.04359	0.04344	0.01379	0.01392	0.02727	0.02751	0.95863	0.95848
0.70124	0.70125	0.25267	0.25265	0.04609	0.0461	0.02381	0.0238	0.05243	0.0524	0.92379	0.92378
0.66835	0.66835	0.27915	0.27937	0.05251	0.05229	0.03863	0.03872	0.09923	0.09954	0.86183	0.86193
0.65579	0.61509	0.32355	0.32671	0.02065	0.0582	0.04766	0.04147	0.14156	0.12192	0.81382	0.83745
0.59427	0.59431	0.34509	0.34509	0.06453	0.06447	0.04822	0.04822	0.17584	0.17586	0.7759	0.77589

parameter of the NRTL equation, α was fixed at 0.2. The objective function developed by Sorensen [28] was used to optimize the equilibrium models. The objective function is the sum of the squares of the difference between the experimental and calculated data. The correlated results together with the experimental values for this ternary systems of (water–acetic acid–dichloromethane), (water–acetic acid–MIBK) and (water–lactic acid–MIBK) were plotted and are shown in Figs. 4–6. The observed results were also used

Table 8
UNIQUAC binary interaction parameters (Δu_{ij} and Δu_{ji}) and root-mean square deviation (RMSD) values for LLE data of the ternary systems at $T=294.15$ K.

$i-j$	Δu_{ij}	Δu_{ji}	RMSD
Water (1)+lactic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	1436.95	-1182.796	4.654×10^{-2}
1-3	-1433.04	-1495.601	
2-3	2570.381	856.7449	
Water (1)+acetic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	654.0567	-274.604	1.223×10^{-4}
1-3	-309.7263	434.0567	
2-3	500.9384	145.3568	
Water (1)+acetic acid (2)+dichloromethane (3)			
1-2	470.6745	-216.4809	2.884×10^{-2}
1-3	-293.4604	991.251	
2-3	970.6745	450.6745	

Table 9
NRTL ($\alpha=0.2$) binary interaction parameters (Δg_{ij} and Δg_{ji}) and RMSD values for LLE data of the ternary systems at $T=294.15$ K.

$i-j$	Δg_{ij}	Δg_{ji}	RMSD
Water (1)+lactic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	-1433.04	-1182.796	4.657×10^{-2}
1-3	-1433.04	-1495.601	
2-3	2570.381	856.7449	
Water (1)+acetic acid (2)+MIBK (3)			
1-2	623.9883	-238.045	8.580×10^{-2}
1-3	802.9326	-238.6706	
2-3	2521.114	805.4741	
Water (1)+acetic acid (2)+dichloromethane (3)			
1-2	826.002	3504.39	2.24×10^{-2}
1-3	876.0508	-203.0645	
2-3	3504.399	3494.33	

to determine the optimum UNIQUAC (Δu_{ij}) and NRTL (Δg_{ij}) binary interaction energy between an $i-j$ pair of molecules or between each pair of compounds (Tables 8 and 9).

The quality of the correlation is measured by the root-mean square deviation (RMSD). The RMSD value was calculated from the difference between the experimental and calculated mass fractions according to the following equation:

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{6n}} \quad (10)$$

where n is the number of tie-lines, x indicates the experimental mass fraction, \hat{x} is the calculated mass fraction, and the subscript i indexes components, j indexes phases and $k=1, 2, \dots, n$ (tie-lines).

The RMSD values in the correlation by UNIQUAC and NRTL models for the systems studied at $T=294.15$ K are also listed in Tables 8 and 9.

6. Conclusions

The experimental tie-line data of (water+acetic acid+dichloromethane), (water+acetic acid+methyl isobutyl

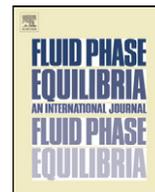
ketone) and (water+lactic acid+methyl isobutyl ketone) at $T=294.15$ K and atmospheric pressure. The UNIQUAC and NRTL models were used to correlate the experimental data. The UNIQUAC and NRTL interaction parameters were determined using the experimental liquid–liquid data. The NRTL model gives better prediction for (water–acetic acid–dichloromethane) and (water–acetic acid–MIBK) ternary systems whereas UNIQUAC is found to be more suitable for (water–lactic–MIBK) ternary. The RMSD values between observed and calculated mass percents for the systems water–lactic–MIBK, water–acetic acid–MIBK and water–acetic acid–dichloromethane were 4.654%, 1.223% and 2.884% for UNIQUAC and 4.657%, 8.580% and 2.24% for NRTL, respectively.

It is apparent from the separation factors and experimental tie-lines that MIBK is found to be preferable solvent for separation of acetic and lactic acid from aqueous solutions.

The combining homotopy continuation and genetic algorithms can be applied to predict liquid–liquid equilibrium and binary interaction parameters, respectively for other liquid–liquid systems as well as vapor–liquid systems.

References

- [1] J.M. Wardell, C.J. King, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 144–148.
- [2] J. Zigorá, D. Vandák, Š. Schlosser, E. Šturdik, Sep. Sci. Technol. 31 (1996) 2671–2684.
- [3] J. Zigorá, E. Šturdik, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 24 (2000) 153–160.
- [4] T.M. Letcher, G.G. Redhi, Fluid Phase Equilib. 193 (2002) 123–133.
- [5] M. Bilgin, Ş.İ. Kirbaşlar, Ö. Özcan, U. Dramur, J. Chem. Thermodyn. 37 (2005) 297–303.
- [6] S. Çehrel, Fluid Phase Equilib. 248 (2006) 24–28.
- [7] L. Wang, Y. Cheng, X. Li, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 2171–2173.
- [8] S. Şahin, Ş. İsmail Kirbaşlar, M. Bilgin, J. Chem. Thermodyn. 41 (2009) 97–102.
- [9] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh Gilani, Kh. Bahrpaima, R. Sariri, J. Chem. Thermodyn. 42 (2010) 267–273.
- [10] T.L. Wayburn, J.D. Seader, Solution of systems of interlinked distillation columns by differential homotopy-continuation methods, in: A.W. Westerberg, H.H. Chien (Eds.), Foundations of Computer-aided Chemical Process Design, CACHE, Austin, TX, 1984.
- [11] T.L. Wayburn, J.D. Seader, Comput. Chem. Eng. 11 (1987) 7–25.
- [12] W.-J. Lin, J.D. Seader, T.L. Wayburn, AIChE J. 33 (1987) 886–897.
- [13] J.W. Kovach III, W.D. Seider, Comput. Chem. Eng. 11 (1987) 593–605.
- [14] A.E. DeGance, Fluid Phase Equilib. 89 (1993) 303–334.
- [15] A.C. Sun, W.D. Seider, Fluid Phase Equilib. 103 (1995) 213–249.
- [16] F. Jalali-Farahani, J.D. Seader, Comput. Chem. Eng. 24 (2000) 1997–2008.
- [17] J. Bausa, W. Marquardt, Comput. Chem. Eng. 24 (2000) 2447–2456.
- [18] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 898–901.
- [19] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, J. Chem. Eng. Data 46 (2001) 1452–1456.
- [20] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Ind. Eng. Chem. 33 (1941) 1240–1248.
- [21] M. Govindarajan, P.L. Sabarathinam, Fluid Phase Equilib. 108 (1995) 269–292.
- [22] R.E. Treybal, Liquide Extraction, 2nd ed., Mc Graw-Hill, New York, 1963.
- [23] T.F. Othmer, P.E. Tobias, Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 693–696.
- [24] D.B. Hand, Phys. Chem. 34 (1930) 1961–2000.
- [25] A. Bondi, J. Phys. Chem. 68 (1964) 441–451.
- [26] A. Bondi, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses, John Wiley and Sons Inc., New York, 1968.
- [27] T. Banerjee, M.K. Singh, R.K. Sahoo, A. Khanna, Fluid Phase Equilib. 234 (2005) 64–76.
- [28] J.M. Sorensen, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 1980.



Application of the harmony search algorithm to calculate the interaction parameters in liquid–liquid phase equilibrium modeling

A. Merzougui^{a,b,*}, A. Hasseine^{a,b}, D. Laiadi^{a,b}

^a Department of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

^b Laboratoire de Recherche en Génie Civil, Hydraulique, Développement Durable et Environnement (LAR-GHYDE), University Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2012

Received in revised form 8 March 2012

Accepted 30 March 2012

Available online 6 April 2012

Keywords:

Liquid–liquid equilibrium

Binary interaction parameters

Harmony search algorithm

Genetic algorithm

Experimental

ABSTRACT

The interaction parameter estimation problem in thermodynamic models is an important requirement and a common task in many areas of chemical engineering because these models form the basis for synthesis, design, optimization and control of process systems. Recently, this problem has been solved using minimization of Gibbs free energy, using global optimization techniques. In this paper, liquid–liquid equilibrium (LLE) data of ternary system (water + alcohol + isopropyl ether) at 298.15 K is experimentally investigated. A newly developed heuristic algorithm, harmony search algorithm (HSA) is applied for solving the liquid–liquid phase equilibrium and estimation of binary interaction parameters of this ternary systems. The results of the proposed method are compared with the results given by other optimisation techniques such as genetic algorithm (GA). In all cases, the obtained solutions using the modified HSA are valuable.

© 2012 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The accurate prediction of physical properties and equilibrium conditions of chemical systems can be considered one of the most important applications of thermodynamics in chemical and process engineering [1].

The most common way to face this task is to fit the experimental data to a thermodynamic model and use the obtained model with fitted parameters for predicting properties at other conditions. One of the drawbacks of this approach is that the parameter estimation rarely comprises an optimization problem with unique result (solution), i.e., the optimization problem is frequently a non-convex response surface with several local minima.

Liquid–liquid phase equilibrium is a much more severe problem because the excess Gibbs free energy expressions generally used in the thermodynamic modeling are strongly dependent on composition and temperature [2]. Due to this fact, the development of robust strategies for phase equilibrium calculations and parameter optimization that can afford reliable solutions with relatively low computational effort is welcomed.

Modeling liquid phases in equilibrium with activity coefficient models, such as NRTL (Non-Random, Two-Liquids) and UNIQUAC, frequently provides several local minima thus making the parameter estimation step a nontrivial issue [3]. In order to reduce

the complexity involved, a global optimization algorithm may be required. For this purpose, a stochastic optimization algorithm has been proposed as interesting alternatives. In a general way, such class of algorithms does not require some properties of the objective function needed to find the global solution as required by deterministic techniques.

In recent years, several stochastic global optimization techniques have been applied to liquid–liquid equilibrium modeling and calculations [4–20]. These algorithms include simulated annealing (SA), genetic algorithms (GA), tabu search (TS), differential evolution (DE), random tunneling method (RT) and particle swarm optimization (PSO). In particular, Srinivas and Rangaiah [6,16] studied DE and TS for non-reactive mixtures, and proposed two versions of DE with tabu list (DETL), in order to improve the performance of the optimization algorithm. Srinivas and Rangaiah [15] evaluated the RT on a number of medium sized problems including vapor–liquid, liquid–liquid and vapor–liquid–liquid equilibrium problems. RT can locate the global optimum for most of the examples tested but its reliability is low for problems having a local minimum comparable to the global minimum.

In a recent study, Bonilla-Petriciolet and Segovia-Hernández [9] tested different versions of PSO for Phase equilibrium calculations for both reactive and non-reactive systems, and their results show that classical PSO is a reliable method with good performance.

Ferrari Jarbas [19] apply PSO and SA for solving phase equilibrium calculations. It is shown that both algorithms SA and PSO were capable of estimating the parameters in models describing liquid–liquid phase behavior of binary and multicomponent systems.

* Corresponding author at: Department of Chemical Engineering, University of Mohamed Kheider, Biskra, Algeria. Tel.: +213 79 4660963.

E-mail address: merzougouikarim@yahoo.com (A. Merzougui).

Saber and Shaw [20] engaged a global optimization computational method called Dividing Rectangles (DIRECT) to solve phase equilibrium examples, this robust and rapid computational approach has the potential for use in a broad range of practical phase equilibrium calculation applications where currently less reliable but rapid approaches are employed.

Teh and Rangaiah [17,18] compared GA and TS with several deterministic algorithms such as Rachford–Rice–mean value theorem–Wegstein's projection method, Accelerated successive substitution method, Nelson's method, simultaneous equation-solving method, linearly constrained minimization method, GLOPEQ and enhanced interval analysis method for solving phase equilibrium calculations. Their comparison shows that some stochastic methods can be more efficient than deterministic algorithms.

Merzougui et al. [21] proposed a hybrid method based on a genetic algorithm (GA) combined with Levenberg–Marquardt (LM). The performance of HGA and GA are compared and discussed based on the reliability, their comparison shows that HGA method can be more efficient than GA.

Recently, Geem et al. [22,23] developed a new harmony search (HS) meta-heuristic algorithm that was conceptualized using the musical process of searching for a perfect state of harmony. The harmony in music is analogous to the optimization solution vector, and the musician's improvisations are analogous to local and global search schemes in optimization techniques. The HS algorithm does not require initial values for the decision variables.

Furthermore, instead of a gradient search, the HS algorithm uses a stochastic random search that is based on the harmony memory considering rate and the pitch adjusting rate so that derivative information is unnecessary. Harmony search incorporates many characteristics of existing heuristic methods. It is able to preserve the history of previous vectors in a manner similar to the tabu search algorithm [24]. It is also able to vary the parameters of the optimization as the simulation progresses, which is similar to simulated annealing [25]. Finally, harmony search is able to manage several vectors at the same time in a method similar to the genetic algorithm [26]. The major advantage of HAS over genetic algorithm is that it is able to construct a new vector from a combination of all existing vectors (i.e. all harmonies in the harmony memory), but the genetic algorithm constructs a new vector only from two existing vectors (i.e. the parents). In addition, harmony search can independently consider each component variable in a vector, but the genetic algorithm is unable to since it has to maintain the structure of a gene. The HSA is capable of searching for solutions from disjointed feasible domains.

Compared to earlier meta-heuristic optimization algorithms, the HS algorithm imposes fewer mathematical requirements and can be easily adopted for various types of engineering optimization problems such as water network design, vehicle routing, soil stability analysis, heat exchanger design, and transportation energy modeling [27–29].

In the context of chemical engineering, there are few studies concerning the application of this novel stochastic method and, to the best of our knowledge, the performance of HSA in parameter estimation for liquid–liquid phase equilibrium modeling has not yet been reported. Thus, this study introduces the application of HSA for solving this challenging thermodynamic problem.

2. Experimental

2.1. Materials

Alcohol (C1, C2, and C3), isopropyl ether were supplied by Merck. The purity of these chemicals was measured by the refractometer and found to range from 99.2 to 99.5%.

Table 1
Refractive index (n_D) at $T=298.15$ K.

Component	Refractive index (n_D)	
	Exp	Lit
Water	1.3321	1.3328
Methanol	1.3308	1.3314
Ethanol	1.3598	1.3594
1-propanol	1.3842	1.3837
Isopropyl ether	1.3652	1.3655

The measured of refractive indices (n_D) of the pure components is listed in Table 1, along with values from the literature [30–32].

2.2. Apparatus and procedure

The binodal curve and tie lines values have determined by means of the cloud point method [21,33–37]. The measurements were made in a glass equilibrium thermostated cell equipped with a magnetic stirrer. The cell temperature was measured with a mercury-in-glass thermometer with uncertainty of ± 0.1 K. A known composition, homogeneous and transparent (alcohol + water) mixture was prepared in a glass equilibrium cell at constant temperature. The mixture was made by mass using a Sartorius analytical balance (Model Nahita YP402N, accurate to ± 0.001 g). Then isopropyl ether was progressively added to the mixture using a micro-burette.

The cloud point was determined by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture as indicated by the mixture turbidity. This pattern was convenient for providing the water-rich side of the curves. On the other hand, data for the solvent-rich side of the curves were it became obtained by titrating homogeneous alcohol-solvent with water until a turbid. Composition determinations were accurate to ± 0.002 mass fraction.

The tie line data for experimental results was determined by using a glass cell, volume about "200 cm³", with a water jacket. A variety of mixtures within the heterogeneous gap were prepared for the three systems studied. The cell was filled with each of these mixtures and vigorously stirred for 2 h. After the stirrer was turned off, the contents were immediately introduced into the separatory funnel. After complete separation of the phases, a suitable amount of each layer was removed for analysis. The samples of both phases were collected and the tie line values were obtained by measured the refractive index for the two-phase at equilibrium.

3. Theory

3.1. Description of harmony search method

Harmony search is a novel meta-heuristic algorithm, which has been conceptualized using the musical process of searching for a perfect state of harmony [23]. This meta-heuristic is based on the analogy with music improvisation process where music players improvise the pitches of their instruments to obtain a better harmony. In the optimization context, each musician is replaced with a decision variable, and the possible notes in the musical instruments correspond to the possible values for the decision variables.

The harmony in music is analogous to the optimization solution vector, and the musician's improvisations are analogous to local and global search schemes in optimization techniques.

Musical performances seek to find pleasing harmony (a perfect state) as determined by an aesthetic standard, just as the optimization process seeks to find a global solution (a perfect state) as determined by an objective function [29]. Fig. 1 shows the optimization procedure of the HS algorithm, which consists of the following steps [23]:

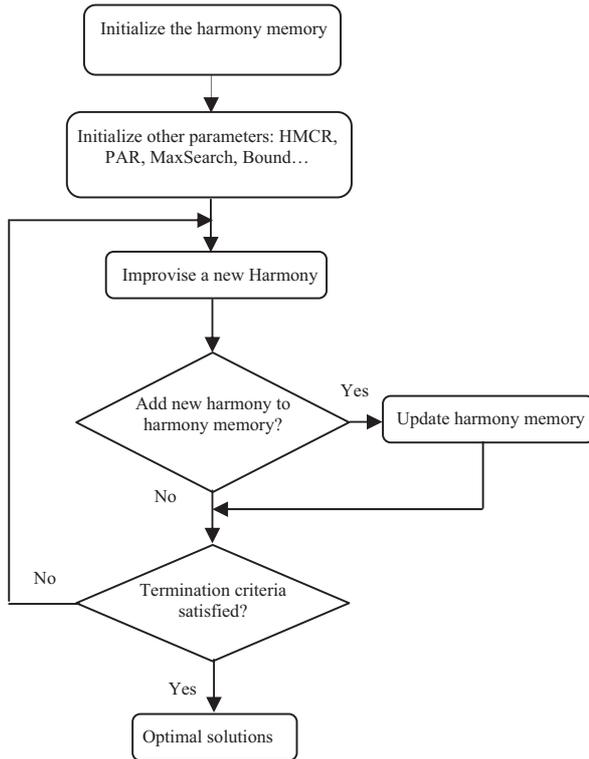


Fig. 1. Flowchart of harmony search algorithm.

Step 1: The 1st step is to specify the problem and initialize the parameter values. The optimization problem is defined as minimize $F_{OBJ}(x)$ such that $x_i^{Min} \leq x_i \leq x_i^{Max}$, where $F_{OBJ}(x)$ is the objective function, x is a solution vector consisting of N decision variables (x_i) and x_i^{Min} and x_i^{Max} are the lower and upper bounds of each decision variable, respectively. Other algorithm parameters, such as:

- The harmony memory size (HMS): The harmony memory size is a memory location where a set of solution vectors (binary interaction parameters) for decision variables is stored.
- The harmony memory considering rate (HMCR), the pitch adjusting rate (PAR) and the bandwidth (bw) these three parameters are used to improve the solution vector and to increase the diversity of the search process.
- The number of improvisations (NI) or stopping criterion is also specified in this step.

Step 2: Improvise a new harmony from the HM. In HSA, a new harmony (i.e., a new solution vector) is generated using three rules: (1) memory consideration, (2) pitch adjustment, and (3) random selection. It is convenient to note that the creation of a new harmony is called “improvisation”. If the new solution vector (i.e., new harmony) is better than the worst one stored in HM, this new solution updates the HM. This iterative process is repeated until the given termination criterion is satisfied.

Step 3: Update the HM. In Step 3, if a new harmony vector is better than the worst harmony in the HM, judged in terms of the objective function value, the new harmony is included in the HM and the existing worst harmony is excluded from the HM.

Step 4: Repeat Steps 2 and 3 until the terminating criterion is satisfied. The computations are terminated when the terminating criterion is satisfied. Otherwise, Steps 2 and 3 are repeated.

A full description of HSA is provided by [23,27–29] and, in the present study, a program code developed for this optimization strategy was used [38]. This program was written in FORTRAN

language and was run on a Dell Optiplex GX745 – Intel Core 2 Duo 2 GHz – 2 Go RAM.

It is convenient to remark that HSA has been implemented in combination with a local optimization technique at the end of global search, for finding the global minimum accurately and efficiently. For local optimization, a quasi-Newton method has been used.

In this study, the best parameters values of HSA for LLE modeling are: HMS = 10, HMCR = 0.9 and PAR = 0.4, respectively. Our preliminary calculations indicate that these parameter values are a reasonable compromise between numerical effort and reliability of HSA method in this thermodynamic application.

3.2. Mathematical models

3.2.1. Phase equilibrium calculations

The LLE data were predicted by the NRTL model. The NRTL model uses the activity coefficients (γ_1), for prediction the phase equilibrium problem.

In LLE, the activities of the component i on both phases of N_C component are equal and the mole fractions x_i^R , x_i^E of conjugate phases Raffinat and Extract can be calculated using the following equations system:

$$\begin{cases} x_i^E \beta + x_i^R (1 - \beta) - z_{i,Feed} = 0 \\ x_i^E \gamma_i^E - x_i^R \gamma_i^R = 0 \\ 1 - \sum_{i=1}^{N_C} x_i^E = 0 \\ 1 - \sum_{i=1}^{N_C} x_i^R = 0 \end{cases} \quad i = 1, N_C \quad (1)$$

In these equations, β stands for the phase fraction of phase E. The γ_i^E and γ_i^R denote the activity coefficients of component i in extract (solvent-rich phase) and raffinat (diluant rich phase) phases.

3.2.2. Activity coefficients model

The activity coefficients are determined by the extended NRTL model. The NRTL model for a solution with n components is in the following form [39]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^n G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{l=1}^n x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_{k=1}^n G_{kj} x_k} \right) \quad (2)$$

where $\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} = \frac{A_{ji}}{T}$, $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})$, $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

The LLE experimental data were used to determine the optimum NRTL binary interactions parameters (A_{ij} and A_{ji}). The interaction parameters for the NRTL model were retrieved from the obtained experimental results by means of a combination of an iterative method with optimization method.

3.3. The parameter estimation problem for liquid–liquid equilibrium modeling

Parameter estimation in thermodynamic models plays a significant role in developing better mathematical models, which are used for understanding and analyzing physical, chemical, and biological systems. The best values of the binary interaction parameters are usually obtained from experimental LLE data by minimizing a suitable objective function. The most common objective function is the

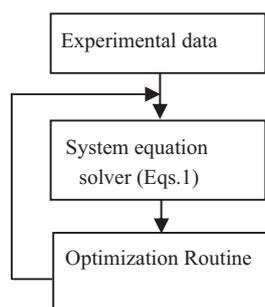


Fig. 2. Computational procedure.

sum of the square of the error between the experimental and calculated composition of all the components over the entire set of tie lines, the objective function commonly used for data fitting of LLE data is based on molar fraction and is usually defined as [40]:

$$\min F = - \sum_{k=1}^m \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^n w_{ik}^j (x_{ik}^{\text{cal}}(j) - x_{ik}^{\text{exp}}(j))^2 \quad (3)$$

This takes into account all the components. This objective function, with unit weights, has been used in this work. The goodness of the fitting results between the observed and calculated mole fractions was calculated in terms of the root mean square deviation (RMSD) defined as:

$$\text{RMSD} = \left[\frac{-F}{2mn} \right]^{0.5} \quad (4)$$

"m" and "n" are the total number of tie lines and components respectively. The tie lines are calculation by a LLE separation calculation, which is discussed in the previous section.

3.3.1. Optimization procedure

Six interaction parameters of NRTL model are unknowns. They are determined by an inverse method by comparing experimental results with those of the simulation, and that is the whole purpose of this work after solving the equilibrium equations Eq. (1) by using the Newton–Raphson method, an optimization algorithm based on a harmony search method is used to minimize the objective function of Eq. (3). The harmony search method calculates in a final way the unknown six parameters given by Eq. (2).

Therefore, the simulated cumulative distribution function is constrained to have the experimental value while varying the six interaction parameters (see Fig. 2).

4. Results and discussion

The performance of HSA has been tested using several sets of ternary's liquid–liquid equilibrium data. Table 2, provides the details (i.e., number of system, system name, conditions of experimental data, and their references). These LLE problems have been studied using both deterministic and stochastic optimization methods. Therefore, we consider that the number and features of these problems are sufficient to demonstrate and compare the performance of HSA method.

The benchmarking system involves the predictions of LLE for water (1)–alcohol (2)–isopropyl ether (3) ternary system has been experimentally investigated at 298.15 K in this work.

4.1. Empirical study of the impact of different HAS parameters on convergence behavior

The aim of this section is to study the evolution of the algorithm solution over generations under different settings of the important

Table 2

Ternary systems at different temperatures (T) used for parameter estimation.

No.	System	T (°C)	Reference
1	n-hexane + xylene + sulfolane	35	[27]
2	n-hexane + toluene + sulfolane	35	[27]
3	Cyclohexane + p-xylene + sulfolane	25	[27]
4	Cyclohexane + benzene + ethylene carbonate	30	[28]
5	Cyclohexane + benzene + ethylene carbonate	40	[28]
6	Cyclohexane + BTX + ethylene carbonate	40	[28]
7	n-octane + toluene + ethylene glycol	22	[29]
8	n-octane + toluene + ethylene glycol	30	[29]
9	n-octane + toluene + ethylene glycol	34	[29]
10	Methanol + aniline + n-dodecane	25	[30]
11	Methanol + aniline + n-octane	25	[30]
12	Decane + octylbenzene + sulfolane	50	[31]
13	Dodecane + octylbenzene + sulfolane	50	[31]
14	Tetradecane + octylbenzene + sulfolane	50	[31]
15	Cyclohexane + toluene + sulfolane	25	[32]
16	2-methylpentane + toluene + sulfolane	25	[32]
17	1-hexene + toluene + sulfolane	25	[32]
18	n-heptane + m-xylene + sulfolane	30	[33]
19	n-octane + m-xylene + dimethyl sulfoxide (DMSO)	25	[33]
20	n-heptane + toluene + ethylene carbonate	40	[33]

parameters: the pitch adjusting rate (PAR), harmony memory size (HMS), harmony memory considering rate (HMCR), the maximum iteration (MaxIter) and the lower and upper bounds for each decision variable (LUBDV).

4.1.1. Harmony memory size (HMS)

The solution's evolution for different HMS is presented in Fig. 3. The HMS is the number of solution vectors in the harmony memory, based on this study the frequently used HMS values in other HSA applications available in the literature [41–44], it seems that for most moderate sized problems, a typical value for HMS is in the order of 4–10.

4.1.2. Harmony memory considering rate (HMCR)

The results of a sensitivity analysis of HMCR are show that a relatively large value (HMCR = 0.9) produces the optimal solution (the value of function objective is low) for NRTL model as shown in Fig. 4. However, the values of this parameter in other HAS application [23,45] are different?

4.1.3. The pitch adjusting rate (PAR)

In Fig. 5, the effect of variation of the pitch adjusting rate PAR is shown. As seen in Fig. 5 the values of PAR = 0.4 produces the better solution.

4.1.4. The maximum iteration (MaxIter)

Figs. 3–5, shows the improvement procedure of the best solution in HSM as iteration continues for the NRTL model. Figs. 3–5 also demonstrate that the solution obtained in less than 16,000 iterations is a near global optimum and does not improve any further up to 20,000 iterations. It is observed that 16,000 generation is sufficient to give a very good set of parameters in the model.

4.1.5. The lower and upper bounds for each decision variable

The effect of the value of bounds on the interaction parameters has been demonstrated in Table 3. It can be inferred that the RMSD's are minimum at a bound of –1000 to +2000, this edge of the boundary can be used for our estimation.

As a matter of fact, it is not easy to present an exact guideline of the parameter of harmony search method such as HMS, HMCR and PAR at this early research stage of the new algorithm.

However, it is expected that the guideline will be provided after many researches are performed.

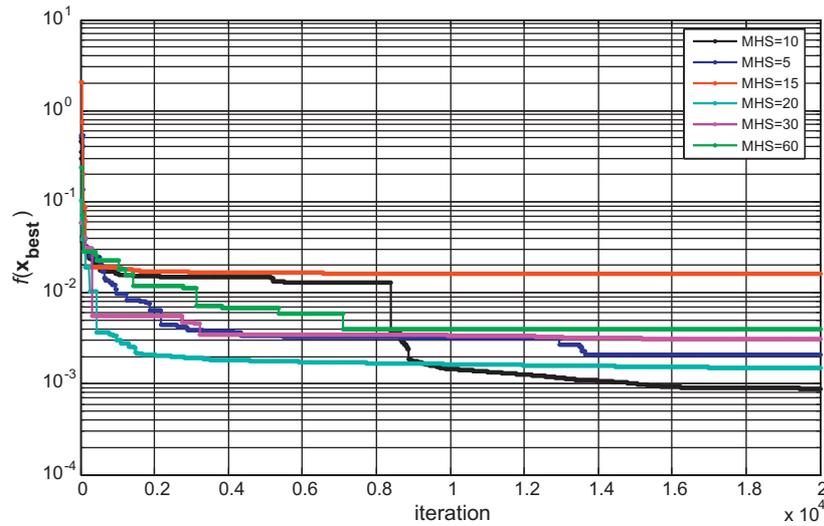


Fig. 3. Improvement of solution according to number of iterations and HMS, for water + methanol + isopropyl ether system at 25 °C.

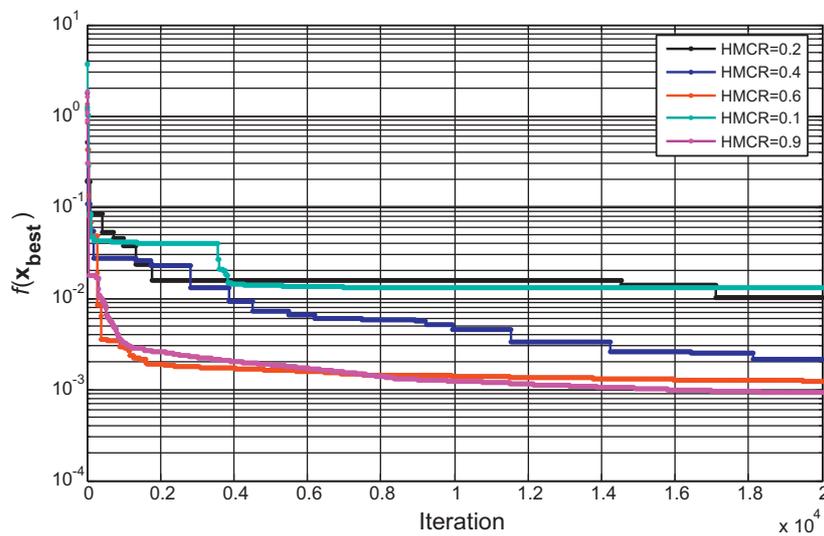


Fig. 4. Sensitivity of HMCR with respect to function objective, for water + methanol + isopropyl ether system at 25 °C.

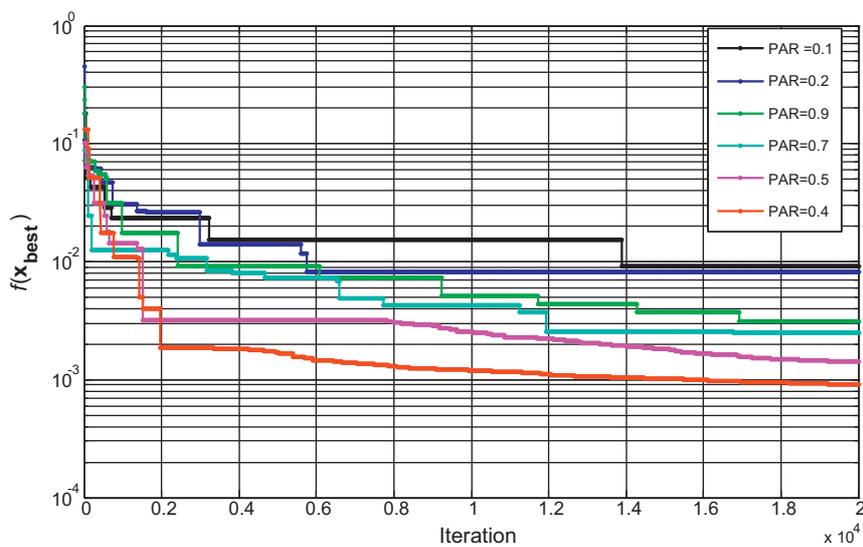


Fig. 5. The effect of variation of the pitch adjusting rate PAR, for water + methanol + isopropyl ether system at 25 °C.

Table 3

The effect of the lower and upper bounds on RMSD values (water + methanol + isopropyl ether) ternary system.

Bounds		Binary interaction parameters (cal/mol)						RMSD
Lower	Upper	A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}	
-200	+200	130.2	64.5	-20.23	112.2	-110.2	189.5	0.22600
-500	+500	-69.17	422.15	115.7	-315.4	335.5	412.95	0.12590
-1000	+1000	-750.45	396.5	172.1	-1075.9	478.2	712.5	0.00253
-1000	+2000	199.69	193.1	1283.1	900.7	-273.8	689.4	0.00350
-1500	+2500	855.35	420.1	129.5	-810.2	1374.5	1675.9	0.00202
-2000	+3000	1357.5	1702.3	279.3	-1274.2	1986.7	1838.4	0.00326
-2500	+3500	833.66	-495.7	593.1	-1871.9	1794.6	2142.01	0.00351
-3000	+4000	961.9	-1153.3	881.57	-2320.5	2407.8	3164.2	0.00416

Table 4

The optimal NRTL binary interaction parameters and RMSD values for (water + alcohol + solvent) ternary system.

System	NRTL parameters (cal/mol)			α	RMSD (HSA)	RMSD (GA)
	$i-j$	A_{ij}	A_{ji}			
Water (1) + methanol (2) + isopropyl ether (3)	1-2	199.69	193.1	0.2	0.0035	0.005
	1-3	1283.1	900.7	0.2		
	2-3	-273.8	689.4	0.2		
Water (1) + ethanol (2) + isopropyl ether (3)	1-2	560.5	102.04	0.2	0.0062	0.012
	1-3	832.6	1640.1	0.2		
	2-3	1028.3	520.6	0.2		
Water (1) + 1-propanol (2) + isopropyl ether (3)	1-2	-289.3	869.4	0.2	0.004	0.008
	1-3	1123.5	1025.7	0.2		
	2-3	785.6	1476.8	0.2		

The interaction parameters and rmsd values for the benchmarking ternary systems are given in Table 4. It is seen that the rmsd values obtained using HSA are less than genetic algorithm. Since the new values of the parameters of the NRTL model in this work are different from the ones reported by reference [46] and these parameters lead to a lower value of the objective function relative to the other results, This clearly means that parameters obtained using HSA will predict the LLE extraction more accurately than in other method (GA) or those reported in the literature, the results of the present work correspond to the new and more optimal solution.

After benchmarking with the above systems, HSA has been applied and verified on other ternary's systems at different temperature. The results of the parameter estimation for the NRTL model for this ternary's systems studied were reported in Table 5. As can

be seen from Table 5, the NRTL parameters obtained using the HAS method in this work are more accurate comparing to genetic algorithm [47] and those reported in the literature.

Figs. 6–8 presents the ternary equilibrium diagram for water + alcohol + IPE systems at 298.15 K with experimental data and correlated values from NRTL/HSA algorithm.

The experimental and calculated LLE data agreed very well as shown in the figures, as for the ternary systems, the strategy using heuristic algorithm (HSA) in the correlation of liquid–liquid equilibrium data employed in the present work is shown to be reliable.

Though it should not be generalized, results found in our work show that HSA seems to be more adequate than GA, as the rmsd values found by HSA were in most cases smaller than those obtained from the application of GA algorithm.

Table 5

The optimal NRTL binary interaction parameters for ternary systems studies.

System No.	Temperature (°C)	Binary interaction parameters (cal/mol)						rmsd (HSA)	rmsd (GA)	rmsd (Lit)
		A_{12}	A_{21}	A_{13}	A_{31}	A_{23}	A_{32}			
1	35	-650.2	1693.2	1941.9	1572.8	976.3	-600.7	0.0030	0.0060	0.01603
2	35	1102.3	1255.9	-364.0	465.6	179.3	1002.5	0.0050	0.0080	0.01585
3	25	-421.40	1534.9	1851.4	1640.8	510.23	-481.4	0.0045	0.0070	0.01005
4	30	859.2	1211.9	244.7	668.2	1241.6	869.2	0.0050	0.0100	0.0512
5	40	1291.2	-221.3	-447.5	-323.3	1711.4	1291.2	0.0062	0.0095	0.0443
6	40	967.9	1579.4	960.8	-286.8	195.60	967.9	0.0055	0.0082	0.0642
7	22	525.2	1170.8	-586.7	638.5	-255.5	525.2	0.0061	0.0067	0.0288
8	30	1217	1408.2	1968.7	107.1	1235.6	1217	0.0052	0.0071	0.0254
9	34	121.4	1241.2	1151.7	872.7	1721.4	181.4	0.0042	0.0083	0.0273
10	25	681.7	1106.1	1015.7	-127.8	1124.3	671.9	0.0040	0.0049	0.0183
11	25	52.90	115.2	1210.7	1019.2	-353.6	1472.9	0.0058	0.0074	0.0227
12	50	-801.3	1926.8	1120.1	709.8	-66.7	102.3	0.0030	0.0042	0.1512
13	50	654.8	1207.3	1254.6	468.3	210.3	414.2	0.0037	0.0045	0.1414
14	50	-658.1	1105.5	1034.6	502.8	48.4	-658.6	0.0055	0.0093	0.3418
15	25	167.1	1803.9	1155.2	327.5	-630.8	147.5	0.0032	0.0045	0.0104
16	20	872.0	968.7	1385.3	635.3	1085.1	532.0	0.0050	0.0062	0.0339
17	25	-38.6	1047.2	1792.7	817.0	783.2	-38.6	0.0070	0.0083	0.0173
18	30	806.4	1321.0	1074.3	168.5	862.7	806.4	0.0061	0.0070	0.0370
19	25	357.3	1181.5	1170.4	-32.8	937.9	1351.2	0.0065	0.0080	0.0610
20	40	377.2	734.5	677.7	772.4	1030.3	474.5	0.0055	0.0057	0.0120

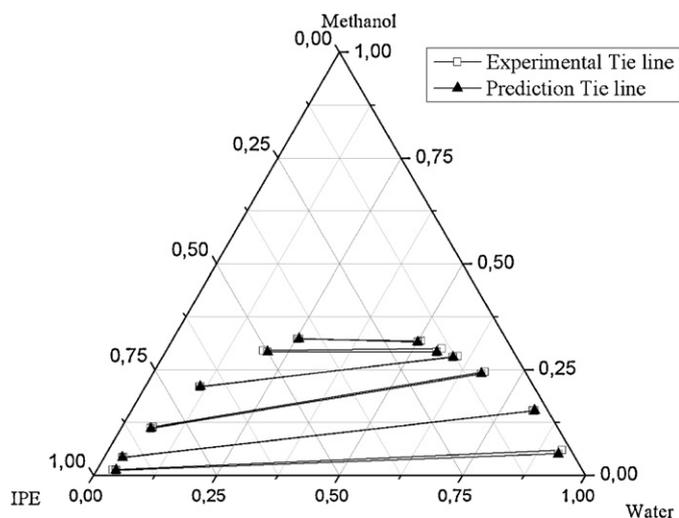


Fig. 6. Ternary diagram for LLE of (water (1) + methanol (2) + isopropyl ether (3)) at 298.15 K.

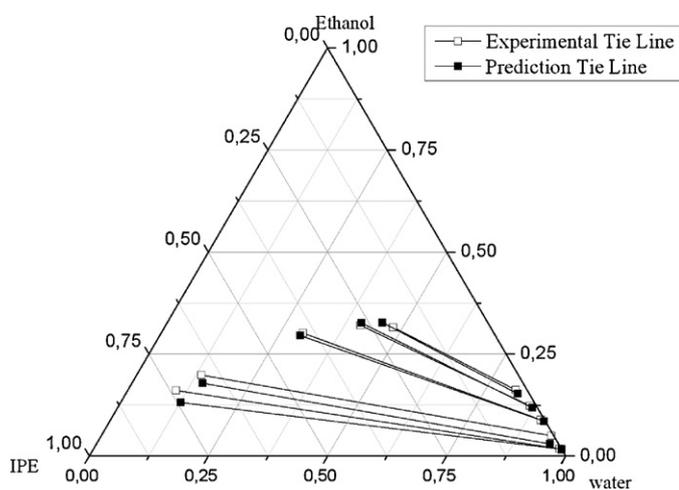


Fig. 7. Ternary diagram for LLE of (water (1) + ethanol (2) + isopropyl ether (3)) at 298.15 K.

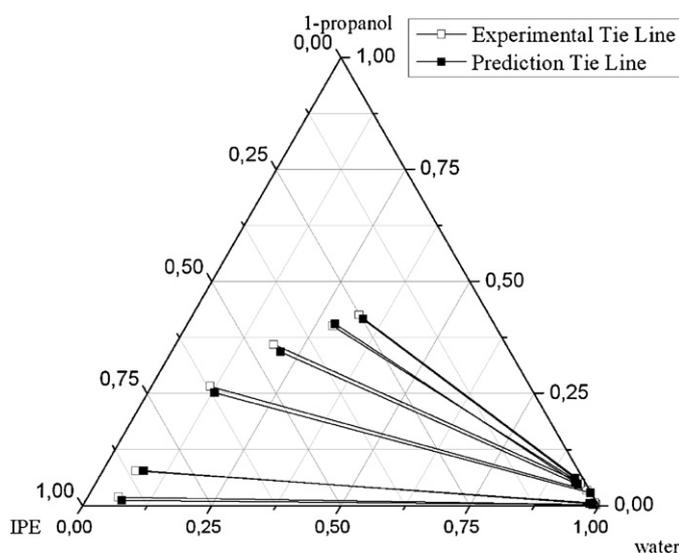


Fig. 8. Ternary diagram for LLE of (water (1) + 1-propanol (2) + isopropyl ether (3)) at 298.15 K.

5. Conclusions and future research

Experimental liquid–liquid equilibrium data of ternary systems (water + alcohol + isopropyl ether) were presented at 298.15 K. The NRTL model was used to correlate the experimental results and to calculate the phase compositions of the studied mixtures. A new code of optimization based on the harmony search algorithm was employed for the parameter estimation of NRTL thermodynamic activity coefficient model for liquid–liquid extraction systems. The performance of this algorithm has been compared to genetic algorithm, in most of the cases average root mean square deviation values obtained with harmony search algorithm are approximately better than genetic algorithm and reported in literature, which is viewed as a potentially useful improvement for the prediction of liquid–liquid equilibria. The impacts of using different parameter values of HSA (the harmony memory size (HMS), the harmony memory considering rate (HMCR), and the pitch adjusting rate (PAR)) have been discussed and the strategy of improving the HS algorithm's performance through proper tuning the parameters were well presented in this work.

The aim of future works includes investigating the use of improved harmony search (IHS) to predict binary interaction parameters for liquid–liquid systems as well as vapor–liquid systems.

Acknowledgments

The authors would like to thank M. Fesanghary and Ben Abdelrezak abdelnacer for their valuable comments and suggestions.

References

- [1] John M. Prausnitz, Frederico W. Tavares, *AIChE J.* 50 (2004) 739–761.
- [2] Jarbas C. Ferrari, et al., *Fluid Phase Equilib.* 280 (2009) 110–119.
- [3] R. Reed, J. Prausnitz, B. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, 1987.
- [4] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 31 (2007) 760–772.
- [5] A. Bonilla-Petriciolet, G.P. Rangaiah, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib.* 300 (2011) 120–134.
- [6] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3410–3421.
- [7] D. Reynolds, A.J. Mulholland, J. Gomatam, *J. Math. Chem.* 22 (1997) 25–27.
- [8] G.P. Rangaiah, *Fluid Phase Equilib.* 187–188 (2001) 83–109.
- [9] A. Bonilla-Petriciolet, J.G. Segovia-Hernández, *Fluid Phase Equilib.* 289 (2010) 110–121.
- [10] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, *Comput. Chem. Eng.* 26 (2002) 1703–1724.
- [11] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, *Fluid Phase Equilib.* 194 (2002) 411–437.
- [12] D.V. Nichita, F. Garcia-Sanchez, S. Gomez, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 509–520.
- [13] D.V. Nichita, S. Gomez, E. Luna, *J. Can. Pet. Technol.* 43 (2004) 13–16.
- [14] A. Bonilla-Petriciolet, R. Vázquez-Román, G.A. Iglesias-Silva, K.R. Hall, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4764–4772.
- [15] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 30 (2006) 1400–1415.
- [16] M. Srinivas, G.P. Rangaiah, in: G.P. Rangaiah (Ed.), *Stochastic Global Optimization: Techniques and Applications in Chemical Engineering*, World Scientific, 2010.
- [17] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Trans. IChemE* 80 (2002) 745–759.
- [18] Y.S. Teh, G.P. Rangaiah, *Comput. Chem. Eng.* 27 (2003) 1665–1679.
- [19] C. Ferrari Jarbas, et al., *Fluid Phase Equilib.* 280 (2009) 110–119.
- [20] N. Saber, J.M. Shaw, *Fluid Phase Equilib.* 264 (2007) 137–146.
- [21] A. Merzougui, et al., *Fluid Phase Equilib.* 309 (2011) 161–167.
- [22] Z.W. Geem, J.H. Kim, G.V. Loganathan, *Soc. Comput. Simulation* 76 (2001) 60–68.
- [23] Z.W. Geem, *Recent Advances in Harmony Search Algorithm*, 1st ed., Springer, 2010.
- [24] F. Glover, M. Laguna, *Tabu Search*, Kluwer Academic Publisher, Norwell, MA, 1997.
- [25] S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt, M.P. Vecchi, *Science* 220 (1983) 671–680.
- [26] J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, 1975.
- [27] M. Fesanghary, et al., *Appl. Therm. Eng.* 29 (2009) 1026–1031.
- [28] M. Fesanghary, M.M. Ardehali, *Energy* 34 (2009) 757–766.
- [29] K.S. Lee, Z.W. Geem, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 194 (2005) 3902–3933.
- [30] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 83th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, FL, 2002.
- [31] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 17th ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989–1990.

- [32] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, vol. 4, John Wiley & Sons Ltd., England, 1999.
- [33] D. Laiadi, A. Hasseine, A. Merzougui, *Fluid Phase Equilib.* 313 (2011) 114–120.
- [34] S.W. Briggs, E.W. Comings, *Ind. Eng. Chem.* 35 (1943) 411–417.
- [35] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 898–901.
- [36] J.J. Otero, J.F. Comesaña, J.M. Correa, A. Correa, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 1452–1456.
- [37] T.M. Letcher, S. Ravindran, S.E. Radloff, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 177–188.
- [38] M. Fesanghary, home webpage (URL: <https://sites.google.com/site/fesangharyweb/downloads>).
- [39] H. Renon, L. Asselineau, G. Cohen, C. Rairnbault, *Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquid-Vapeur et Liquide-Liquide* Ed, Technip, Paris, 1970.
- [40] R.K. Sahoo, T. Banerjee, S.A. Ahmad, A. Khanna, *Fluid Phase Equilib.* 239 (2006) 107–119.
- [41] M. Mahdavi, M. Fesanghary, E. Damangir, *Appl. Math. Comput.* 188 (2007) 1567–1579.
- [42] Z.W. Geem, C. Tseng, Y. Park, *Springer Lecture Notes Comput. Sci.* 3412 (2005) 741–750.
- [43] J.H. Kim, Z.W. Geem, E.S. Kim, *J. Am. Water Resour. Assoc.* 37 (5) (2001) 1131–1138.
- [44] Z.W. Geem, J.H. Kim, G.V. Loganathan, *Int. J. Model. Simulat.* 22 (2) (2002) 125–133.
- [45] M. Fesanghary, et al., *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 197 (2008) 3080–3091.
- [46] I.-C. Hwang, S.-J. Park, J.-S. Choi, *Fluid Phase Equilib.* 269 (2008) 1–5.
- [47] A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi, *Fluid Phase Equilib.* 308 (2011) 142–146.