

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle

Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: كيمياء الصناعية

المرجع: .....

*Thèse présentée en vue de l'obtention du Diplôme de*

**Doctorat LMD en**

**Chimie Industrielle**

**Option: Génie des Procédés et Environnement**

**ETUDE EXPERIMENTALE ET  
MODELISATION DES SYSTEMES (EAU +  
ACIDE CARBOXYLIQUE + SOLVANTS)**

Présentée par :

**TIMEDJEGHDINE Mebarka**

Soutenue publiquement le 15 /12 / 2016

**Devant le jury composé de :**

Mr. DEBABECHE Mahmoud	Pr	Président	Univ. BISKRA
Mr. HASSEINE Abdelmalek	Pr	Directeur de thèse	Univ. BISKRA
Mr. KORICHI Mourad	Pr	Examineur	Univ. OUARGLA
Mr. MADANI Hakim	MCA	Examineur	Univ. BATNA
Mr. MERZOUGUI Abdelkrim	MCA	Examineur	Univ. BISKRA
Mr. NEDJAR Zohir	MCA	Examineur	Univ. BISKRA

*A mon père et ma mère*

*A mes sœurs et mes frères*

*A toute ma famille*

## *Remerciements*

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à remercier profondément et chaleureusement la personne qui a accepté de me confier ce sujet Monsieur HASSEINE Abdelmalek professeur à l'Université de Biskra. Aussi, pour la qualité d'encadrement et pour sa disponibilité. Son soutien, l'étendue de ses connaissances scientifiques, ainsi que sa capacité à trouver des solutions aux problèmes ont permis l'aboutissement de ce travail. Je le remercie également pour les remarques très pertinentes qui ont découlé de la relecture très attentive de ce manuscrit.

Je suis très honorée que Messieurs KORICHI Mourad professeur à l'Université de Ouargla, MADANI Hakim Maître de conférence à l'Université de Batna, MERZOUGUI Abdelkrim et NEDJAR Zohir Maîtres de conférence à l'université de Biskra d'avoir accepté d'être membres de jury.

Ma gratitude va de même à Monsieur DEBABECHE Mahmoud professeur à l'Université de Biskra en acceptant de présider ce jury de thèse.

Je ne saurais oublier Monsieur LAIADI Djemoui pour son accueil et son aide inestimable qu'il m'a réservé. Sans oublier mon collègue BACHA Oussama pour son aide et son soutien.

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

# **TITRE : ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES SYSTEMES (EAU + ACIDE CARBOXYLIQUE + SOLVANTS)**

## **RESUME**

Les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes ternaires (eau + acide formique + solvant (acétate de butyle, acétate d'éthyle et l'alcool iso amylique)) et les systèmes quaternaires (eau + acide acétique + solvant mixte (dichlorométhane + méthyle isobutyle cétone)) ont été déterminées expérimentalement à 291,15 et 301.15 K respectivement et à 1 atm. L'indice de réfraction a été utilisé pour mesurer la concentration de tous les constituants dans chaque phase. Les données d'équilibres (conodales) ont été corrélées en utilisant le modèle de NRTL. En outre, les paramètres d'interaction binaires de ce modèle ont été obtenus grâce à deux techniques d'évolution: l'algorithme génétique (GA) et l'optimisation par essaim particulaire (PSO). De plus, la fiabilité des données d'équilibres a été vérifiée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. Enfin, les coefficients de distribution et les facteurs de séparation ont été déterminés pour évaluer la capacité des solvants pour extraire les acides carboxyliques à partir de l'eau.

**Mots-clés :** Équilibre liquide-liquide, Coefficient de distribution et facteur de séparation, Algorithme Génétique, Optimisation par Essaim Particulaire (PSO).

**TITLE: EXPERIMENTAL STUDY AND MODELING OF SYSTEMS  
(WATER + CARBOXYLIC ACID + SOLVENTS)**

**ABSTRACT**

Liquid-Liquid Equilibrium (LLE) data for the ternary systems {water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate and isoamyl alcohol)} and quaternary system {water + acetic acid + mixed solvent (dichloromethane + methyl isobutyl ketone)} have been determined experimentally at 291.15 and 301.15 K respectively and at 1 atm. Refractive index measurement was employed to determine the concentration of all species in each phase. The tie-line data were correlated using the NRTL model. Moreover, the binary interaction parameters of this model were obtained thanks to two evolutionary techniques: the Genetic Algorithm (GA) and the Particle Swarm Optimization (PSO). In addition, the reliability of the experimental tie-line data was checked by the Othmer–Tobias method as well as the Hand correlation. Finally, the distribution coefficients and separation factors have been measured in order to evaluate the ability of the solvents to extract carboxylic acid from water.

**Key words:** Liquid-Liquid Equilibrium (LLE), Distribution coefficient and separation factor, Genetic Algorithm (GA), Particle Swarm Optimization (PSO).

## ملخص

ان معطيات توازن سائل – سائل لمجموعة الأنظمة الثلاثية (ماء + حمض الفورميك + مذيب) (خلات البوتيل، خلالات الإيثيل وايزو الكحول الأميل)) ، و الأنظمة الرباعية (ماء + حمض الخل + ثنائي كلورو ميثان + ميثيل ايزو بيتيل كيتون) تم حسابها تجريبيا في 291.15 و 301.15 كلفن على الترتيب وتحت ضغط جوي. تم استخدام معامل الانكسار لقياس تركيز جميع المكونات في كل طور.

تم استعمال نموذج NRTL لاستنتاج عناصر التداخل لمجموعة الأنظمة الثلاثية و الرباعية باستعمال تقنيتين : تقنية الخوارزمية الجينية و تقنية تحسين سرب الجسيمات (PSO). وبالإضافة إلى ذلك، تم التحقق من دقة النتائج التجريبية بتطبيق طريقة أوتمار- توبياس و طريقة هاند. وأخيرا، تم تحديد معاملات التوزيع و عوامل الانفصال لتقييم قدرة المذيبات لاستخراج الأحماض الكربوكسيلية من المياه.

**الكلمات المفتاحية :** توازن سائل – سائل، معامل التوزيع و عامل الانفصال ، الخوارزمية الجينية ، تحسين سرب الجسيمات (PSO).

# SOMMAIRE

RESUMES.....	I
ABSTRACT.....	II
ملخص.....	III
SOMMAIRE.....	IV
NOMENCLATURE.....	IX
LISTE DES FIGURES.....	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
INTRODUCTION GENERALE.....	1

## CHAPITRE I

### ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. GENERALITE SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES.....	4
I.1.1. Définition et nomenclature.....	4
I.1.2. Caractères physiques des acides carboxyliques.....	5
I.1.3. Réactivité des acides carboxyliques.....	6
I.1.3.1. Propriétés acido-basiques.....	6
I.1.3.2. Décarboxylation.....	7
I.1.4. synthèse des acides carboxyliques.....	7
I.1.5. Les acides carboxyliques utilisés dans ce travail.....	9
I.1.5.1. Acide formique.....	9
I.1.5.1.1. Description et utilisation.....	9
I.1.5.1.2. Production.....	9
I.1.5.1.3. Propriétés physico-chimique.....	11
I.1.5.2. Acide acétique.....	12
I.1.5.2.1. Description et utilisation.....	12
I.1.5.2.2. Production.....	13
I.1.5.2.3. Propriétés physico-chimique.....	13
I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES.....	14
I.3. CONCLUSION.....	

## CHAPITRE II

## EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

II.1. INTRODUCTION.....	22
II.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE.....	22
II.3.LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE .....	24
II.3.1. Coefficient de distribution.....	24
II.3.2. Sélectivité.....	25
II.3.3. Facteur de séparation.....	26
II.4. CLASSIFICATION DES SOLVANTS.....	26
II.5. CRITERE DE CHOIX DE SOLVANT .....	27
II.5.1. Efficacité de solvant.....	27
II.5.2. Régénération du solvant.....	27
II.5.3. Propriétés physico-chimique.....	28
II.5.4. Propriétés environnementales.....	28
II.5.5. Propriétés économiques.....	28
II.6. APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE .....	29
II.7.AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'EXTRACTION LIQUIDE- LIQUIDE.....	30
II.7.1. Avantages.....	30
II.7.2.Inconvénients et solutions.....	31
II.8.DIAGRAMMES DE PHASE TERNAIRE ET PSEUDO-TERNAIRE .....	32
II.8.1. Règle des phases.....	32
II.8.2. Diagramme ternaire.....	32
II.8.3. Diagramme pseudo-ternaire.....	34
II.8.4. Type de diagrammes.....	35

## CHAPITRE III

### ETUDE LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

III.1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES SUR LES ÉQUILIBRES LIQUIDE- LIQUIDE .....	39
III.1.1. Potentiel chimique et l'enthalpie libre.....	39
III.1.2. Condition d'équilibre liquide-liquide.....	40



III.1.3. Activité chimique et coefficient d'activité.....	41
III.2. LES MODELES DE COEFFICIENT D'ACTIVITE .....	42
III.2.1. Modèle NRTL.....	42
III.2.2. Modèle UNIQUAC .....	43
III.2.3. Modèle UNIFAC .....	45
III.3. MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE .....	46
III.3.1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL.....	46
III.3.2. Optimisation des paramètres d'interaction du modèle NRTL.....	47
III.3.2.1. Méthode d'algorithme génétique.....	47
III.3.2.1.1. Description des Algorithmes Génétiques.....	48
a) Le codage des données.....	48
b) Génération de la population initiale.....	49
c) Fonction d'adaptation (Fitness).....	49
d) Sélection.....	50
e) Recombinaison.....	50
f) Critère d'arrêt .....	52
III.3.2.2. Méthode d'Optimisation par Essaim Particulaire.....	52
III.3.2.2.1. Principe général.....	52
III.3.2.2.2. Formalisation.....	54

## **CHAPITRE IV**

### **ETUDE EXPERIMENTALES**

IV.1. PRODUITS UTILISES .....	57
IV.1.1. Les solvants utilisés.....	57
IV.1.2. Les acides carboxyliques utilisés.....	61
IV.2. APPAREILLAGES .....	62
IV.3. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE.....	62
IV.3.1. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires.....	62
IV.3.1.1. Courbe d'étalonnage .....	62
IV.3.1.2. Détermination de la courbe binodale .....	62
IV.3.1.3. Détermination des droites d'équilibres .....	63
IV.3.2. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaire.....	64
IV.3.2.1. Courbe d'étalonnage .....	64

IV.3.2.2. Détermination de la courbe binodale.....	64
IV.3.2.3. Détermination des droites d'équilibres.....	64
<b>CHAPITRE V</b>	
<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
V.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	66
V.1.1. Systèmes ternaires.....	66
V.1.1.1. Système eau + acide formique + acétate de butyle .....	66
V.1.1.2. Système eau + acide formique + acétate d'éthyle .....	68
V.1.1.3. Système eau + acide formique + alcool iso amylique.....	70
V.1.1.4. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide.....	73
V.1.1.4.1. Coefficient de distribution.....	73
V.1.1.4.2. Facteur de séparation.....	73
V.1.1.5. Fiabilité des données d'équilibres.....	75
V.1.2. Systèmes quaternaires.....	77
V.1.2.1. Système eau + acide acétique + (0% DCM + 100% MIBK).....	77
V.1.2.2. Système eau + acide acétique + (25% DCM + 75% MIBK).....	79
V.1.2.3. Système eau + acide acétique + (50% DCM + 50% MIBK).....	81
V.1.2.4. Système eau + acide acétique + (75% DCM + 25% MIBK).....	83
V.1.2.5. Système eau + acide acétique + (100% DCM + 0% MIBK).....	85
V.1.2.6. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide.....	87
V.1.2.6.1. Coefficient de distribution.....	87
V.1.2.4.2. Facteur de séparation.....	88
V.1.2.7. Fiabilité des données d'équilibres.....	90
V.2. RESULTATS THEORIQUES.....	92
V.2.1. Paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les systèmes ternaires.....	92
V.2.1.1. Application de l'algorithme génétique.....	93
V.2.1.2. Application de PSO.....	94
V.2.2. Paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les systèmes quaternaires	95
V.2.2.1. Application de l'algorithme génétique (GA) .....	95
CONCLUSION GENERALE.....	99
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	102
ANNEXE.....	111



**NOMENCLATURE****Lettres latines**

A	NRTL paramètre d'interaction binaire
$a_1, b_1$	Constantes de l'équation d'Othmer–Tobias
$a_2, b_2$	Constantes de l'équation de Hand
$d_1$	Coefficient de distribution de l'eau
$d_2$	Coefficient de distribution de l'acide carboxylique
$f$	Fonction objectif
I,J	Composants
$n_D$	Indice de réfraction
$R^2$	Coefficient de régression
S	Facteur de séparation
T	Température
x	Fraction massique
X	Fraction molaire

**Abréviations**

cal	calcul
Exp	Expérimentale
GA	Genetic algorithm
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium
NRTL	Non Random Two Liquids
PSO	Particle Swarm Optimization
rmsd	Root Mean Square Deviation
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient

## **LISTE DES FIGURES**

---

### **CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>Figure I-1</b>	Groupe fonctionnel acide carboxylique	<b>4</b>
<b>Figure I-2</b>	Formule topologique et représentation 3D de l'acide acétique	<b>12</b>

### **CHAPITRE II : EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

<b>Figure II-1</b>	Présentation d'une extraction liquide-liquide	<b>23</b>
<b>Figure II-2</b>	Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide	<b>24</b>
<b>Figure II-3</b>	Courbes de partage ou de distribution	<b>25</b>
<b>Figure II-4</b>	Diagramme triangulaire	<b>33</b>
<b>Figure II-5</b>	Détermination de la composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires	<b>34</b>
<b>Figure II-6</b>	Diagramme ternaire de type I	<b>35</b>
<b>Figure II-7</b>	Diagramme ternaire de type II	<b>36</b>
<b>Figure II-8</b>	Diagramme ternaire de type 0	<b>37</b>

### **CHAPITRE III : ETUDE LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE**

<b>Figure III-1</b>	Organigramme d'un algorithme génétique simple	<b>48</b>
<b>Figure III-2</b>	(a) Croisement multipoints ( $p=2$ ), (b) Croisement uniforme.	<b>51</b>
<b>Figure III-3</b>	Mutation dans le cas d'un codage binaire	<b>52</b>
<b>Figure III-4</b>	Déplacement d'une particule	<b>53</b>
<b>Figure III-5</b>	Algorithme d'optimisation par essaim particulaire	<b>55</b>

## CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

<b>Figure IV-1</b>	Structure de l'acétate de butyle	<b>57</b>
<b>Figure IV-2</b>	Structure moléculaire de l'acétate d'éthyle	<b>58</b>
<b>Figure IV-3</b>	Structure moléculaire de dichlorométhane	<b>59</b>

## CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Figure V-1</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)}, -■- eau, -○- acétate de butyle	<b>67</b>
<b>Figure V-2</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)} à T= 291.15 K	<b>68</b>
<b>Figure V-3</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)}, -■- eau, -○- acétate d'éthyle	<b>69</b>
<b>Figure V-4</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)} à T= 291.15 K	<b>70</b>
<b>Figure V-5</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)}, -■- eau , -○- alcool isoamylique	<b>71</b>
<b>Figure V-6</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)} à T= 291.15 K	<b>72</b>
<b>Figure V-7</b>	Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique de l'acide formique (AF) dans la phase aqueuse	<b>73</b>
<b>Figure V-8</b>	Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de l'acide formique (FA) dans la phase aqueuse	<b>74</b>
<b>Figure V-9</b>	Corrélation d'Othmer-Tobias	<b>76</b>
<b>Figure V-10</b>	Corrélation de Hand	<b>77</b>
<b>Figure V-11</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte	<b>78</b>
<b>Figure V-12</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>79</b>
<b>Figure V-13</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte	<b>80</b>
<b>Figure V-14</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide	<b>81</b>

	acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	
<b>Figure V-15</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte	<b>82</b>
<b>Figure V-16</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>83</b>
<b>Figure V-17</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte	<b>84</b>
<b>Figure V-18</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>85</b>
<b>Figure V-19</b>	Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte	<b>86</b>
<b>Figure V-20</b>	Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>87</b>
<b>Figure V-21</b>	Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique de l'acide acétique dans la phase aqueuse	<b>88</b>
<b>Figure V-22</b>	Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de l'acide acétique dans la phase aqueuse	<b>89</b>
<b>Figure V-23</b>	Corrélation d'Othmer-Tobias	<b>91</b>
<b>Figure V-24</b>	Corrélation de Hand	<b>92</b>

---

# LISTE DES TABLEAUX

---

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Tableau I-1</b>	Propriétés physico-chimique de l'acide formique	<b>11</b>
<b>Tableau I-2</b>	Propriétés physico-chimique de l'acide acétique	<b>14</b>

## CHAPITRE IV : ETUDE EXPERIMENTALE

<b>Tableau IV-1</b>	Propriétés physico-chimiques de l'acétate de butyle	<b>57</b>
<b>Tableau IV-2</b>	Propriétés physico-chimique de l'acétate d'éthyle	<b>58</b>
<b>Tableau IV-3</b>	Propriétés physico-chimique de l'alcool isoamylique	<b>59</b>
<b>Tableau IV-4</b>	Propriétés physico-chimique de dichlorométhane	<b>60</b>
<b>Tableau IV-5</b>	Propriétés physico-chimique de MIBK	<b>61</b>
<b>Tableau IV-6</b>	Puretés des acides carboxyliques utilisés	<b>61</b>

## CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Tableau V-1</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)} à T= 291.15 K	<b>67</b>
<b>Tableau V-2</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)} à T= 291.15 K	<b>68</b>
<b>Tableau V-3</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)} à T= 291.15 K	<b>69</b>
<b>Tableau V-4</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)} à T= 291.15 K	<b>70</b>
<b>Tableau V-5</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)} à T= 291.15 K	<b>71</b>
<b>Tableau V-6</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres du système ternaire	<b>72</b>

---



	{eau (1) +acide formique (2)+ alcool isoamylique (3)} à T= 291.15 K	
<b>Tableau V-7</b>	Coefficient de distribution de l'eau d <sub>1</sub> et de l'acide formique d <sub>2</sub> et facteur de séparation S du système {eau (1) + acide formique (2) + solvant(3)} à T= 291.15 K	<b>74</b>
<b>Tableau V-8</b>	Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes ternaire {eau (1) + acide formique (AF) (2) + solvants (3)} à T= 291.15K	<b>76</b>
<b>Tableau V-9</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>78</b>
<b>Tableau V-10</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>79</b>
<b>Tableau V-11</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>80</b>
<b>Tableau V-12</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>81</b>
<b>Tableau V-13</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>82</b>
<b>Tableau V-14</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>83</b>
<b>Tableau V-15</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>84</b>
<b>Tableau V-16</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>85</b>
<b>Tableau V-17</b>	Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {eau (1)	<b>86</b>

	+acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	
<b>Tableau V-18</b>	Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>87</b>
<b>Tableau V-19</b>	Coefficient de distribution de l'eau $d_1$ et de l'acide formique $d_2$ et facteur de séparation $S$ du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>89</b>
<b>Tableau V-20</b>	Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour {eau (1) + acide acétique (2) + solvant mixte (DCM+MIBK) (3)} à T= 301.15 K	<b>91</b>
<b>Tableau V-21</b>	Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle NRTL pour le système {eau (1) + acide formique (2) + solvant(3)} à T= 291.15 K.	<b>93</b>
<b>Tableau V-22</b>	Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes ternaires {eau (1) + acide formique (2) + solvants (3)} à T=291.15 K	<b>94</b>
<b>Tableau V-23</b>	Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes ternaires {eau (1) + acide formique (2) + solvants (3)} à T=291.15 K	<b>95</b>
<b>Tableau V-24</b>	Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle NRTL pour le système {eau (1) + acide acétique (2) + solvant mixte (DCM+MIBK) (3)} à T= 301.15 K.	<b>96</b>
<b>Tableau V-25</b>	Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + solvant mixte (DCM+MIBK) (3)} à T=301.15 K	<b>97</b>

---

# Introduction générale

---

## **INTRODUCTION GENERALE**

---

Les données d'équilibre liquide-liquide d'un mélange complexe (multiconstituants) sont cruciales pour le design de plusieurs procédés chimiques tels que les opérations d'extraction. En effet, la connaissance d'équilibre de phases est un élément essentiel pour la faisabilité et l'optimisation de n'importe quelle séparation chimique. L'étude d'un équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires était un sujet très important dans les dernières années.

Les acides carboxyliques sont très largement utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutiques, alimentaires et biotechnologiques. La plupart des acides carboxyliques sont produits essentiellement par des procédés de synthèse chimique ou de fermentation. La récupération de ces acides à partir des solutions aqueuses est généralement une question importante pour l'industrie, car elle influe directement sur le coût de production. Ainsi que l'existence des acides carboxyliques dans les eaux usées industrielles est un problème important de l'environnement. Plusieurs méthodes de séparation ont été employées pour récupérer les acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses et l'extraction liquide-liquide est l'un de ceux-ci.

L'extraction par solvant est un procédé efficace pour la récupération des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses. La séparation de ces acides est non seulement une opération rentable, mais aussi une mesure importante pour la protection de notre environnement.

Le choix du solvant d'extraction est l'un des facteurs les plus importants. En effet, un bon solvant aura des caractéristiques d'équilibre qui favorisent l'extraction des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses.

L'objectif de ce travail consiste d'une part à l'étude des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + solvant) et quaternaires (eau + acide acétique + solvant mixte (DCM+MIBK)) dans le but de comparer l'efficacité des solvants utilisés. Et d'autre part à la détermination des paramètres d'interaction du modèle thermodynamique NRTL à l'aide de deux techniques d'évolution : algorithme génétique et PSO.

Ce travail de thèse comporte cinq chapitres :

- ❖ Le premier est une étude bibliographique sur les acides carboxyliques, leur importance et leur synthèse. Il présente un rappel succinct sur les deux monoacides utilisés dans ce travail, les propriétés physico-chimique et les domaines d'utilisation de chacun de ces acides.
- ❖ Le deuxième chapitre est consacré à la description générale de phénomène de l'extraction liquide-liquide, ainsi que les paramètres caractérisant l'efficacité de l'extraction (coefficient de distribution, facteur de séparation et la sélectivité) et le choix de solvant. Comme nous citons une présentation des diagrammes de phase ternaires et pseudo-ternaires et leurs représentations graphiques.
- ❖ Nous présentons dans le troisième chapitre un rappel thermodynamique sur les équilibres liquide-liquide et les modèles thermodynamique les plus utilisé.
- ❖ Dans le quatrième chapitre, nous présentons les principaux produits chimiques utilisés et leurs propriétés physico-chimiques, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour la détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires et quaternaires.
- ❖ Le dernier chapitre regroupe les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Nous terminons la thèse par une conclusion résumant les principaux résultats obtenus suivie par une liste des références bibliographiques utilisées.

# CHAPITRE I

---

## Etude bibliographique

---

## Chapitre I

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

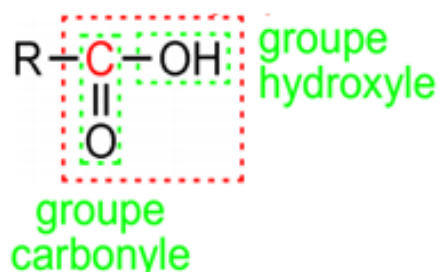
Les acides carboxyliques sont des composés organiques qui présentent une fonction carboxyle, -COOH, et qui sont en général des acides faibles. On les trouve de manière abondante dans la nature, sous la forme d'acide gras (lipide) et ils sont très importants en chimie industrielle.

Nous allons étudier dans ce chapitre une présentation générale sur les acides carboxyliques.

### I.1. GENERALITE SUR LES ACIDES CARBOXYLIQUES

#### I.1.1. Définition et nomenclature

Le groupe fonctionnel acide carboxylique est constitué d'un groupe carbonyle et d'un groupe hydroxyle porté par le premier atome de carbone d'une chaîne (carbone fonctionnel):



**Figure I-1** : Groupe fonctionnel acide carboxylique.

$R$  est un groupe résiduel, c'est soit une chaîne commençant par un atome de carbone,  $C$ , soit un atome d'hydrogène  $H$ .

Le groupe carboxylique  $-COOH$  est relié à un groupe alkyle  $C_nH_{2n+1}$  linéaire ou ramifié qu'on notera  $R$  :  $R-COOH$ .

Le nom d'un acide carboxylique en série acyclique est obtenu en faisant suivre le nom de l'hydrocarbure correspondant ( $CH_3$  à la place de  $COOH$ ) de la terminaison **oïque** (**dioïque**

pour un diacide), et en le faisant précéder du mot acide. Le carbone du groupe COOH porte toujours l<sup>e</sup> numéro 1 et on omet donc l'indice de position [1].

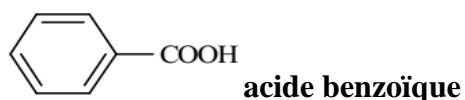
**Exemple :**

$\text{CH}_3 - \text{COOH}$                       acide éthanoïque

$\text{HOOC} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$                       acide butanedioïque (indices inutiles)

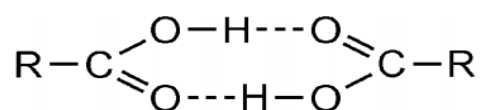
En série cyclique, les acides dont la fonction est directement liée à un cycle sont nommés en faisant suivre le mot acide du nom de l'hydrocarbure auquel on ajoute le suffixe carboxylique.

**Exemple :**



### I.1.2. Caractères physiques des acides carboxyliques

Les acides carboxylique linéaires sont des liquides, ou des solides dont le point de fusion ne dépasse pas 100 °C (l'acide stéarique  $\text{C}_{17}\text{H}_{35} - \text{COOH}$ , dont sont faites les bougies « stéariques » fond à 70 °C). Les acides ont les points d'ébullition les plus élevés parmi les composés possédant une fonction simple sur une chaîne donnée. Ils sont supérieures à ceux des alcools car les acides sont associés par une liaison hydrogène plus fortement encore que les alcools. Ils se trouvent en grande partie sous la forme d'un dimère cyclique.



Leur solubilité dans l'eau est totale jusqu'en  $\text{C}_4$ , elle diminue et devient nulle à partir de  $\text{C}_9$ .

La faible solubilité des acides carboxyliques dans l'eau s'explique par la possibilité pour deux molécules de se lier, les centres polaires ne sont donc plus disponibles pour établir un pont hydrogène avec une molécule d'eau [1].

Ceci est d'autant plus vrai que la chaîne carbonée "hydrophobe" est plus grande.



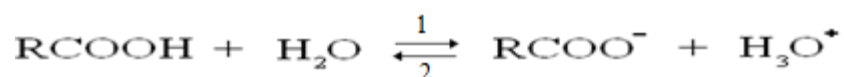
### I.1.3. Réactivité des acides carboxyliques

Le groupement fonctionnel des acides carboxyliques réunit le groupe OH, caractéristique des alcools, et le groupe C=O, caractéristique des aldéhydes et des cétones. Mais la réactivité des acides n'est pas la somme de celle des alcools et de celle des cétones. Les deux groupes OH et C=O ne sont pas indépendants dans le groupe COOH, et le comportement de chacun est fortement modifié par le voisinage de l'autre. Ils sont en effet engagés « solidairement » dans une structure mésomère, ou résonante, dans laquelle ils perdent leur « individualité » [1].

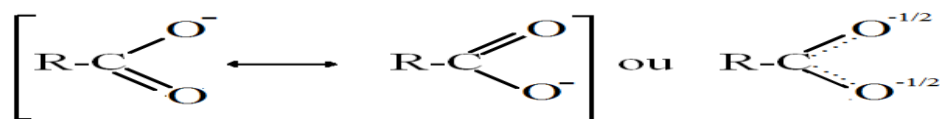
#### I.1.3.1. Propriétés acido-basiques

##### a. Acidité

Le caractère dominant des acides carboxyliques est leur acidité. S'ils sont solubles dans l'eau, il s'établit dans leurs solutions un équilibre de dissociation:



dont la constante d'équilibre (constante d'acidité  $K_a$ ) vaut  $10^{-4}$  à  $10^{-5}$  ( $\text{p}K_a = 4$  à  $5$ ). Ce sont des acides faibles dans l'eau. (les acides forts sont totalement dissociés dans l'eau: HCl,  $\text{HNO}_3$ ,...). Mais c'est une acidité importante pour des composés organiques. Elle est principalement due à l'effet favorable exercé sur la réaction dans le sens **1** par la stabilité de l'ion  $\text{R-COO}^-$ , siège d'une délocalisation électronique (résonance):



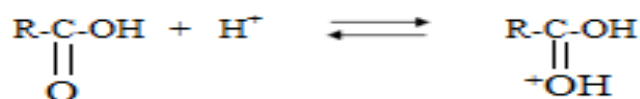
L'acide  $\text{R-COOH}$  est également le siège d'une résonance, mais elle provoque une « séparation de charge » créant un pôle positif sur l'oxygène de l'hydroxyle et un pôle négatif sur celui du carbonyle. La délocalisation électronique dans l'ion carboxylate  $\text{R-COO}^-$  provoque une division de sa charge  $-1$  entre les deux oxygènes qui, par raison de symétrie, portent chacun une charge  $-1/2$  (Les deux formes limites qui le décrivent ont le même poids). Cette dispersion de la charge a un effet stabilisant important, et l'anion est plus stabilisé que la

molécule. D'autre part, l'absence d'un site fortement chargé négativement diminue l'affinité de cet anion pour l'ion  $H^+$ , et défavorise la réaction dans le sens 2.

### b. Basicité

Les acides carboxyliques peuvent avoir un comportement basique, en fixant un proton  $H^+$ , mais cette basicité est très faible et ne se manifeste qu'en présence d'acides très forts.

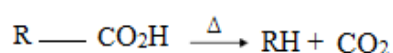
Les deux atomes d'oxygène du groupe COOH possèdent des doublets libres, et ils constituent donc deux sites aptes à être protonés. Mais la protonation se réalise préférentiellement sur celui du groupe carbonyle (maintien des possibilités de délocalisation):



Ceci explique que, dans un acide carboxylique, les liaisons H ne s'établissent pas entre les groupes OH (comme dans les alcools), mais entre le groupe OH d'une molécule et le groupe C=O d'une autre (maintien de la délocalisation).

### I.1.3.2. Décarboxylation

A température plus ou moins élevée, les acides carboxyliques peuvent se « décarboxyler », c'est-à-dire perdre leur groupe carboxyle  $-CO_2-$  sous la forme d'une molécule de dioxyde de carbone. Il se forme un hydrocarbure, selon le schéma [1]:



Les acides simples ne se décarboxyilent qu'à température très élevée (700 °C pour l'acide acétique). Mais ceux qui possèdent en position un second groupe carbonyle (-cétoacides, acide malonique) se décarboxyilent beaucoup plus facilement, parfois même à la température ordinaire.

### I.1.4. synthèse des acides carboxyliques

#### a) Oxydation des aldéhydes

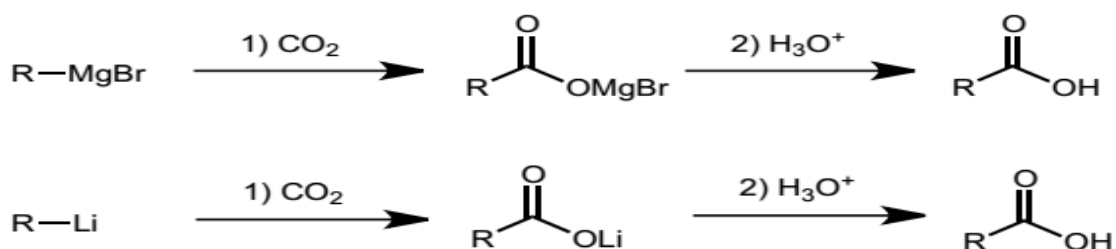
Les aldéhydes s'oxydent en donnant un acide, sans modification de la chaîne carbonée :



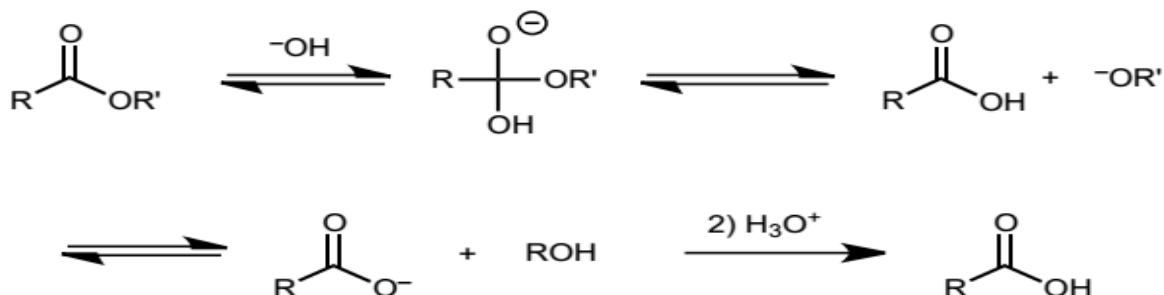
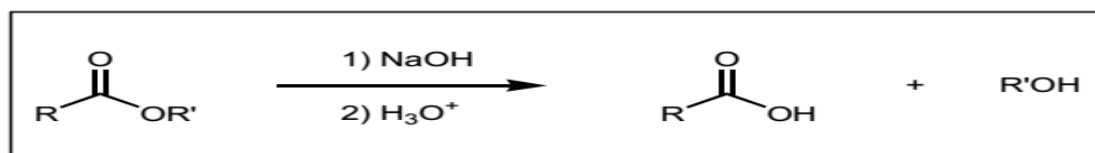
Cette oxydation est très facile, non seulement en présence des oxydants classiques comme le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  ou le bichromate de potassium  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , mais aussi au contact du dioxygène de l'air et avec des réactifs particuliers tels que la « liqueur de Fehling » ou le « nitrate d'argent ammoniacal » [1].

### b) Carboxylation d'un réactif organométallique

La réaction du dioxyde de carbone avec un réactif organométallique (i.e. réactif de Grignard ou organolithien) donne des acides carboxyliques :



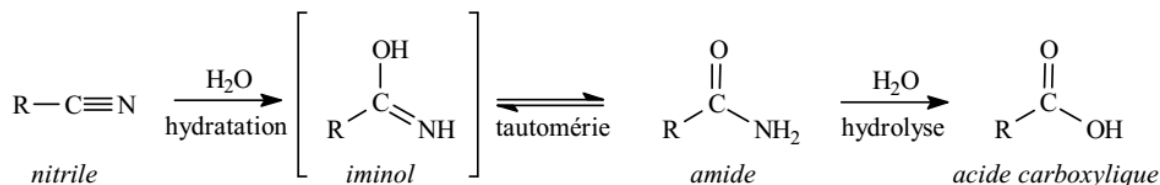
### c) Hydrolyse d'ester



### d) Hydrolyse de nitrile

Le cas des nitriles est particulier : il y a, avant l'hydrolyse proprement dite, *hydratation* de la triple liaison  $\text{C} \equiv \text{N}$  (addition d'une molécule d'eau) pour former l'amide,

via son énol non isolé, l'*iminol*, ou une espèce déprotonée de celui-ci. Il est possible – mais délicat – d'arrêter la réaction au stade de l'amide, mais très souvent l'hydrolyse se poursuit pour conduire, selon le milieu, à l'acide carboxylique ou à l'ion carboxylate. Le schéma de la transformation est le suivant :



## I.1.5. Les acides carboxyliques utilisés dans ce travail

### I.1.5.1. Acide formique

#### I.1.5.1.1. Description et utilisation

Acide formique encore appelé acide méthanoïque est un composé chimique de formule HCOOH. Il est le plus simple des acides carboxyliques.

Dans la nature, l'acide formique se trouve dans le dard et les piqûres de plusieurs insectes de l'ordre des hyménoptères, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes de la famille des urticacées [2].

Il est utilisé dans les industries textiles et de cuir, en galvanoplastie et pour la formulation d'insecticides, laques, solvants et produits ménagers en substitut des acides minéraux (anticalcaire).

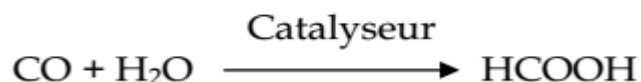
- A l'état dilué, il est employé en alimentation humaine (additif alimentaire E236).
- Il est principalement utilisé comme agent de conservation et antibactérien en alimentation du bétail.
- Il sert aussi pour la production du caoutchouc naturel coagulé utilisé pour la fabrication des pneus [3,4].

#### I.1.5.1.2. Production

Des quantités significatives d'acide formique sont générées comme sous produits d'autres industries chimiques, spécialement lors de la production de l'acide acétique.

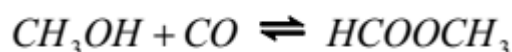
Cependant cette production est insuffisante pour répondre à la demande actuelle pour cet acide d'où l'existence d'autres voies de fabrication, parmi lesquelles :

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



Condensation du monoxyde de carbone avec de l'eau.

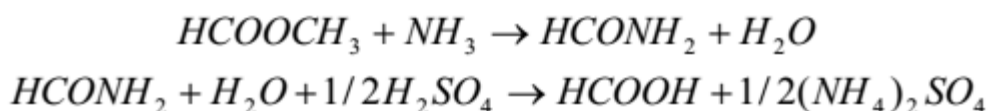
Par condensation du méthanol et du monoxyde de carbone où ils réagissent en présence d'une base forte, pour produire un dérivé d'acide formique : le formate de méthyle :



Dans l'industrie, cette réaction est réalisée à haute pression, les conditions opératoire de cette réaction sont une température de 80°C, une pression de 40 atm, avec du méthyle-oxyde de sodium comme catalyseur. L'hydrolyse du formate de méthyle produit ensuite l'acide formique selon :



Cependant, l'hydrolyse directe du formate de méthyle requiert des quantités importantes en eau. Quelques producteurs évitent ce problème par une méthode indirecte en faisant réagir le formate de méthyle avec l'ammoniac pour produire le formamide et par la suite hydrolyse ce dernier en présence d'acide sulfurique pour former l'acide formique selon les deux réactions suivantes :



Ce procédé est développé par BASF (premier producteur mondiale en acide formique). Durant ces dernières décennies, les techniques biologiques sont de plus en plus utilisées, ces techniques sont devenues incontournables en matière de production de substances organiques et notamment des acides carboxyliques. En effet, l'utilisation de micro-organismes du genre

entérobactéries (*Shigella*), présentent une excellente capacité de production de l'acide formique par voie anaérobie, avec cependant une étape de purification coûteuse [5].

### I.1.5.1.3. Propriétés physico-chimique

L'acide formique est un acide faible qui se présente sous forme d'un liquide incolore. Il possède des propriétés particulières comme sa grande capacité de réduction de certains métaux, sa très forte odeur... Il est surtout extrêmement corrosif et donc très dangereux lorsque on en manipule une grande quantité à forte concentration, les vapeurs concentrées sont elles même très corrosives et peuvent gravement endommager le système respiratoire.

Il est soluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques polaires. D'autres propriétés physico-chimiques de l'acide formique sont résumées dans le tableau suivant [6]:

**Tableau I-1** : Propriétés physico-chimique de l'acide formique [5,6].

Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>HCOOH</b>
Masse molaire (g/mol)	<b>46,03</b>
Point d'ébullition	<b>100.7 °C</b>
Point de fusion	<b>8.4 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>1.22</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1.3714</b>
Viscosité (mPa.s ou cP)	<b>1,784</b>

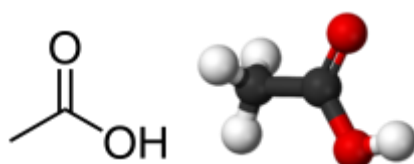
De plus, en fonction de certaines conditions de températures, il se décompose en plusieurs éléments : aux environ de 150 °C, il se décompose en eau (H<sub>2</sub>O) et en oxyde de carbone (CO). A températures plus élevées, il se décompose en dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et en hydrogène (H).

### I.1.5.2. Acide acétique

#### I.1.5.2.1. Description et utilisation

Acide acétique ou acide éthanoïque est un acide organique, de formule chimique CH<sub>3</sub>COOH qui entre naturellement (pour environ 10%) dans la composition du vinaigre ainsi

que dans celle de multiples produits antiseptiques. On le trouve à l'état libre dans la sueur et le sang. Il est présent également à l'état libre dans la sève des plantes et sous forme d'esters dans les fruits et dans les huiles essentielles. Il est aussi présent dans l'environnement. De nombreux végétaux en contiennent et peuvent ainsi en dégager sous forme d'émission volatile. La dégradation thermique du bois en produit. On le trouve dans plusieurs aliments comme ingrédient ajouté ou comme constituant naturel. L'activité humaine peut être aussi source d'émission d'acide acétique dans l'atmosphère, dont entre autres, les gaz d'échappement des véhicules et la combustion de végétaux, de plastiques ou d'autres déchets [7].



**Figure I-2 :** Formule topologique et représentation 3D de l'acide acétique.

Utilisation de l'acide acétique :

- L'acide acétique est une matière première pour la fabrication de plusieurs produits dont : des solvants tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate d'isopropyle, ou l'acétate de butyle des matières plastiques tels que l'acétate de cellulose et les rayonnés des matières premières pour la fabrication de polymères dont l'acétate de vinyle, pour la fabrication d'émulsion de latex et de l'acide téréphtalique, pour la production de résine de téréphtalate de polyéthylène d'autres produits tels que l'anhydride acétique, l'acide chloroacétique et les acétates organiques et inorganiques des produits pharmaceutiques, tels que l'acide acétylsalicylique (aspirine), la caféine synthétique, certaines vitamines et hormones.
- À l'état pur ou sous forme de solutions à différentes concentrations, on l'utilise dans divers secteurs industriels, tels que : l'industrie textile, pour les opérations de teinture et d'impression la tannerie, dans les solutions de pré traitement des peaux (piclage) la photographie, dans les procédés de développement l'imprimerie, dans les solutions de fixation et les solutions de nettoyage l'électronique, comme solution de nettoyage lors de la fabrication de semi-conducteurs l'industrie alimentaire, comme ingrédient et agent de conservation des aliments dans les secteurs médical et vétérinaire, comme

solution bactéricide ou bactériostatique la parfumerie, comme ingrédient ou matière première [8].

#### **I.1.5.2.2. Production**

Pendant de nombreuses années, la fabrication industrielle de l'acide acétique était fondée sur l'oxydation de l'acétaldéhyde à l'air ou à l'oxygène en présence de catalyseur (acétate de cobalt ou de manganèse). Autrefois préparé par hydratation de l'acétylène, l'acétaldéhyde est aujourd'hui fabriqué par oxydation de l'éthylène par l'oxygène en présence du couple  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ .

D'autres procédés d'obtention de l'acide acétique se sont développés sur la base d'une dégradation oxydante d'hydrocarbures en  $\text{C}_4$  (butanes, butènes) ou de coupes d'essence légère (de  $\text{C}_4$  à  $\text{C}_8$ ) dans des conditions convenables de température et de pression ( $180\text{-}200^\circ\text{C}$ , 20-80 bars). Ces procédés conduisent à des mélanges complexes, nécessitant des séparations par distillation fractionnée, dans lesquels l'acide acétique, produit majeur, est accompagné d'autres acides carboxyliques (formique, propionique, succinique) et de produits d'oxydation divers (cétones, aldéhydes, alcools, esters).

Le procédé usuel de fabrication de l'acide acétique est fondé sur la carbonylation du méthanol en catalyse homogène. Initialement réalisé sur catalyseur à base d'iodure de cobalt ( $\text{CoI}_2$ ) dans des conditions sévères  $-250^\circ\text{C}$ , 600 bars (procédé B.A.S.F.) –, il est développé sur catalyseur à base de rhodium activé à l'iode : les conditions sont plus douces ( $150^\circ\text{C}$ , quelques bars), la sélectivité élevée (99 p. 100), et les unités de production ont une capacité importante – 150 000 tonnes par an (procédé Monsanto-Rhône-Poulenc) [9].

#### **I.1.5.2.3. Propriétés physico-chimique**

L'acide acétique est un liquide conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique, dont l'odeur piquante rappelle celle du vinaigre. À la différence de l'acide à l'état pur, il cristallise très facilement lorsqu'il est refroidi. Ses cristaux ressemblent à ceux de la glace, d'où le nom d'acide acétique glacial encore couramment employé aujourd'hui et que lui donna Löwitz. La nomenclature internationale recommande l'usage du substantif éthanoïque.

Le tableau suivant regroupe les propriétés chimiques et physiques de l'acide acétique:

**Tableau I-2** : Propriétés physico-chimique de l'acide acétique [5,6].



Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>CH<sub>3</sub>COOH</b>
Masse molaire (g/mol)	<b>60,05</b>
Point d'ébullition (°C)	<b>117,87</b>
Point de fusion (°C)	<b>16,635</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>1,0495</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1,36965</b>
Viscosité (mPa.s ou cP)	<b>11,83</b>

L'acide acétique est un solvant hydrophile (polaire), similaire à l'éthanol et l'eau. Avec un constant diélectrique moyen de 6,2, il peut dissoudre non seulement les composés polaires tels que les sels inorganiques et les sucres, mais aussi les composés non polaires tels que les huiles, ou des éléments comme le soufre et l'iode. Il se mélange facilement avec de nombreux autres solvants polaires ou non polaires tels que l'eau, le chloroforme ou l'hexane. Ces propriétés de solvant et la miscibilité de l'acide acétique font qu'il est largement utilisé dans l'industrie chimique.

## I.2. ELEMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

Divers travaux ont été réalisés concernant l'extraction liquide-liquide et la séparation des acides carboxyliques. Dans ce qui suit, nous présentons quelques-unes des recherches bibliographiques des plus anciennes aux plus récentes :

En 1983, F. Ruiz Bevia et al [10] ont réalisé une étude sur l'équilibre liquide-liquide d'un système quaternaire (eau + acétone + acide acétique + chloroforme). Ils ont utilisé ce système pour établir une méthode géométrique pour la prédiction des données d'équilibre quaternaire sur la base des données d'équilibre ternaires.

En 1985, T.Chakravarty et al [11] ont étudié deux systèmes ternaires (aniline + heptane + eau) et (glycol + alcool laurique + nitrométhane) à deux différentes températures. Les auteurs ont observé que les deux systèmes étudiés sont classés au type 3. Ils ont utilisé le modèle UNIQUAC et le modèle de Van Laar pour prédire les données d'équilibre liquide-liquide. Ainsi, ils ont constaté que les deux modèles donnent des bons résultats pour les systèmes étudiés.

En 1986, les résultats expérimentaux d'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (acétonitrile + éthanol + cyclohexane) et d'un système quaternaire (cyclohexane + éthanol + benzène + acétonitrile) ont été présentés à 298.15 K par Isamu Nagata [12]. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux qui sont corrélés par le modèle UNIQUAC.

Une étude d'extraction de l'acide acétique par le méthyle éthyle cétone a été réalisée par J.M. CORREA et al [13] en 1987. Une comparaison des données expérimentales pour les trois températures (298.15, 308.15 et 318.15 K) auxquelles ce travail a été effectué. Les auteurs ont trouvé que la région d'immiscibilité devienne un peu plus grande lorsque la température augmente.

En 1989, Pour le système ternaire (eau + méthyl éthyl cétone + toluène), la courbe binodale est déterminée à trois températures 263.15, 273.15 et 313.15 K, mais les données des droites d'équilibres sont déterminées seulement à 273.15 et 313.15 K. R.C. Ghildiyal et al [14] ont utilisé deux modèles thermodynamiques pour prédire l'équilibre liquide-liquide.

En 1990, l'élimination du 1-butanol, 2-butanol et 2-méthylpropane-2-ol d'une solution aqueuse par cyclohexane a fait l'objet d'une étude de D.Plackov [15]. Il a trouvé que le système ternaire (eau + 2-méthylpropane-2-ol + cyclohexane) est classé au type I, tandis que les autres systèmes appartiennent au type II. La validité des modèles NRTL, UNIQUAC, Hiranuma-Wilson et Brevia et aussi de la méthode de l'UNIFAC a été testée pour les systèmes étudiés. Il a également constaté que le modèle UNIFAC donne de meilleurs résultats que les autres modèles.

A.Tiryaki et al [16] en 1994, ont étudié l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acétone + 2-octanol), (eau + acétone + 1-pentanol) et (eau + acétone + isopentanol) à 298.15, 303.15 et 308.15 K, et le système ternaire (eau + acétone + 1-octanol) est présenté à une seule température 303.15 K. Les auteurs ont trouvé que tous les systèmes étudiés sont classés au type I selon Sorensen et Arlt (1980). Ils ont également montré que l'effet de la température sur la forme de la courbe binodale était faible dans la gamme 298.15-308.15 K.

En 1995, La courbe de solubilité et les droites d'équilibre du système quaternaire (eau + acide acétique+ 2-butanone+ cyclohexane) ont été présenté à 298.15 K et à la pression

atmosphérique par Vicente Gomis et al [17]. Les résultats obtenus pour ce système ont été comparés avec ceux qui sont corrélés par le modèle UNIQUAC.

L'étude de shaheen A. Al-muhtaseb et al [18] en 1996, porte sur l'extraction de l'acide acétique par le 2-pentanol dans le domaine de température (288.15 à 323.15 K). Dans cette étude, NRTL, UNIQUAC et UNIFAC sont utilisés pour corrélérer les données d'équilibre, et la valeur de rmsd pour les trois modèles est inférieure à 3%.

En 1998, A. Arce et al [19] ont étudié l'équilibre liquide-liquide d'un système quaternaire (eau + 1-octanol + éthanol + MTBE) à 298.15 K et à la pression atmosphérique. Les résultats expérimentaux de ce système ont été corrélés par les modèles NRTL ( $\alpha = 0.1$ ,  $\alpha = 0.2$ ,  $\alpha = 0.3$ ), UNIQUAC et TK-Wilson.

Les données expérimentales du système quaternaire (1-octanol + 2-méthoxy-2-méthylbutane + eau + méthanol) sont présentées à 298.15 K par A.Arce et al [20] en 1999. Les résultats expérimentaux ont été corrélés par trois modèles thermodynamiques qui sont : Wilson modifié, NRTL et UNIQUAC, ces résultats sont également comparé avec ceux qui sont corrélés par le modèle UNIFAC.

En 2000, L'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (eau + cyclohexane + acétate d'éthyle) et d'un système quaternaire (eau + cyclohexane + acétate d'éthyle + acide acétique) a été étudié à 298.15 K par K. Tammura et al [21]. Les données expérimentales de ces deux systèmes sont corrélées par le modèle UNIQUAC.

Letcher et Redhi [22] en 2001, ont étudié l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau+ acide acétique ou acide propanoïque ou acide butanoïque ou acide 2-méthylpropanoïque ou acide pentanoïque ou acide 3-méthylbutanoïque + benzonitrile) à  $T = 298.15$  K. Ils ont montré que la solubilité mutuelle relative de chacun des acides carboxyliques est plus élevée dans la phase organique que dans la phase aqueuse. La solubilité mutuelle des composants est augmentée lorsque la longueur de la chaîne carbonyle est diminuée. Ils ont conclu que le benzonitrile est un bon solvant pour la séparation des mélanges (eau et acide pentanoïque) ou (eau et acide 3-méthylbutanoïque).

En 2002, L'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (eau+ acide acétique+ acétate de butyle) a été étudié par E. İnce et Ş. İsmail Kőrbařbar [23] à trois températures (298.15, 303,15 et 308.15 K). Le modèle thermodynamique utilisé dans ce travail est

l'UNIFAC. Les auteurs ont montré que ce modèle n'a pas donné une bonne prédiction des données expérimentales.

En 2003, les données d'équilibre liquide-liquide pour le système (eau + éthanol + 2-éthyl-hexanol) ont été mesurées à différentes températures (298.2, 303.2, 308.2 et 313.2) K par H. Ghanadzadeh [24]. Les résultats expérimentaux de ce système ont été corrélés par le modèle UNIQUAC et la valeur de rmsd entre les données observées et calculées était de 1,70%. Un type I de diagramme de phases a été obtenu pour ce système ternaire et la solubilité de l'eau dans 2-éthyl-1-hexanol augmente avec des quantités d'éthanol ajoutées à (eau + 2-éthyl-hexanol) à différentes températures.

En 2004, l'équilibre liquide-liquide des trois systèmes ternaires (eau + acide acétique + 1-hexanol), (eau + acide pyruvique + 1-hexanol) et (eau + alcool tétrahydrofurfurylique + 1-hexanol) a été étudié à 293.15 K. Aynur Senol [25] a proposé une nouvelle approche SERLAS pour estimer les propriétés et les équilibres liquide-liquide. Les tie-line ont été également corrélées à l'aide du modèle UNIFAC. L'auteur a montré qu'à partir des données de distribution et de sélectivité, la séparation des acides carboxyliques et de l'alcool cyclique à partir de l'eau par le 1-hexanol est possible.

En 2005, S. Çehreli et al [26] ont étudié l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau + acide propanoïque + cyclohexane) à plusieurs températures 293.2, 298.2 et 303.2 K. Les données d'équilibres ont été corrélées par le modèle UNIFAC et la valeur du rmsd entre la masse mesurée et calculée était de 0,08%. Les auteurs ont trouvé que l'effet de la température sur la forme et la taille de la zone de solubilité dans le domaine de température étudié est négligeable.

Mehmet Bilgin [27] en 2006, a aussi déterminé l'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (eau + acide butyrique + alcool oléique) à différentes températures (298.15, 308.15 et 318.15). La fiabilité des résultats expérimentaux a été confirmée par la corrélation d'Othmer Tobias. Une comparaison de la capacité d'extraction de solvant a été faite en ce qui concerne les coefficients de distribution, et les facteurs de séparation pour les trois températures étudiées, et il a montré que l'alcool utilisé dans ce système a une faible solubilité dans l'eau et peut être considéré comme un solvant adéquat pour extraire l'acide butyrique à partir de sa solution aqueuse.

Deux systèmes ternaires ont été étudiés (eau + acide acétique + acétate de butyle) et (eau + acide acétique + acétate de 2-méthyl propyl) à plusieurs températures (304.15 K, 332.15 K et 366.15 K) et à la pression atmosphérique par Lijun Wang et al [28] en 2007. Dans cette étude le modèle NRTL est utilisé pour estimer les résultats expérimentaux.

En 2008, Les données d'équilibre liquide-liquide des systèmes (eau + acide formique + maléate de diméthyle), (eau + acide acétique + maléate de diméthyle), (eau + acide propanoïque + maléate de diméthyle) et (eau + acide butyrique + maléate de diméthyle) sont déterminées à 298.2 K. Deux modèles thermodynamiques sont utilisées pour corrélérer les résultats expérimentaux qui sont NRTL et UNIQUAC. Dilek Ozmen [29] a montré que l'équation d'UNIQUAC donne de meilleurs résultats que NRTL pour tous les systèmes étudiés. Il a également constaté que l'acide acétique a un facteur de séparation élevé que les autres acides, et le solvant utilisé dans ces quatre systèmes peut servir comme un solvant approprié pour l'extraction des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses.

En 2009, L'extraction de l'acide lactique à partir des solutions aqueuses à été étudiée par Sehin Sahin et al [30] à 298.15K et ils ont choisi les alcools de longue chaîne carbonyle comme solvants pour cette extraction en raison de leur faible coût, faible toxicité et grande stabilité que les chlorocarbones ou les hydrocarbures aromatiques. Ainsi, ils ont trouvé que pour tous les systèmes étudiés, la pente des droites d'équilibres obtenus montre que l'acide lactique est plus soluble dans l'eau que dans les alcools.

L'équilibre liquide-liquide d'un système ternaire (eau + acide acétique + acétate de sec-butyle) qui a été étudié par Song Hu [31] en 2010 a pour but d'extraction l'acide acétique à partir de l'eau à quatre différentes températures (298.15, 303.15, 308.15 et 313.15 K). Les résultats obtenus montrent que l'effet de la température avait peu d'effet sur la taille de la zone de non miscibilité dans le domaine de la température étudiée. Les données d'équilibres ont été corrélées par trois modèles thermodynamiques: NRTL, UNIQUAC et UNIFAC et ce dernier modèle avec ces quatre types (UNIFAC, UNIFAC-LL, UNIFAC-DMD, and UNIFAC-LBY) n'ont pas donné une bonne prédiction des données d'équilibre pour ce système ternaire par contre les autres modèles.

Dans une étude expérimentale qui a été menée par Merzougui et al [32], en 2011, concernant l'extraction des alcools de l'eau en utilisant deux solvants (dichlorométhane et éther diéthylique). Les résultats obtenus montrent que le dichlorométhane est le solvant

préférée pour extraire les alcools à partir des solutions aqueuses que l'éther diéthylique. Ainsi que les modèles thermodynamiques utilisés dans cette étude (NRTL et UNIQUAC) donnent de bons résultats.

Laiadi et al [33] en 2012, ont étudié l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide acétique + dichlorométhane), (eau + acide acétique + MIBK) et (eau + acide lactique + MIBK) à température constante 293.15K et à la pression atmosphérique. NRTL et UNIQUAC sont utilisés pour corrélérer les données d'équilibre (conodales) et les auteurs ont montré que NRTL donne une meilleure prédiction pour les systèmes ternaires (eau + acide acétique + dichlorométhane) et (eau + acide acétique + MIBK) et pour l'autre système, ont trouvé que UNIQUAC est le plus adapté, et les paramètres d'interaction pour ces deux modèles ont été récupérés à partir des résultats expérimentaux obtenus à l'aide d'une combinaison de la méthode d'homotopie et de l'algorithme génétique.

L. Domingues et al [34], en 2013, ont utilisé cinq alcools (1-butanol, 2-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol et 1-heptanol) pour extraire l'acide lactique à partir des solutions aqueuses. Les résultats obtenus indiquent que parmi ces quatre alcools le 1-pentanol est le meilleur solvant pour l'extraction de l'acide lactique à partir de l'eau. Ainsi, les données d'équilibres obtenus dans cette étude ont été corrélées par NRTL, présentant une  $rmsd < 0.0377$ .

En 2014, à 298.15K une étude sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes quaternaires contenant l'eau – acide phosphorique – dichloroéthane – 1,2- dichloroéthane, réalisées par Doshman Ziari et al [35]. Dans cette étude les deux solvants (dichloroéthane et 1,2- dichloroéthane) sont considérés comme un solvant mixte et les trois systèmes quaternaires sont (eau + acide phosphorique + (25% DCM, 75% DCE)), (eau + acide phosphorique + (50% DCM, 50% DCE)) et (eau + acide phosphorique + (75% DCM, 25% DCE)). Les auteurs ont conclu que la composition (25% de dichlorométhane, 75% de 1,2-dichloroéthane) du solvant mixte a un facteur de séparation plus élevé que les autres rapports du solvant, ce qui signifie que l'extraction de l'acide phosphorique par ce solvant mixte est plus efficace.

Dans la même année, Bayazit.K et al [36] ont étudié l'équilibre liquide-liquide du système ternaire (eau – acide butyrique – acétate de butyle) à 298.2 K, 308.2 K, et 318.2 K. Ils ont trouvé que l'acétate de butyle peut servir en tant que solvant adéquat pour l'extraction de

l'acide butyrique à partir de la solution aqueuse à toutes les températures étudié. Les modèles thermodynamiques utilisés dans cette étude sont NRTL et UNIQUAC et les auteurs ont également constaté que les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'équation UNIQUAC.

En 2016, l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (sulfolane + acide acétique, ou acide propanoïque, ou acide butanoïque, ou acide 2-méthylpropanoïque, ou acide pentanoïque, ou acide 3-méthylbutanoïque + n-heptane) a été étudié à  $T= 303.15$  K et à  $P= 0.1$  KPa. N.P. Cele et al [37], ont montré que la solubilité mutuelle augmente progressivement avec une augmentation de la chaîne alkyle des acides carboxyliques. Les modèles NRTL et UNIQUAC ont été utilisés pour corréliser les données des conodales et de calculer les compositions de phase des systèmes ternaires. Ils ont conclu aussi que le modèle NRTL présente une meilleure corrélation pour les résultats expérimentaux que le modèle UNIQUAC.

### I.3. CONCLUSION

Lors de ce chapitre introductif, nous avons mis l'accent sur l'importance des acides carboxyliques en tant que molécules à haute valeur ajoutée, et nous avons présenté dans le détail les propriétés physico-chimiques de ces acides. Il apparaît que les acides organiques, qui conduisent à de nombreuses applications industrielles. Les procédés de fermentation sont des alternatives intéressantes, mais dont le développement industriel est souvent limité par des coûts de purification élevés. La récupération de ces acides dans les effluents agro-industriels pourrait être une nouvelle voie de valorisation à condition de trouver un procédé de fractionnement sélectif. Le chapitre suivant est consacré à l'extraction liquide-liquide.

# **CHAPITRE II**

---

## **Extraction liquide-liquide**

---



## *Chapitre II*

# EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

---

### II.1. INTRODUCTION

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire.

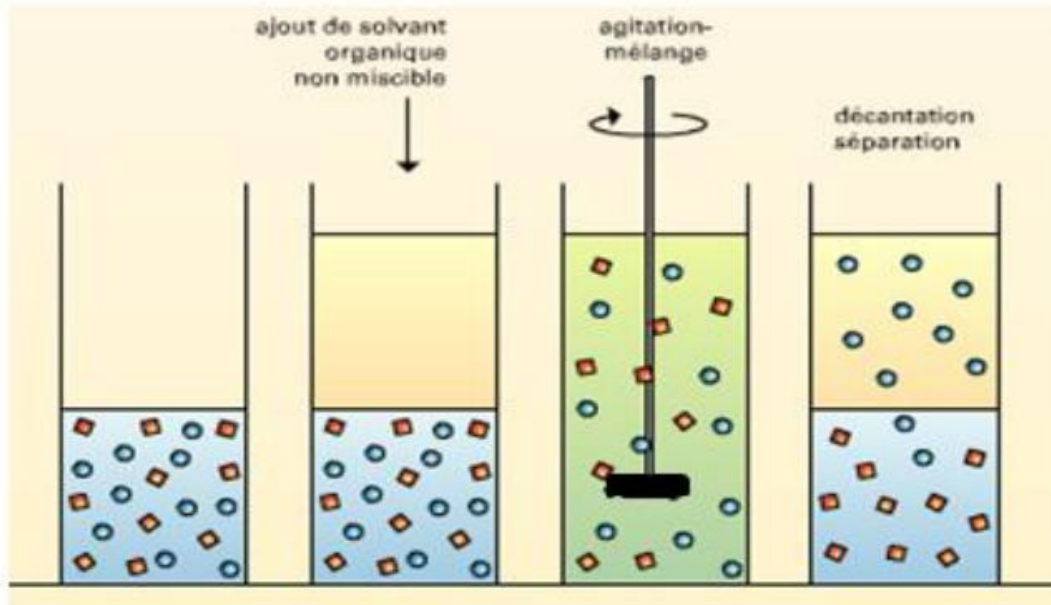
Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide-liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des acides organiques à partir d'effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. L'extraction liquide-liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation. Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physicochimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour : la séparation de composés à températures d'ébullition voisines (hydrocarbures aliphatiques et benzéniques), la séparation de composés instables ou thermosensibles tels que la pénicilline (séparations rapides et non dégradantes). Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de ses nombreuses applications dans divers secteurs [38].

### II.2. PRINCIPE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

L'extraction liquide-liquide (appelé aussi l'extraction par solvant) est une méthode physico-chimique permettant la séparation d'un ou plusieurs constituants dans un mélange en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement non miscibles.

L'extraction liquide-liquide est réalisée par le contact intime du solvant organique avec la solution aqueuse dans des appareils destinés à mélanger les deux phases « ampoules, colonnes, mélangeurs ».

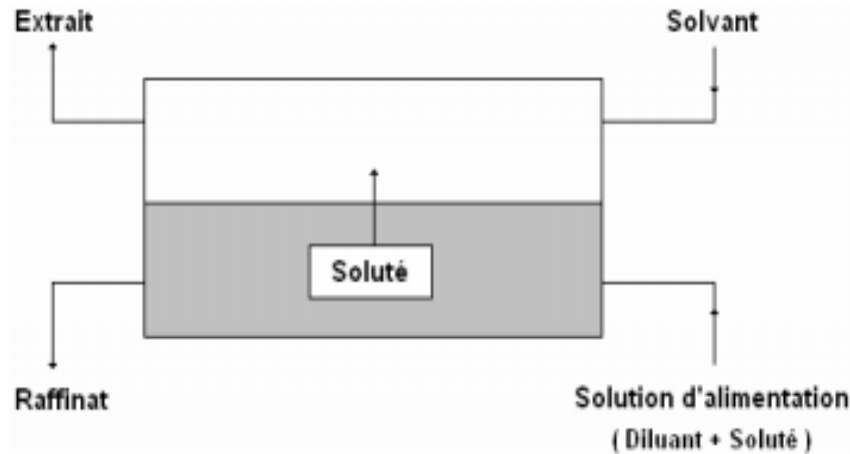
La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique ou centrifugation (Figure II-1) [39].



**Figure II-1:** Présentation d'une extraction liquide-liquide.

Pour effectuer cette extraction essentiellement, deux étapes sont impliquées:

- Une mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extrait, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure II-2). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique.
- Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres forces.



**Figure II-2** : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide.

### II.3. LES PARAMETRES CARACTERISANT L'EFFICACITE DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

#### II.3.1. Coefficient de distribution

L'extraction liquide-liquide repose sur la différence de solubilité du soluté dans le diluant et dans le solvant. Le partage d'un soluté entre la phase aqueuse et la phase organique est mesuré par le coefficient de partage ou de distribution qui se définit comme le ratio de la concentration totale en soluté dans la phase organique par rapport à celle dans la phase aqueuse à l'équilibre [40].

Le coefficient de distribution  $d_i$  ( $i = 1$  pour l'eau et  $i = 2$  pour l'acide carboxylique) est calculé par [41,42]:

$$d_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (\text{II.1})$$

$x_{i3}$  et  $x_{i1}$  : sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase organique (extrait) et la phase aqueuse (raffinat) respectivement.

On peut déterminer le coefficient de distribution expérimentalement pour chaque équilibre. La courbe  $y = f(x)$  est une courbe d'équilibre du soluté entre les deux phases (extrait et raffinat). Elle est dénommée diagramme de distribution (ou de partage) et présente l'une des formes de la Figure II-3.

Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH et composition du solvant [38].

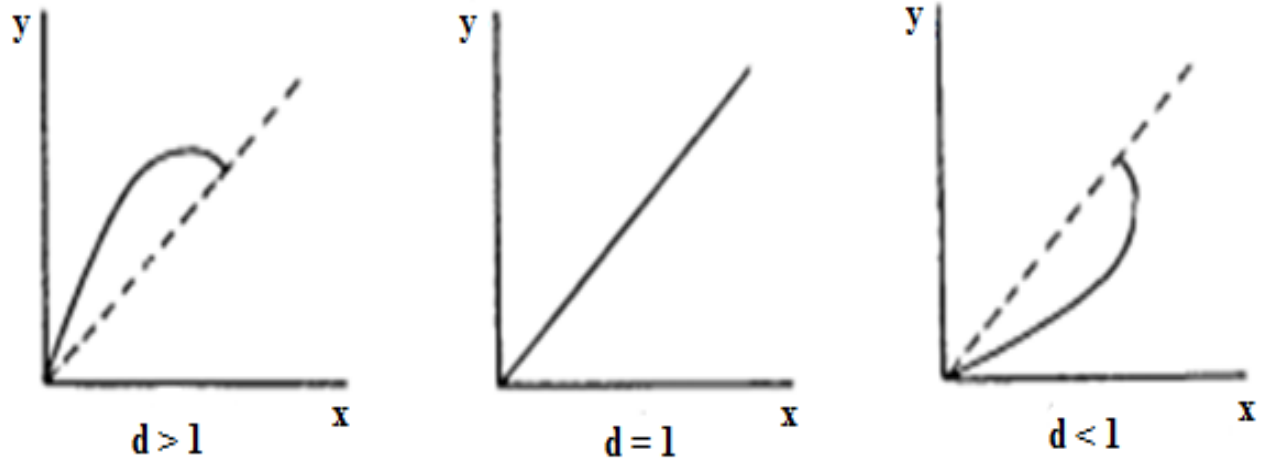


Figure II-3 : Courbes de partage ou de distribution.

### II.3.2. Sélectivité

Afin de connaître le comportement du solvant vis-à-vis du soluté A et du diluant B, on étudie la répartition relative de ces deux substances entre les deux phases en équilibre. On appelle sélectivité le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant [43]:

$$S = \frac{Y_B/X_B}{Y_A/X_A} \tag{II.2}$$

Où 
$$X_A = \frac{x_A}{x_A + x_B} \quad \text{et} \quad Y_A = \frac{y_A}{y_A + y_B}$$

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

$$Y_A/X_A > Y_B/X_B, \text{ donc } S < 1$$

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

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

La courbe de sélectivité est tracée en coordonnées rectangulaires et représente la variation de la concentration en soluté dans l'extrait par rapport à la concentration en soluté dans le raffinat après élimination du solvant [5].

### II.3.3. Facteur de séparation

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  $\beta$  qui représente par [44,45]:

$$\beta = \frac{d_2}{d_1} = \frac{x_{23}/x_{21}}{x_{13}/x_{11}} \quad (\text{II.3})$$

Où  $x_{13}$ ,  $x_{23}$  sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase organique, et  $x_{11}$ ,  $x_{21}$  sont les fractions massiques de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase aqueuse.

## II.4. CLASSIFICATION DES SOLVANTS

Il n'existe pas de classement officiel des solvants. Ceux-ci peuvent être classés selon leurs similitudes de groupement chimiques [46] : hydrocarbures aromatiques, alcools, esters, cétones, éthers... Mais la classification selon les propriétés chimiques semble plus intéressante concernant l'extraction liquide-liquide.

- **Solvants protiques et polaires**

Ces solvants peuvent former des liaisons H, possèdent un fort moment dipolaire ( $\mu$  élevé) et un fort pouvoir ionisant. Ils sont souvent miscibles à l'eau. Citons comme exemple l'acide formique ou les autres acides carboxyliques.

- **Solvants aprotiques et dipolaires**

Ce sont des solvants miscibles à l'eau le plus souvent, qui ne donnent et n'acceptent pas de liaisons H, et qui ont un fort pouvoir ionisant et un caractère dissociant. Ce sont par exemple l'acétonitrile, l'acétone ou le diméthylsulfoxyde (DMSO).

- **Solvants aprotiques et apolaires**

Ces derniers ne forment pas de liaison H, présentent un moment dipolaire très faible et sont souvent non miscibles dans l'eau : hexane, benzène, toluène ou tétrachlorure de carbone.

- **Solvants aprotiques et peu polaires**

Ce sont des solvants intermédiaires. Ils possèdent un moment dipolaire faible et ne peuvent pas former de liaisons H.

On retrouve dans cette famille l'éther, le thioéter ou le tétrahydrofurane. Ces deux dernières familles de solvants seront préférentiellement utilisées en extraction liquide-liquide.

D'autres classifications sont disponibles, comme celle de Rohrschneider et Snyder [46] qui proposent une classification selon la polarité et la sélectivité, ou celle de Hildebrand selon les solubilités.

## **II.5. CRITERE DE CHOIX DE SOLVANT**

Le choix d'un solvant d'extraction liquide-liquide repose sur de nombreux critères : économique, physico-chimique, d'ordre environnemental, risque d'intoxication...etc.

### **II.5.1. Efficacité de solvant**

-Le solvant doit assurer une bonne sélectivité.

-Il devra être capable de donner un coefficient de distribution le plus élevé possible, afin qu'il y ait une extraction efficace du soluté Pour assurer une bonne décantation.

### **II.5.2. Régénération du solvant**

La nécessaire régénération du solvant pour sa réutilisation est généralement obtenue par distillation. Dans ce cas il faut que l'un des constituants (le solvant ou le soluté dans l'extrait) soit beaucoup plus volatil de manière à réduire les coûts énergétiques de la séparation. Ainsi si le solvant est le constituant le plus volatil, il faut que sa chaleur latente de vaporisation soit faible [47].

**II.5.3. Propriétés physico-chimique**

- point d'ébullition plus élevé que celui des composants de la charge afin de permettre sa récupération et son recyclage.
- La viscosité souhaitée doit être assez faible (inférieure à 5mPa.s). Elle a une influence sur la dispersion de la vitesse du transfert de matière entre les phases et peut être abaissée par ajout d'un diluant.
- Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise. Ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact moins efficace. Par contre une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable: la décantation devient alors quasiment impossible.

Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution [5].

**II.4.4. Propriétés environnementales**

- Il ne doit être ni corrosif et ni chimiquement très réactif dans les conditions de son utilisation.
- La miscibilité solvant-diluant doit être la plus faible possible afin d'éviter les pertes en solvant et en diluant et la pollution qui s'en suit [48].
- Peu toxique, point éclair élevé.

**II.5.5. Propriétés économiques**

- Les coûts de fonctionnement soient peu élevés, donc il doit être bon marché et disponible commercialement.

- Le solvant ne doit pas être cher et son processus de récupération est implanté facilement afin de minimiser les coûts et les problèmes environnementaux [49].

## **II.6. APPLICATIONS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE**

L'extraction liquide-liquide est une technique de séparation et de purification efficace et économique. Elle offre une alternative pour la récupération et l'élimination des différents ions métalliques contenus dans les effluents industriels.

En plus, des applications industrielles, elle peut être aussi appliquée à divers domaines :

### **Industrie pétrochimique**

- Production des composés aromatiques.
- Séparation des hydrocarbures aliphatiques et aromatique.
- Purification de pétrole.
- Raffinage des huiles de graissage.
- Procédé d'alkylation.

### **Industrie chimique**

- Synthèse des polymères, fibres, pesticides, herbicides.
- Concentration et purification des solutions diluées.
- Récupération des esters en utilisant l'alcool d'estérification comme agent d'extraction [50].

### **Industries pharmaceutique et biotechnologique**

- Séparation des composés thermosensibles ou instables telle la pénicilline.
- Récupérer des antibiotiques et vitamines dans des procédés de fermentation.
- Purification des produits génétiques.



**Industrie nucléaire :**

- Traitement des déchets.
- Obtention des produits de haute pureté.
- Purification de l'uranium.
- Retraitement des combustibles usés.

**Industries alimentaires:**

- extraction des lipides, de la caféine, des arômes.

**Industrie métallurgique :**

- Récupération et purification des métaux.

**Industrie environnementale :**

- Traitement des eaux polluées.
- Recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface.

**II.7. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE****II.7. 1. Avantages**

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

- Le coût : ce sont des techniques qui ne demandent pas d'investissement de gros matériel ou de réactifs. Le matériel nécessaire à la mise en œuvre de ces techniques est du matériel de base de laboratoire comme de la verrerie, des pipettes, une centrifugeuse et une hotte à solvants.
- La concentration des échantillons : l'utilisation de solvants organiques volatiles permet la concentration du soluté par évaporation du solvant. Si l'on part d'une prise d'essai de 1 mL, et que si l'extrait est repris par un volume final de 100  $\mu\text{L}$ , le soluté est alors concentré d'un facteur 10.

- La purification : l'utilisation d'un solvant organique judicieusement choisi permet de solubiliser la substance d'intérêt et de laisser dans la matrice les molécules interférentes, permettant par exemple de limiter les effets de matrice (extinction ou facilitation d'ionisation) en chromatographie liquide, couplé, à un spectromètre de masse en tandem en mode electrospray.
- La possibilité de travailler sur des matrices très variées (sang total laqué post mortem, viscères ou cheveux) qui ne sont pas toujours compatibles avec l'extraction en phase solide.
- La possibilité d'extraire une gamme très étendue de molécules qui couvre une multitude d'applications allant au-delà des nos laboratoires (industrie pharmaceutique, nucléaire, pétrochimique . . .).

### **II.7.2.Inconvénients et solutions**

- La consommation de volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples : cet inconvénient peut être minimisé par la diminution de la prise d'essai qui épargne le solvant et est rendue possible par des outils de détection plus performants disponibles dans nos laboratoires.
- La toxicité des solvants : les solvants sont des produits toxiques dont il faut se protéger par le port de gant adaptés (nitrile), de lunettes, et qui nécessitent des manipulations sous une hotte.
- Difficultés d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques). Pour quantifier de telles molécules, d'autres méthodes de traitements d'échantillons devront être appliquées comme la précipitation ou la SPE.
- Ce sont des techniques manuelles, consommatrices de temps et de personnel car peu automatisables. Ces modes opératoires demandent une certaine technicité qui ne s'acquière qu'au bout de quelques mois. L'automatisation est possible néanmoins par l'emploi de cartouche d'extraction liquide-liquide sur support solide et quelques robots (ALLEX, Mettler Toledo [51]) capables d'effectuer ces manœuvres apparaissent sur le marché. Ces derniers demandant cependant un investissement supplémentaire en matériel.

## II.8. DIAGRAMMES DE PHASE TERNAIRE ET PSEUDO-TERNAIRE

### II.8.1. Règle des phases

L'équilibre des phases est régi par une loi très importante due à W.GIBBS (1878) et que l'on connaît sous le nom de règle des phases. Cette règle se rapporte à l'équilibre des différentes masses homogènes constituant le système physique [52]:

$$V = C + 2 - \varphi \quad (\text{II.4})$$

V: Le nombre de degrés de liberté.

C: Le nombre de constituants indépendants.

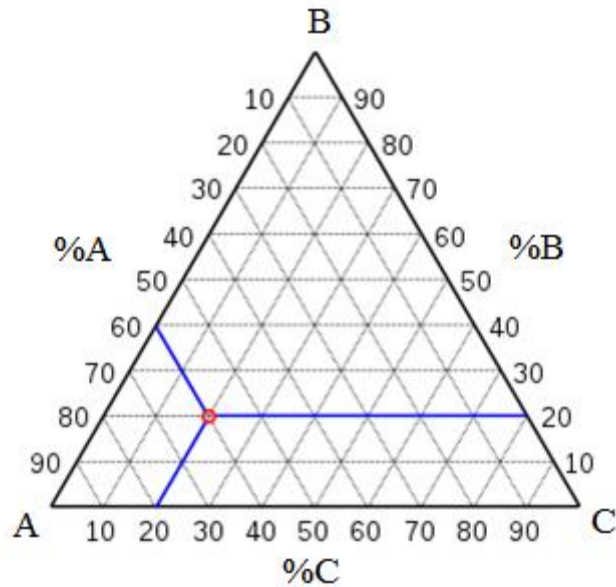
$\varphi$ : Le nombre des phases.

Dans le cas typique de l'extraction liquide-liquide on a deux phases liquides et trois constituants (solvant, soluté, diluant), aussi, selon la règle des phases les systèmes ternaires présentent donc, trois degrés de liberté. C'est-à-dire que le système est caractérisé par trois paramètres indépendants, ces paramètres sont : la température, la pression et la composition des constituants du système. Dans le cas où la température et la pression sont constantes, le système sera caractérisé par une seule variable c'est la composition (concentration) de l'un de ses constituants [47].

Le diagramme triangulaire équilatéral est le plus souvent employé pour la représentation des équilibres des systèmes ternaires.

### II.8.2. Diagramme ternaire

Le diagramme triangulaire est le mode de représentation le plus courant des systèmes ternaires, sur lequel chaque sommet est relatif à l'un des constituants purs et chaque côté à l'un des binaires. L'influence de la pression ainsi que la présence d'une phase vapeur étant négligées, les seules variables à prendre en compte sont la température et les compositions [53].



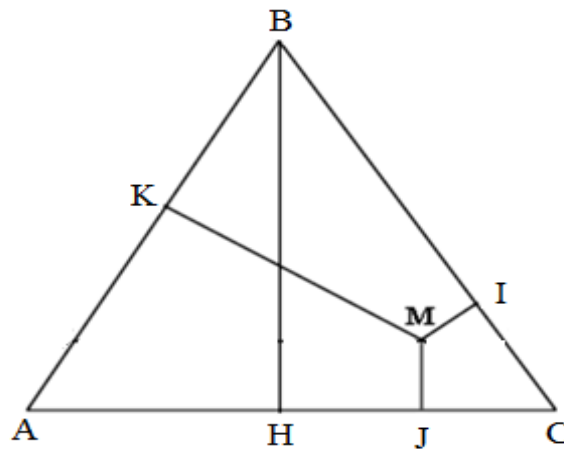
**Figure II-4 :** Diagramme triangulaire.

La composition correspondant à un point intérieur du triangle, s'obtient pour chaque constituant, en traçant la parallèle au côté opposé au sommet qui le représente, et se lit à l'intersection de cette parallèle avec l'un ou l'autre des deux côtés (on en déduit donc que le mélange représenté par le point rouge dans la **figure II-4** contient 60% de A, 20% de B et 20% de C). On peut ainsi représenter les équilibres à température et pressions données, et l'allure des diagrammes va dépendre en tout premier lieu des solubilités réciproques des constituants, pris deux à deux.

Il y a aussi une autre méthode pour déterminer les concentrations des trois composants:

Pour un point M par exemple, les compositions X, Y, Z en A, B et C sont proportionnelle aux distances du point M aux côtés du triangle ABC.

Dans le triangle équilatéral ABC, la somme des trois distances du point M aux trois côtés ne dépend pas de la position du point M dans ce triangle, et qu'elle est égale à la hauteur AH de ce triangle (figure) c'est la méthode des perpendiculaires [54].



**Figure II-5:** Détermination de la composition d'un mélange M : Méthode des perpendiculaires.

$$MI + MJ + MK = AH$$

Si cette longueur AH est prise pour unité de mesure, alors:

$$MI + MJ + MK = 1$$

Et :

$$X = MI \text{ (concentration en A)}$$

$$Y = MJ \text{ (concentration en B)}$$

$$Z = MK \text{ (concentration en C)}$$

X, Y, et Z sont les fractions massiques ou molaires de mélange représenté par le point M, Avec  $X + Y + Z = 1$ . Si l'on utilise les pourcentages, il faut multiplier ces valeurs par 100, et leur somme est égale à 100.

### II.8.3. Diagramme pseudo-ternaire

Dans les systèmes ternaires, l'un des composants peut être considéré comme un solvant, alors que dans les systèmes pseudo-ternaires en général un mélange de deux composants est considéré comme un solvant mixte [35].

La représentation d'un système à quatre constituants exige un diagramme spatial, par exemple tétraédrique. En pratique, dans la plupart des cas, il est possible de grouper les constituants selon leurs propriétés chimiques et de considérer le mélange complexe comme

un mélange de groupes dont le nombre est limité, ce qui permet de se ramener à des systèmes ternaires.

#### II.8.4. Type de diagrammes

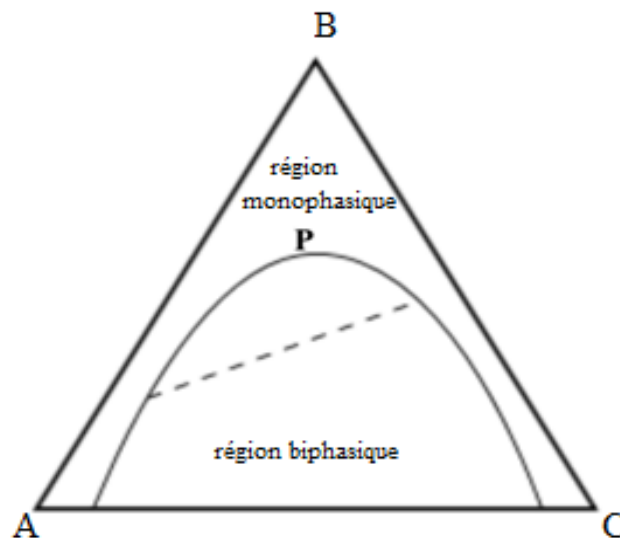
À température et pression données, l'aspect des diagrammes obtenus, en extraction liquide-liquide, dépend de la solubilité réciproque des constituants du mélange ternaire pris deux à deux [43]. On a les types de mélange suivants :

- **Diagramme de type I :**

Dans ce type de diagramme, on distingue deux régions, correspondant à un état monophasique ou biphasique du système, séparées par une courbe dénommée binodale dont la position dépend de la température. Les lignes de conjugaison à l'intérieur de la région biphasique sont formées de points correspondant à un mélange dont les phases inférieure et supérieure ont la même composition mais dont les volumes sont dans des rapports différents.

Le point P ou point critique correspond à des compositions identiques des phases supérieure et inférieure, telles que tous les coefficients de partage deviennent égaux à 1, le système est alors très proche de l'état monophasique [55].

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/Acide propionique/Cyclohexanone, respectivement A/B/C [56].

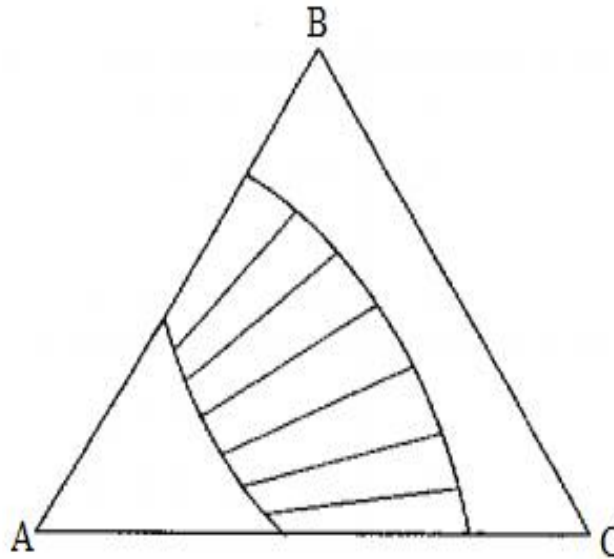


**Figure II-6 :** diagramme ternaire de type I.

- **Diagramme de type II :**

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

Un exemple possible de ce type de systèmes est : Eau/2-butanol/1-heptanol, respectivement A/B/C [57].

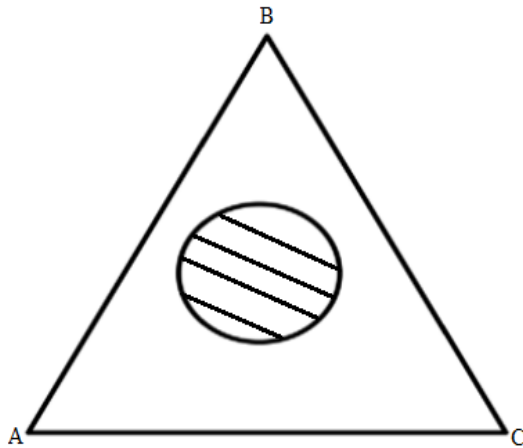


**Figure II-7 :** diagramme ternaire de type II.

- **Diagramme de type 0 :**

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

La figure ci-dessous présente ce type de diagramme :



**Figure II-8** : diagramme ternaire de type 0.

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

Le cas le plus fréquent, le diagramme de type I.



# **CHAPITRE III**

---

**Etude la modélisation thermodynamique  
des équilibres liquide-liquide**

---

*Chapitre III***ETUDE LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE  
DES EQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE**

---

**III.1. RAPPELS THERMODYNAMIQUES SUR LES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE****III.1.1. Potentiel chimique et l'enthalpie libre**

L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs est une fonction d'état, extensive, dépend des variables suivantes : température, pression et nombre de mole :

$$G = f(T, P, n_i) \quad (\text{III.1})$$

Définie par  $G = H - TS$  (III.2)

Où

H : enthalpie du système.

S : entropie du système.

T : température du système.

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{III.3})$$

On peut écrire :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{III.4})$$

Par comparaison, on retrouve:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V \quad (\text{III.5})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} = -S \quad (\text{III.6})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (\text{III.7})$$

Cette dernière expression est nommée le potentiel chimique  $\mu_i$  qui 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  $i$ .

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_i} = \sum_i n_i \mu_i \quad (\text{III.8})$$

La dérivée de cette expression est donnée :

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{III.9})$$

Par identification avec l'expression de la différentielle de  $G$  (Eq III.3) nous obtenons la relation :

$$-SdT + VdP = \sum_i n_i d\mu_i \quad (\text{III.10})$$

A température et pression constante, cette relation se simplifie en :

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{III.11})$$

C'est la relation de *Gibbs duhem*.

### III.1.2. Condition d'équilibre liquide-liquide

À température et pression fixées, la condition d'équilibre entre phases se traduit par la minimisation de l'enthalpie libre du système [58]. Une conséquence de cette condition est :

$$dG_{T,P} = 0 \quad (\text{III.12})$$

Considérant un mélange réparti entre deux phases liquides  $L^I$  et  $L^{II}$ , les variations élémentaires d'énergie de Gibbs de chaque phase sont liées aux potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases :

$$dG_{T,P} = \sum_i (\mu_i^I - \mu_i^{II}) dn_i = 0 \quad (\text{III.13})$$

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels chimiques de chaque constituant sont les mêmes dans les deux phases :

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} \quad (\text{III.14})$$

Compte tenu de l'expression (III.), la condition d'équilibre peut être écrite à partir des fugacités:

$$f_i^I = f_i^{II} \quad (\text{III.15})$$

Ou encore

$$a_i^I = a_i^{II} \quad (\text{III.16})$$

L'activité étant reliée à la composition grâce au coefficient d'activité, l'expression (III.16) devient :

$$(\gamma_i x_i)^I = (\gamma_i x_i)^{II} \quad (\text{III.17})$$

### III.1.3. Activité chimique et coefficient d'activité

Dans tous les cas, nous choisirons par convection d'exprimer le potentiel chimique du constituant  $i$  en fonction du potentiel chimique du même constituant dans l'état conventionnellement choisi en référence sous la forme :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (\text{III.18})$$

Où on a défini l'activité du constituant  $i$  dans sa phase, cette grandeur sans dimension  $a_i$  est a priori une fonction de la température et de la pression et de la composition chimique de la phase dans laquelle se trouve le constituant  $i$ , cette fonction dépend aussi de l'état de référence choisi.

Le coefficient d'activité définie par le rapport de l'activité du constituant  $i$  en phase liquide à sa fraction molaire, on peut écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{a_i}{c_i} \right) \quad (\text{III.19})$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i \quad (\text{III.20})$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i} \quad (\text{III.21})$$

Où  $a_i$  : est l'activité globale de  $i$ .

$c_i$  : est la fraction molaire du constituant  $i$ .

$\gamma_i$  : est le coefficient d'activité du constituant  $i$ .

### III.2. LES MODELES DE COEFFICIENT D'ACTIVITE

La corrélation et la prédiction des données d'équilibre ont une importance majeure dans la conception des équipements de séparation dans l'industrie chimique. Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de développer des modèles thermodynamiques engendrant des méthodes assez fiables pour prendre en charge le cas des mélanges non-électrolytes à des températures et à des pressions ordinaires.

L'un des paramètres fondamentaux dans le calcul des équilibres de phases est le coefficient d'activité où un grand nombre de modèles ont été proposés pour son calcul, parmi ces modèles : le modèle NRTL, le modèle UNIQUAC et le modèle UNIFAC.

#### III.2.1. Modèle NRTL

Le modèle NRTL (Non Random Two Liquids) fut développé en 1968 par RENON et PRAUSNITZ [59]. Ce modèle repose sur l'expression de l'énergie interne du mélange en fonction du concept de compositions locales [60]. Ce concept précise que, dans un mélange, autour d'une molécule  $i$  sont réparties des molécules de même nature  $i$  mais également de nature différente  $j$ . L'organisation de ces molécules n'est pas forcément identique : par

exemple, des molécules polaires auraient tendance à se regrouper et à exclure des molécules apolaires. Ainsi, une composition locale sera notée  $x_{ij}$  où  $j$  est le centre d'attraction.

Le coefficient d'activité s'exprime par :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_i \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{ki} x_k} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_r x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (\text{III.22})$$

Avec

$$\tau_{ij} = \left( \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \right) = \left( \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \right)$$

Où  $g_{ij} = g_{ji}$  donc  $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$

Et  $G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \cdot \tau_{ji})$

Où  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij} = \alpha$

$\Delta g_{ij}$  est un paramètre ajustable représentant l'énergie d'interaction entre les espèces  $i$  et  $j$ ,  $x_i$  est la fraction molaire du constituant  $i$  et  $\alpha_{ij}$  est un paramètre empirique qui caractérise la tendance des espèces  $i$  et  $j$  à ne pas s'assembler aléatoirement.

La valeur du paramètre  $\alpha$  est généralement fixée,  $\alpha$  peut être égal à 0,2, 0,3 ou 0,5 selon les constituants du mélange.

### III.2.2. Modèle UNIQUAC

Le modèle UNIQUAC (Universal Quasi Chemical) développé par Abrams et Prausnitz (1975) [61]. Dans ce modèle l'expression de l'enthalpie libre d'excès est calculée par la somme du terme combinatoire qui tient compte de la taille et de la forme des molécules dans le mélange, et le terme résiduel qui prend en compte les interactions entre les molécules.

Elle s'écrit :

$$g^E = g^{E,comb} + g^{E,res} \quad (\text{III.23})$$

Avec

$$g^{E,comb} = \sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) + \frac{Z}{2} \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right) \quad (\text{III.24})$$

$$g^{E,res} = -\sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (\text{III.25})$$

$\varphi_i$  et  $\theta_i$  Les fractions de volume et de surface de la molécule  $i$  exprimées en fonction des paramètres structuraux  $r_i$  et  $q_i$  qui dépendent respectivement du volume et de la surface des molécules selon :

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_i r_i x_i} \quad (\text{III.26})$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_i q_i x_i} \quad (\text{III.27})$$

$Z$ , 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 :

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{III.28})$$

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 [49] :

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (\text{III.29})$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (\text{III.30})$$

Où  $v_k^i$  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 (Bondi, 1964) ( $R^k = V_k/15.17$ ;  $Q^k = A_k/2.5$ ).

Les paramètres d'interaction sont calculés selon la relation suivante :

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-A_{ij}}{RT}\right) \quad (\text{III.31})$$

$$u_{ij} - u_{ii} = \Delta u_{ij} = a_{ij} + b_{ij}T + c_{ij}T^2 \quad (\text{III.32})$$

Où  $a, b, c$  et  $u$  sont les paramètres du modèles UNQUAC.

### III.2.3. Modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC fut proposé par Fredenslund et prausnitz, en 1975 [62]. Son principe repose sur celui du modèle UNQUAC, à savoir que l'enthalpie libre d'excès peut être décomposée en deux enthalpie libres : combinatoire et résiduelle. Cependant, les auteurs ont considéré des interactions entre des groupes au lieu de considérer des interactions entre les constituants, tout en sachant qu'un constituant est un assemblage de ces groupes.

Par exemple nous pouvons écrire, dans le cas de l'éthanol de formule  $C_2H_6O$ , qu'il est constitué des groupes :  $CH_3$ ,  $CH_2$  et  $OH$ . Ainsi, dans le cadre d'un binaire par exemple, nous ne devons plus considérer une solution de deux composés mais une solution de groupes.

L'expression de l'enthalpie libre d'excès est identique à celle calculée par UNQUAC pour la partie combinatoire (Equation III.24).

Concernant le terme résiduel pour le composé i, nous avons :

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^i \left[ \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i \right] \quad (\text{III.33})$$

Où

$$\ln(\Gamma_k) = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (\text{III.34})$$



Avec

$$\theta_m = \frac{X_m Q_m}{\sum_n X_n Q_n} \quad (\text{III.35})$$

Où  $X_m$  est la fraction molaire du groupe m dans le mélange (à ne pas confondre avec la composition  $x_i$  du composé i).

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_{m,j}}{\sum_j x_j \sum_k v_{k,j}} \quad (\text{III.36})$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(\frac{-a_{mn}}{T}\right) \quad (\text{III.37})$$

Où  $a_{mn}$  est le paramètre d'interaction entre les différents groupes présents dans le mélange.

### III.3. MODÉLISATION DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-LIQUIDE

#### III.3.1. Estimation des paramètres d'interaction du modèle NRTL

Le modèle NRTL décrit au-dessus contient des paramètres qui doivent être estimés en utilisant les données d'équilibre expérimentales et en minimisant la fonction objective suivante :

$$f = \sum_{j=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_b} \sum_{i=1}^{N_c} w_{ijk} \left( x_{ki}^{cal} - x_{ki}^{exp} \right)^2 \quad (\text{III.38})$$

Où  $w_{ijk}$  est le facteur de poids du composant  $i$  de la phase  $j$  pour la droite d'équilibre  $k^{eme}$ , égale 1, et  $x^{cal}$  et  $x^{exp}$  dénote les compositions calculées et expérimentales, respectivement.

Cette fonction est forcée à une valeur minimale en faisant varier les paramètres d'interaction pour finalement adapter les compositions des droites d'équilibre calculées aux valeurs expérimentales à l'aide de deux technique d'évolution qui sont : l'algorithme génétique (GA) et l'optimisation par essaim particulaire (OEP ou PSO).

La qualité de l'ajustement, entre les résultats obtenus expérimentalement et celles calculés par le modèle NRTL, a été mesurée par la déviation moyenne ou déviation de l'erreur quadratique moyenne (root mean square deviation (rmsd)) qui est exprimé comme suit :

$$rmsd = \sqrt{\frac{f}{N_p N_b N_c}} \quad (\text{III.39})$$

Où  $N_p$ ,  $N_b$  et  $N_c$  sont le nombre de : phases, conodales et constituants respectivement.

Les paramètres d'interaction binaire et les valeurs de rmsd obtenus pour le modèle NRTL sont donnés dans le chapitre 5.

### III.3.2. Optimisation des paramètres d'interaction du modèle NRTL

Cependant la détermination des paramètres d'interaction n'est pas facile et nécessite des méthodes d'optimisation assez robustes capables de mener vers des solutions assez précises. Par conséquent dans le cadre de cette thèse, deux méthodes d'optimisation sont utilisées qui sont l'algorithme génétique et le PSO.

#### III.3.2.1. Méthode d'algorithme génétique

Les algorithmes génétiques (GA) sont des algorithmes d'optimisation stochastique fondés sur les mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique. Ils ont été adaptés à l'optimisation par John Holland [63], également les travaux de David Goldberg ont largement contribué à les enrichir [64, 65].

Le vocabulaire utilisé est le même que celui de la théorie de l'évolution et de la génétique, on emploie le terme individu (solution potentielle), population (ensemble de solutions), génotype (une représentation de la solution), gène (une partie du génotype), parent, enfant, reproduction, croisement, mutation, génération, etc.

Leur fonctionnement est extrêmement simple, on part d'une population de solutions potentielles (chromosomes) initiales, arbitrairement choisies. On évalue leur performance (Fitness) relative. Sur la base de ces performances on crée une nouvelle population de solutions potentielles en utilisant des opérateurs évolutionnaires simples : la sélection, le croisement et la mutation. Quelques individus se reproduisent, d'autres disparaissent et seuls les individus les mieux adaptés sont supposés survivre. On recommence ce cycle jusqu'à ce qu'on trouve une solution satisfaisante. En effet, l'héritage génétique à travers les générations permet à la population d'être adaptée et donc répondre au critère d'optimisation, la Figure III-1 illustre les principales étapes d'un algorithme génétique.

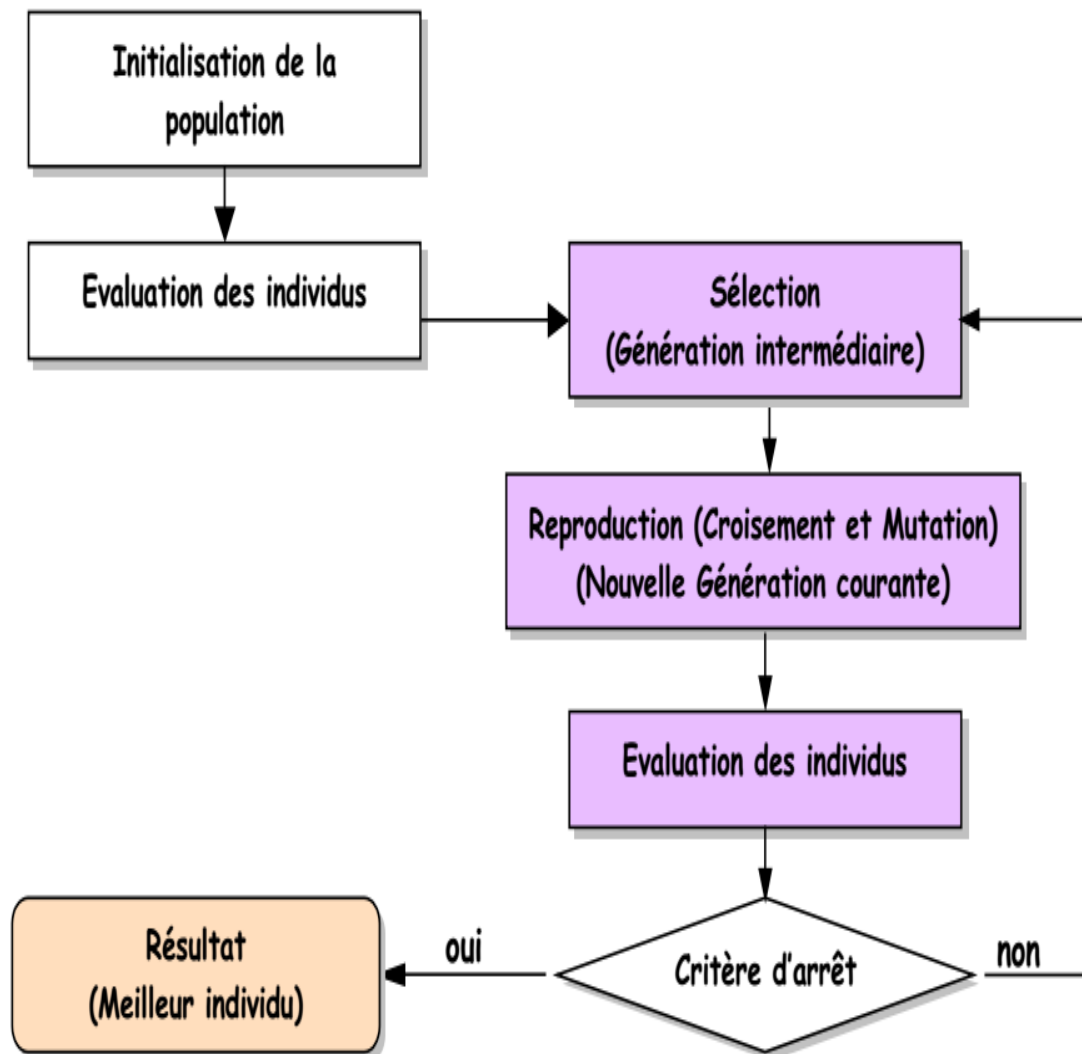


Figure III-1 : Organigramme d'un algorithme génétique simple.

### III.3.2.1.1. Description des Algorithmes Génétiques

Un algorithme génétique recherche le ou les extremums d'une fonction définie sur un espace de données. Les différentes étapes du simple algorithme génétique de la Figure III-1 sont décrites brièvement dans cette section.

#### a) Le codage des données

La première étape est de définir et coder convenablement le problème. Cette étape associe à chaque point de l'espace de recherche une structure de données spécifique, appelée génotype ou ensemble de chromosomes, qui caractérisera chaque individu de la population.

Le codage de chaque individu en séquence est essentielle dans l'élaboration d'un algorithme génétique dont dépend notamment l'implémentation des opérateurs de transformations. Ainsi, cette phase détermine la structure de données qui sera utilisée pour coder le génotype des individus de la population. Le codage doit donc être adapté au problème traité.

Plusieurs types de codages sont utilisés dans la littérature, les premiers résultats théoriques sur les algorithmes génétiques ont opté pour un codage par une séquence binaire de longueur fixe à travers la notion de schéma [64]. L'efficacité de l'algorithme génétique dépend donc du choix convenable du type de codage.

#### **b) Génération de la population initiale**

La génération de la population initiale, c'est-à-dire le choix des dispositifs de départ que nous allons faire évoluer, ce choix de la population initiale d'individus conditionne fortement la rapidité de l'algorithme. Néanmoins, une initialisation aléatoire est plus simple à réaliser : les valeurs des gènes sont tirées au hasard selon une distribution uniforme. Toutefois, il peut être utile de guider la génération initiale vers des sous domaines intéressants de l'espace de recherche.

Par exemple lors d'une recherche d'optima dans un problème d'optimisation sous contraintes, il est préférable de produire des éléments satisfaisant les contraintes. La population initiale doit être suffisamment diversifiée et de taille assez importante pour que la recherche puisse parcourir l'espace d'état dans un temps limité.

#### **c) Fonction d'adaptation (Fitness)**

L'évaluation de la Fitness est généralement l'étape dans laquelle on mesure la performance de chaque individu. Pour pouvoir juger la qualité d'un individu et ainsi le comparer aux autres, il faut établir une mesure commune d'évaluation. Aucune règle n'existe pour définir cette fonction, son calcul peut ainsi être quelconque, que ce soit une simple équation ou une fonction affine. La manière la plus simple est de poser la fonction d'adaptation comme la formalisation du critère d'optimisation.

**d) Sélection**

La sélection permet d'identifier statistiquement les meilleurs individus d'une population et d'éliminer les mauvais, pendant le passage d'une génération à une autre, ce processus est basé sur la performance de l'individu. L'opérateur de sélection doit être conçu pour donner également une chance aux mauvais éléments, car ces éléments peuvent, par croisement ou mutation, engendrer une descendance pertinente par rapport au critère d'optimisation. Il existe plusieurs méthodes de sélection [66,67]. Nous ne citerons que deux des plus connues :

- **Méthode de la roulette de loterie** où chaque chromosome sera dupliqué dans une nouvelle population proportionnellement à sa valeur d'adaptation. Son principe est d'associer à chaque individu une portion d'une roue dont la surface dépend uniquement de sa valeur fitness [67].
- **Méthode du tournoi**, Le principe de cette méthode est de tirer aléatoirement un groupe de  $k$  individus parmi la population, et de sélectionner le meilleur d'entre eux. Ce processus est répété jusqu'à ce que le nombre d'individus de la population intermédiaire soit égal au nombre total d'individus formant la population initiale.

**e) Recombinaison**

La recombinaison agit directement sur la structure des chromosomes en modifiant leurs gènes pour obtenir les nouveaux chromosomes d'une nouvelle population. Il existe deux catégories d'opérateurs de recombinaison : l'opérateur de croisement et l'opérateur de mutation. **Opérateur de croisement** : permet la création de nouveaux individus selon un processus fort simple. Il permet donc l'échange d'information entre les chromosomes (individus). Tout d'abord, deux individus, qui forment alors un couple, sont tirés au sein de la nouvelle population issue de la reproduction. Puis un (potentiellement plusieurs) site de croisement

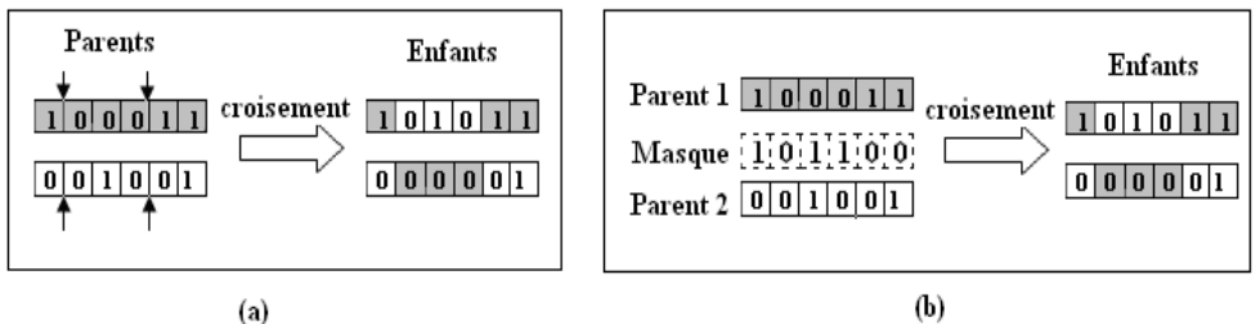
$P$  est tiré aléatoirement. Enfin, selon une probabilité  $P_c$  que le croisement s'effectue.

- Si  $P > P_c$ , le croisement n'aura pas lieu et les parents sont copiés dans la nouvelle génération.
  - Si  $P \leq P_c$ , le croisement se produit et les chromosomes des parents sont croisés pour donner deux enfants qui remplaceront leurs parents dans la nouvelle génération. Il existe différents
-

types de croisement. Les plus connus sont le croisement multipoints et le croisement uniforme de la Figure III-2.

Pour le **croisement multipoints**,  $p$  positions de croisement, avec  $p \in [1, 2, \dots, l-1]$  où  $l$  représente la taille du chromosome, sont choisies aléatoirement pour chaque couple. Ensuite, les gènes entre deux points de croisement successifs sont échangés entre deux parents produisant deux nouveaux individus appelés enfants. Les valeurs typiques de  $p$  sont : 1 (croisement à 1 point) et 2 (croisement à 2 points).

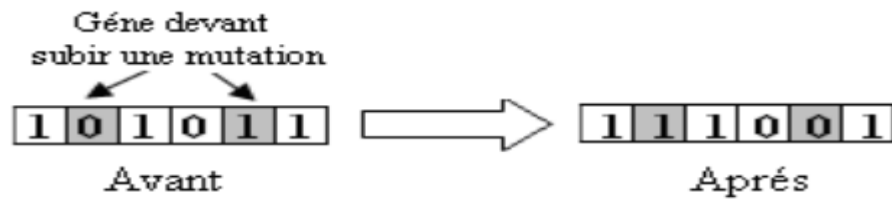
Le **croisement uniforme** est une généralisation du croisement multipoints. Ici, chaque gène du chromosome peut constituer un point de croisement. Un chromosome nommé masque, de taille identique à celle des parents, est créé aléatoirement et la valeur des gènes du masque indique de quel parent l'enfant recevra-t-il son gène.



**Figure III-2 :** (a) Croisement multipoints ( $p=2$ ), (b) Croisement uniforme.

L'**opérateur de mutation** permet d'explorer de nouveaux points dans l'espace de recherche et d'éviter de converger vers les optima locaux. La mutation s'applique sur chaque gène de chaque individu avec une probabilité de mutation  $P_m$  en suivant le même principe que pour le croisement.

- Si  $P > P_m$  la mutation n'aura pas lieu et le gène reste tel qu'il est.
- Si  $P \leq P_m$  la mutation se produit, et le gène sera remplacé par un autre gène tiré aléatoirement parmi les différentes valeurs possibles. Dans le cas d'un codage binaire, cela revient tout simplement à remplacer un 0 par 1 et vice versa, comme le montre la Figure III-3.



**Figure III-3 :** Mutation dans le cas d'un codage binaire.

Contrairement à l'opérateur de croisement, la mutation est souvent considérée comme secondaire ayant pour rôle de restaurer des informations génétiques perdues [68,69].

#### f) Critère d'arrêt

Comme dans tout algorithme itératif, il faut définir un critère d'arrêt. Celui-ci peut être formulé de différentes façons parmi les quelles nous pouvons citer :

- Arrêt de l'algorithme lorsque le résultat atteint une solution satisfaisante.
- Arrêt s'il n'y a pas d'amélioration pendant un certain nombre de générations.
- Arrêt si un certain nombre de générations est dépassé.

### III.3.2.2. Méthode d'Optimisation par Essaim Particulaire

#### III.3.2.2.1. Principe général

L'optimisation par essaim particulaire (OEP), ou *Particle Swarm Optimization* (PSO) en anglais, est un algorithme évolutionnaire qui utilise une population de solutions candidates pour développer une solution optimale au problème. Cet algorithme a été proposé par Russel Eberhart (ingénieur en électricité) et James Kennedy (socio-psychologue) en 1995 [70]. Il s'inspire à l'origine du monde du vivant, plus précisément du comportement social des animaux évoluant en essaim, tels que les bancs de poissons et les vols groupés d'oiseaux. En effet, on peut observer chez ces animaux des dynamiques de déplacement relativement complexes, alors qu'individuellement chaque individu a une « intelligence » limitée, et ne dispose que d'une connaissance locale de sa situation dans l'essaim.

L'information locale et la mémoire de chaque individu sont utilisées pour décider de son déplacement. Des règles simples, telles que « rester proche des autres individus », « aller dans une même direction » ou « aller à la même vitesse », suffisent pour maintenir la cohésion de l'essaim, et permettent la mise en œuvre de comportements collectifs complexes et

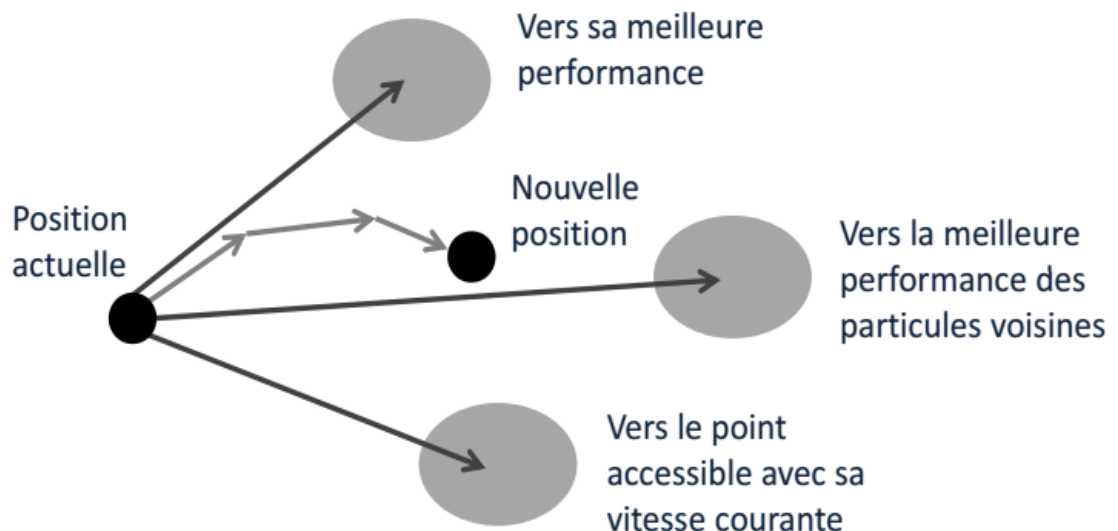
adaptatifs.

L'essaim de particules correspond à une population d'agents simples, appelés particules. Chaque particule est considérée comme une solution du problème, où elle possède une position (le vecteur solution) et une vitesse. De plus, chaque particule possède une mémoire lui permettant de se souvenir de sa meilleure performance (en position et en valeur) et de la meilleure performance atteinte par les particules « voisines » (informatrices): chaque particule dispose en effet d'un groupe d'informatrices, historiquement appelé son voisinage.

Un essaim de particules, qui sont des solutions potentielles au problème d'optimisation, « survole » l'espace de recherche, à la recherche de l'optimum global. Le déplacement d'une particule est influencé par les trois composantes suivantes :

1. Une composante *d'inertie* : la particule tend à suivre sa direction courante de déplacement ;
2. Une composante *cognitive* : la particule tend à se diriger vers le meilleur site par lequel elle est déjà passée ;
3. Une composante *sociale* : la particule tend à se fier à l'expérience de ses congénères et, ainsi, à se diriger vers le meilleur site déjà atteint par ses voisins.

La stratégie de déplacement d'une particule est illustrée dans la figure suivante :



**Figure III-4** : Déplacement d'une particule.



## III.3.2.2.2. Formalisation

Dans un espace de recherche de dimension  $D$ , la particule  $i$  de l'essaim est modélisée par son vecteur position  $\vec{x}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iD})$  et par son vecteur vitesse  $\vec{v}_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iD})$ . La qualité de sa position est déterminée par la valeur de la fonction objective en ce point. Cette particule garde en mémoire la meilleure position par laquelle elle est déjà passée, que l'on note  $\vec{Pbest}_i = (pbest_{i1}, pbest_{i2}, \dots, pbest_{iD})$ . La meilleure position atteinte par les particules de l'essaim est notée  $\vec{Gbest} = (gbest_1, gbest_2, \dots, gbest_D)$ . Nous nous référons à la *version globale* de PSO, où toutes les particules de l'essaim sont considérées comme voisines de la particule  $i$ , d'où la notation  $\vec{Gbest} = (global\ best)$ .

**Remarque :** le terme de « vitesse » est ici abusif, car les vecteurs  $\vec{v}_i$  ne sont pas homogènes à une vitesse. Il serait plus approprié de parler de « direction de déplacement ». Cependant, pour respecter l'analogie avec le monde animal, les auteurs ont préféré utiliser le terme de « vitesse ».

Au départ de l'algorithme, les particules de l'essaim sont initialisées de manière aléatoire/régulière dans l'espace de recherche du problème. Ensuite, à chaque itération, chaque particule se déplace, en combinant linéairement les trois composantes citées ci-dessus. En effet, à l'itération  $t + 1$ , le vecteur vitesse et le vecteur position sont calculés à partir de l'équation (III.40) et de l'équation (III.41), respectivement.

$$v_{i,j}^{t+1} = wv_{i,j}^t + c_1r_{1i,j}^t [pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t] + c_2r_{2i,j}^t [gbest_j^t - x_{i,j}^t], j \in \{1, 2, \dots, D\} \quad (III.40)$$

$$x_{i,j}^{t+1} = x_{i,j}^t + v_{i,j}^{t+1}, j \in \{1, 2, \dots, D\} \quad (III.41)$$

Où  $w$  est une constante, appelée coefficient d'inertie ;  $c_1$  et  $c_2$  sont deux constantes, appelées coefficients d'accélération ;  $r_1$  et  $r_2$  sont deux nombres aléatoires tirés uniformément dans  $[0, 1]$ , à chaque itération  $t$  et pour chaque dimension  $j$ .

Les trois composantes mentionnées ci-dessus (i.e. d'inertie, cognitive et sociale) sont représentées dans l'équation (III.40) par les termes suivants :

1.  $wv_{i,j}^t$  correspond à la composante d'inertie du déplacement, où le paramètre  $w$  contrôle l'influence de la direction de déplacement sur le déplacement futur.
2.  $c_1 r_{i,j}^t [pbest_{i,j}^t - x_{i,j}^t]$  correspond à la composante cognitive du déplacement, où le paramètre  $c1$  contrôle le comportement cognitif de la particule.
3.  $c_2 r_{2i,j}^t [gbest_j^t - x_{i,j}^t]$  correspond à la composante sociale du déplacement, où le paramètre  $c2$  contrôle l'aptitude sociale de la particule.

Une fois le déplacement des particules effectué, les nouvelles positions sont évaluées et les deux vecteurs  $\vec{Pbest}_i$  et  $\vec{Gbest}$  sont mis à jour, à l'itération  $t + 1$ , suivant les deux équations (III.42) (dans le cas d'une minimisation) et (III.43) (dans une version globale de PSO), respectivement. Cette procédure est présentée dans l'Algorithme ci-dessous (Figure III-5), où  $N$  est le nombre de particules de l'essaim.

$$\vec{Pbest}_i(t+1) = \begin{cases} \vec{Pbest}_i(t), & \text{si } f(\vec{x}_i(t+1)) \geq \vec{Pbest}_i(t) \\ \vec{x}_i(t+1), & \text{sinon} \end{cases} \quad (III.42)$$

$$\vec{Gbest}(t+1) = \arg \min_{\vec{Pbest}_i} f(\vec{Pbest}_i(t+1)), 1 \leq i \leq N. \quad (III.43)$$

OEP

**1 Initialiser** aléatoirement  $N$  particules : position et vitesse.

**2 Evaluer** les positions des particules

**3 Pour** chaque particule  $i$ ,  $\vec{Pbest}_i = \vec{x}_i$

**4 Calculer**  $\vec{Gbest}$  selon (III.43)

**5 tant que** le critère d'arrêt n'est pas satisfait **faire**

**6** | **Déplacer** les particules selon (III.40) et (III.41)

**7** | **Evaluer** les positions des particules

**8** | **Mettre à jour**  $\vec{Pbest}_i$  et  $\vec{Gbest}$  selon (III.42) et (III.43)

**9 fin**

**Figure III-5** : Algorithme d'optimisation par essaim particulaire [71].

# **CHAPITRE IV**

---

## **Etude expérimentale**

---

## Chapitre IV

# ETUDE EXPERIMENTALE

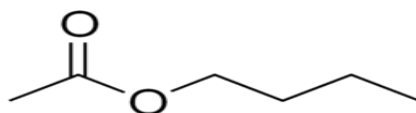
Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques expérimentales utilisées pour la détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + acétate de butyle), (eau + acide formique + acétate d'éthyle) et (eau + acide formique + alcool iso amylique) et le système quaternaire (eau + acide acétique + DCM + MIBK). Cette détermination a été réalisée en utilisant la courbe d'étalonnage représentant la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration de l'eau et de solvant qui permet la construction des droites d'équilibres.

### IV.1. PRODUITS UTILISES

#### IV.1.1. Les solvants utilisés

- **Acétate de butyle**

Acétate de butyle, aussi connu sous le nom éthanoate de butyle, est un liquide transparent, incolore et volatil d'odeur fruité.



**Figure IV-1** : Structure de l'acétate de butyle.

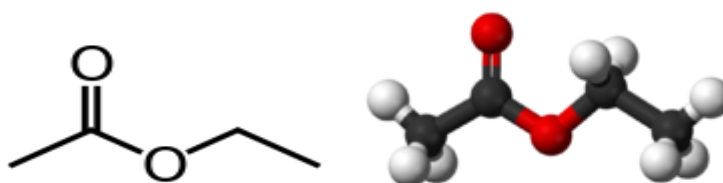
**Tableau IV-1** : Propriétés physico-chimiques de l'acétate de butyle [72].

Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub></b>
Masse molaire (g/mol)	<b>116.15</b>
Point d'ébullition	<b>125.85 °C</b>
Point de fusion	<b>-73.5 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>0.88</b>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	<b>10</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1.3941</b>

L'acétate de butyle est fourni par Biochem avec une pureté de 98% massique.

- **Acétate d'éthyle**

Acétate d'éthyle est un liquide incolore volatile à odeur fruité que l'on peut trouver à l'état naturel dans le rhum ou le raisin.



**Figure IV-2 :** Structure moléculaire de l'acétate d'éthyle.

Il est principalement utilisé comme solvant et entre dans la fabrication des vernis, des encres, des peintures, du vin et des parfums dont les propriétés physico-chimiques sont illustrées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-2 :** Propriétés physico-chimique de l'acétate d'éthyle [73].

Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub></b>
Masse molaire (g/mol)	<b>88.11</b>
Point d'ébullition	<b>77.1 °C</b>
Point de fusion	<b>-83.6 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>0.9003</b>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	<b>87</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1.3723</b>

L'acétate d'éthyle est fourni par Carlo ebra avec une pureté de 99.8 % massique.

- **Alcool isoamylique**

Alcool isoamylique également connu sous le nom isopentyl alcool, est un alcool primaire de formule chimique (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Il est l'un de plusieurs isomères de

l'alcool amylique. Il est un liquide incolore, d'odeur désagréable et étouffante. Légèrement soluble dans l'eau [74].

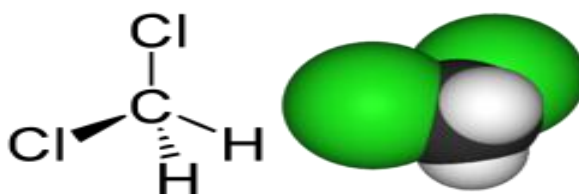
**Tableau IV-3** : Propriétés physico-chimique de l'alcool isoamylique [75].

Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O</b>
Masse molaire (g/mol)	<b>88.15</b>
Point d'ébullition	<b>132 °C</b>
Point de fusion	<b>-117 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>0.81</b>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	<b>30</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1.407</b>

L'alcool isoamylique est fourni par Biochem avec une pureté de 98.5 % massique.

- **Dichlorométhane**

Dichlorométhane ou chlorure de méthylène, est un solvant chloré, dérivé 2 fois chloré du méthane. DCM est un liquide extrêmement volatil, dès 40 degrés, il passe de l'état liquide à l'état de vapeur. Il est peu soluble dans l'eau et miscible avec la plupart des solvants organiques.



**Figure IV-3** : Structure moléculaire de dichlorométhane.

Certaines propriétés physico-chimiques du dichlorométhane sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-4** : Propriétés physico-chimique de dichlorométhane [76].

Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>
Masse molaire (g/mol)	<b>84.93</b>
Point d'ébullition	<b>40 °C</b>
Point de fusion	<b>-95.1 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>1.33</b>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	<b>13</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1.423 – 1.425</b>

Le dichlorométhane est largement utilisé comme :

- intermédiaire de synthèse, par l'industrie chimique
- constituant de décapants pour peinture et vernis
- dégraissant industriel ou domestique (pour le bricolage)
- solvant extracteur de molécules organiques utilisé par l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire et des cosmétiques (il est fréquemment utilisé pour la décaféination du café vert ainsi que pour l'extraction de la théine ou pour préparer divers arômes, mais peut être parfois remplacé par l'extraction au CO<sub>2</sub> supercritique, moins toxique).
- solvant de polymérisation (dont pour la production de polycarbonates).
- gaz utilisé par l'industrie de l'imprimerie sur vêtements pour l'enlèvement des transferts à chaud.

Le dichlorométhane est fourni par Merck avec une pureté de 99.5% massique.

- **MIBK**

Méthyle isobutyle cétone (MIBK) est un liquide incolore avec une nature chimique stable, compatible avec de nombreux produits organiques de formule chimique C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O dont les propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau IV-5** : Propriétés physico-chimique de MIBK [77].

Caractéristique	Valeurs
Formule chimique	<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O</b>
Masse molaire (g/mol)	<b>100.16</b>
Point d'ébullition	<b>116 °C</b>
Point de fusion	<b>-80.3 °C</b>
Densité (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °C	<b>0.80</b>
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	<b>20</b>
Indice de réfraction à 20 °C	<b>1.3958</b>

MIBK est produite à partir de l'acétone avec de l'hydrogène par un procédé en 3 étapes. Tout d'abord l'acétone subit une condensation d'aldol pour donner l'alcool de diacétone, qui aisément déshydrate pour donner de l'oxyde de mésityle. L'oxyde de mésityle peut ensuite être hydrogéné pour donner MIBK.

MIBK est utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique et agrochimique. Il peu aussi être utilisé en peinture, adhésifs et vernus. Une autre utilisation courante du MIBK est comme intermédiaire de synthèse pour un additif anti-ozonant pour les pneus.

Le MIBK est fourni par Sigma-Aldrich avec une pureté de 98.5% massique.

#### IV.1.2. Les acides carboxyliques utilisés

Les acides carboxyliques utilisés sont fournis par Biochem avec une bonne pureté comme montré dans le tableau suivant :

**Tableau IV-6** : Puretés des acides carboxyliques utilisés.

Acide carboxylique	provenance	Pureté (% massique)
Acide formique	Biochem	98
Acide acétique	Biochem	99.5



## IV.2. APPAREILLAGES

Les fractions de chaque phase sont déterminées à l'aide d'un réfractomètre analogique (modèle Nahita 690/1) couplé avec une appareil qui maintenue à la température de fonctionnement.

Les mélanges sont agités à l'aide d'un agitateur magnétique.

Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique (modèle Nahita 5034/200) avec une précision de  $\pm 10^{-4}$  g.

## IV.3. TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

### IV.3.1. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires

L'isotherme de solubilité (courbe binodale) a été déterminée par la méthode de point de trouble [78,79]. Les compositions de la courbe binodale ont été tracées en fonction de l'indice de réfraction et sont utilisées comme courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions des conodale.

#### IV.3.1.1. Courbe d'étalonnage

Pour chaque système, des mélanges binaires de deux composants miscibles sont préparés. Le troisième constituant est ajouté progressivement au mélange à l'aide d'une burette jusqu'à l'apparition d'une turbidité et on mesure l'indice de réfraction de chaque mélange.

L'ensemble des résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (voir l'annexe) et représentés dans les figures (voir le chapitre V). Ces figures ont servi des courbes d'étalonnage pour déterminer les compositions inconnues des deux phases nécessaires à la construction des droites d'équilibres.

#### IV.3.1.2. Détermination de la courbe binodale

Les points de la courbe de solubilité (ou courbe binodale) ont été obtenus de la manière suivante :

Des mélanges binaires de deux composants miscibles (soluté+diluant) (1) ou (soluté+solvant) (2) sont préparés et pesés et on note ces poids ( $m_i$ ). Le troisième constituant

soit le solvant (1) ou le diluant (2) est ajouté goutte à goutte au mélange binaire à l'aide d'une burette. Ce mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à l'apparition d'un trouble, et on pèse les nouveaux mélanges, on note ces poids ( $m_T$ ). Toutes les pesées sont faites à l'aide d'une balance analytique (modèle Nahita 5034/200, avec une précision de  $\pm 0,0001$  g).

À partir de ces masses on calcule les fractions massiques de chaque constituant du mélange ternaire obtenu par la relation suivante :

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

Où  $x_i$  : La fraction massique du constituant (**i**).

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

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

#### IV.3.1.3. Détermination des droites d'équilibres

Un mélange contenant trois constituants (eau + acide formique + solvant) a été préparé en prenant 10 g de solvant et 10 g d'eau. Ensuite, on ajoute 0,5 à 8,5 g d'acide formique à ce mélange si le solvant est l'acétate de butyle ou l'alcool iso amylique. Dans le cas de l'acétate d'éthyle, on ajoute seulement 0,5 à 5 g d'acide formique dans le mélange solvant-eau. Dans ce dernier cas, l'ajoute de plus de 5 g d'acide formique conduit à une seule phase homogène.

Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique pendant 3 h, pour assurer le contact intime entre les phases, l'équilibre est atteint en laissant le mélange dans une ampoule à décanter de 250 ml au repos d'au moins 24 heures pour permettre la séparation des deux phases.

Des échantillons de la phase organique et la phase aqueuse ont été prélevés avec une seringue. Ensuite, les indices de réfraction des deux phases résultantes ont été mesurés à l'équilibre.

### **IV.3.2. Détermination des équilibres liquide-liquide des systèmes quaternaire**

#### **IV.3.2.1. Courbe d'étalonnage**

L'ensemble des résultats obtenus sont résumés dans les tableaux (voir l'annexe) et représentés dans les figures (voir le chapitre V).

#### **IV.3.2.2. Détermination de la courbe binodale**

Pour les systèmes quaternaires : différents mélanges binaires de deux composants miscibles (soluté + diluant) (1) ou (soluté + solvant mixte) (2) sont préparés. Dans ce cas deux solvants sont mélangés et considérés comme un solvant mixte. Le solvant mixte contient des proportions différentes de DCM et MIBK tel que : (0% DCM+100% MIBK), (25% DCM+75% MIBK), (50% DCM+50% MIBK), (75% DCM+25% MIBK) et (100% DCM+0% MIBK). Pour chaque solvant mixte, les courbes de miscibilité individuelles ont été déterminées de la même manière du système ternaire.

#### **IV.3.2.3. Détermination des droites d'équilibres**

Les tie lines ont été déterminées à partir de la préparation des mélanges de poids connu de l'eau, d'acide acétique et de solvant mixte. Le mélange a été agité avec un agitateur magnétique pendant 3 h et après repos pendant 24 heures à 301,15 K et à la pression atmosphérique, le système est à l'équilibre. Des échantillons ont été prélevés avec une seringue de la phase supérieure (phase riche en solvant) et la phase inférieure (phase riche en eau). Ensuite, nous avons procédé à la mesure des indices de réfraction de ces échantillons.

# **CHAPITRE V**

---

## **Résultats et discussions**

---

## *Chapitre V*

# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

---

### **V.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX**

Nous débuterons ce chapitre par une présentation de tous les résultats d'équilibre liquide-liquide obtenus expérimentalement pour les systèmes ternaires et quaternaires considérés utilisant différentes représentations graphiques ainsi que leurs discussions. Ensuite, nous présenterons les paramètres d'interaction de tous les systèmes obtenus par l'application du modèle thermodynamique NRTL à l'aide de deux méthodes d'optimisation qui sont l'algorithme génétique et l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire.

#### **V.1.1. Systèmes ternaires**

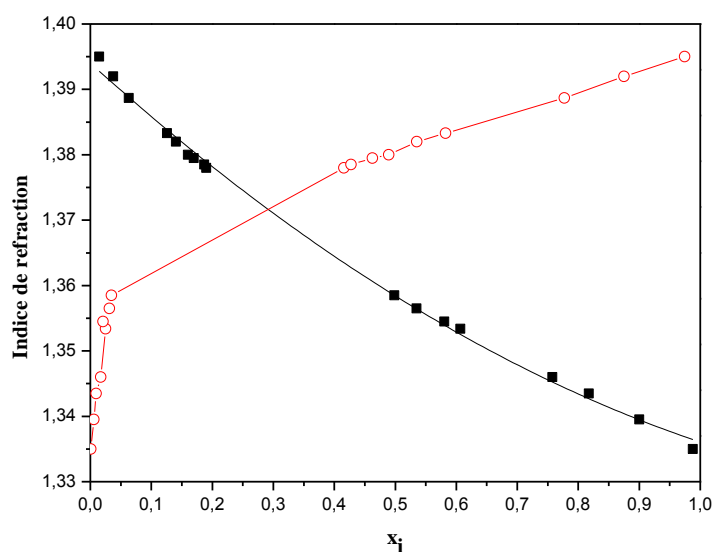
Les résultats expérimentaux exprimés en fraction massiques concernant les équilibres liquide-liquide obtenus à 291.15 K pour les trois systèmes ternaires (eau + acide formique + acétate de butyle), (eau + acide formique + acétate d'éthyle) et (eau + acide formique + alcool isoamylique) sont présentés dans les sections suivantes.

##### **V.1.1.1. Système eau + acide formique + acétate de butyle**

Les données expérimentales de la courbe binodale et des droites d'équilibres sont indiqués dans les Tableaux V-1 et V-2 respectivement. Les mêmes résultats obtenus ont été tracés dans un diagramme de phase triangulaire qui a été représenté sur la Figure V-2.

##### **a) Courbe d'étalonnage**

La Figure V-1 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et d'acétate de butyle.



**Figure V-1 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)}, -■- eau, -○- acétate de butyle.

### b) Courbe de solubilité

**Tableau V-1 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)} à T= 291.15 K.

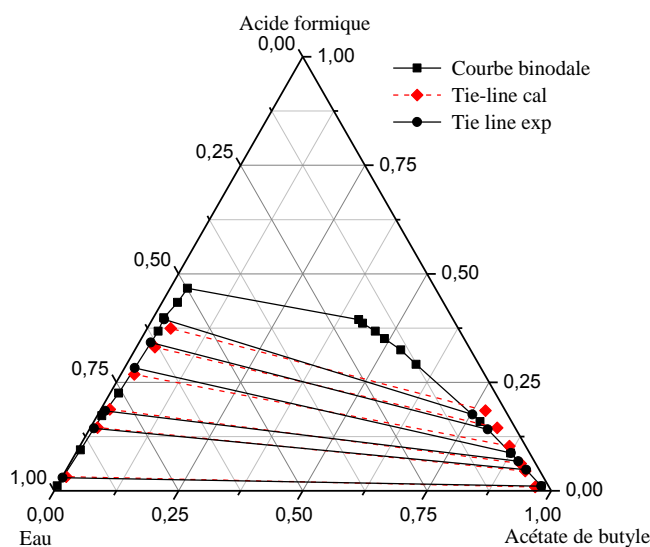
$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9879	0,0114	0,0007
0,9002	0,0939	0,0059
0,8174	0,1731	0,0095
0,7575	0,2252	0,0173
0,6069	0,3679	0,0252
0,5804	0,3986	0,0210
0,5348	0,4338	0,0314
0,4985	0,4669	0,0346
0,1902	0,3941	0,4157
0,1866	0,3861	0,4273
0,1697	0,3679	0,4624
0,1600	0,3506	0,4894
0,1405	0,3243	0,5352
0,1259	0,2916	0,5825
0,0631	0,1595	0,7774
0,0377	0,0873	0,8750
0,0148	0,0108	0,9744

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-2 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)} à T= 291.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
0,0148	0,0108	0,9744	0,9678	0,0301	0,0021
0,0258	0,0485	0,9257	0,8482	0,1437	0,0081
0,0319	0,0680	0,9001	0,8050	0,1844	0,0106
0,0376	0,0869	0,8755	0,6962	0,2832	0,0206
0,0567	0,1418	0,8015	0,6350	0,3414	0,0236
0,0707	0,1759	0,7534	0,5808	0,3949	0,0243

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



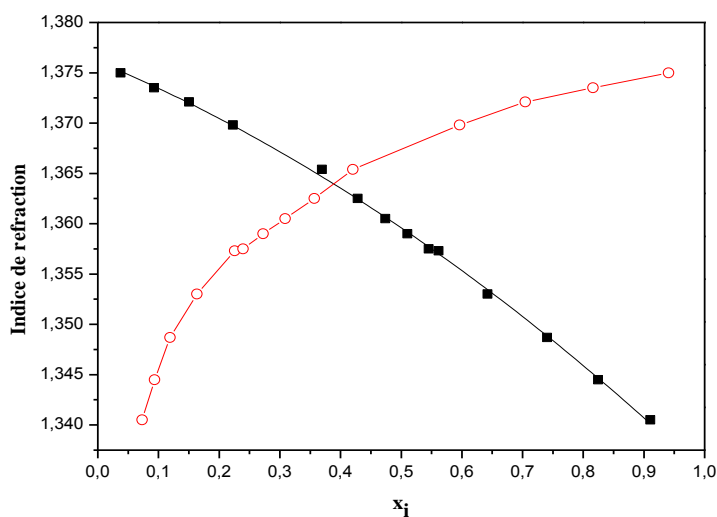
**Figure V-2 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate de butyle (3)} à T= 291.15 K

### V.1.1.2. Système eau + acide formique + acétate d'éthyle

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

## a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-3 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et d'acétate d'éthyle.



**Figure V-3 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)}, -■- eau, -○- acétate d'éthyle.

## b) Courbe de solubilité

**Tableau V-3 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)} à T= 291.15 K.

$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9107	0,0163	0,0730
0,8243	0,0822	0,0935
0,7406	0,1404	0,119
0,6423	0,1942	0,1635
0,5580	0,2127	0,2293
0,5452	0,2152	0,2396
0,5103	0,2174	0,2723
0,4737	0,2174	0,3089
0,4283	0,2149	0,3568
0,3693	0,2101	0,4206
0,2229	0,1806	0,5965
0,1504	0,1451	0,7045
0,0926	0,0913	0,8161
0,0378	0,0215	0,9407

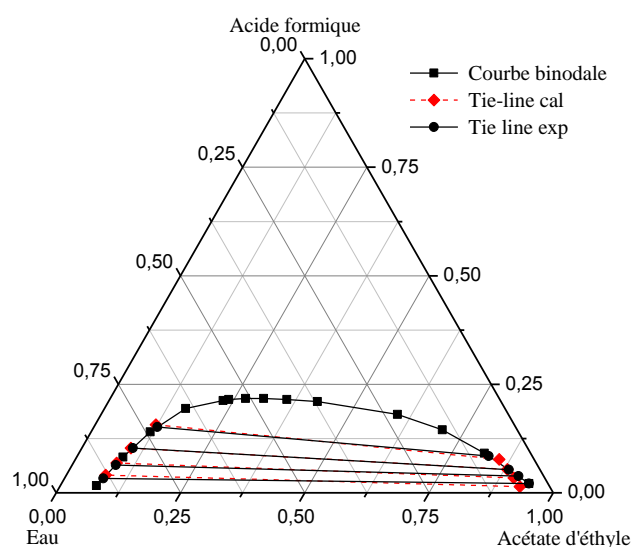


## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-4 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)} à T= 291.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
0,0378	0,0215	0,9407	0,8888	0,0329	0,0783
0,0504	0,0385	0,9111	0,8477	0,0642	0,0881
0,0625	0,0532	0,8843	0,7942	0,1032	0,1026
0,0875	0,0844	0,8281	0,7205	0,1516	0,1279

Ces résultats expérimentaux sont représentés dans la figure suivante :



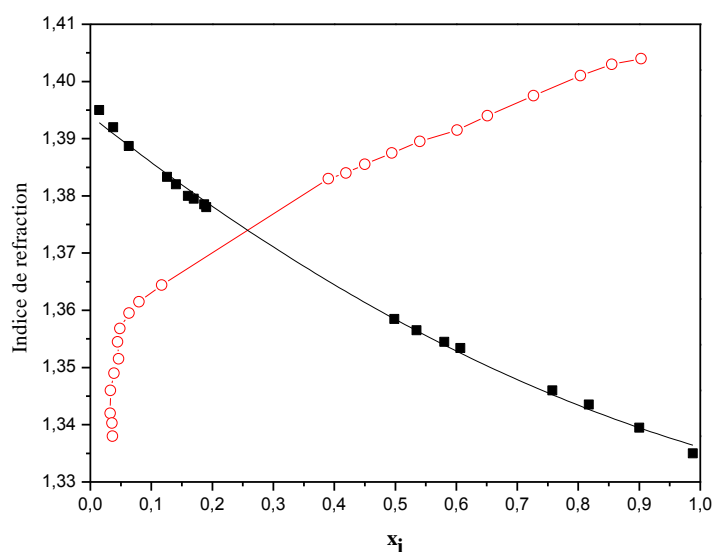
**Figure V-4 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)} à T= 291.15 K.

## V.1.1.3. Système eau + acide formique + alcool isoamylique

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

## a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-5 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de l'alcool isoamylique.



**Figure V-5 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)}, -■- eau, -○- alcool isoamylique.

### b) Courbe de solubilité

**Tableau V-5 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)} à T= 291.15 K.

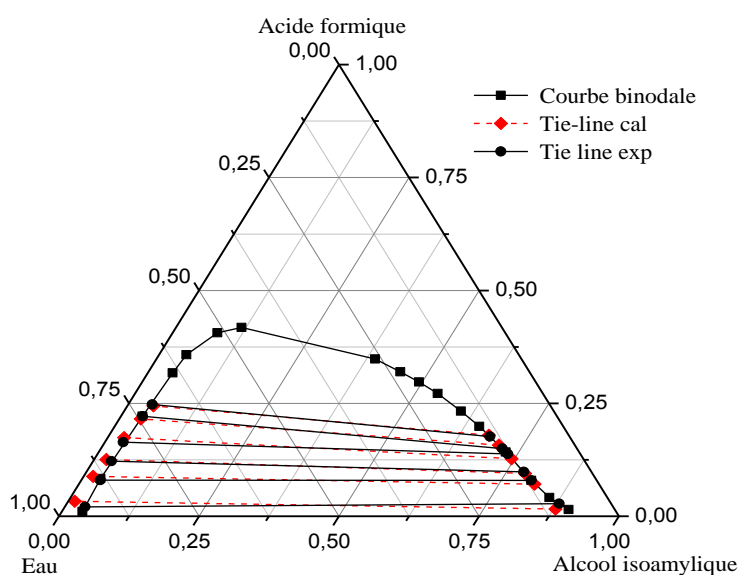
$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9528	0,0107	0,0365
0,8838	0,0837	0,0325
0,74	0,2213	0,0387
0,6381	0,3172	0,0447
0,5937	0,3577	0,0486
0,5138	0,4063	0,0799
0,465	0,4182	0,1168
0,2611	0,3484	0,3905
0,2305	0,3196	0,4499
0,2086	0,2970	0,4944
0,1877	0,2719	0,5404
0,1659	0,2327	0,6014
0,1498	0,1992	0,6510
0,1307	0,1424	0,7269
0,1171	0,0791	0,8038
0,1036	0,0412	0,8552
0,0823	0,0148	0,9029

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-6 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système ternaire {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)} à T= 291.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
0,0927	0,0281	0,8792	0,9428	0,0208	0,0364
0,1171	0,0791	0,8038	0,8863	0,0801	0,0336
0,1209	0,0981	0,7810	0,8454	0,1219	0,0327
0,1297	0,1378	0,7325	0,8031	0,164	0,0329
0,1334	0,1501	0,7165	0,7399	0,2217	0,0384
0,1421	0,1766	0,6813	0,7093	0,2476	0,0431

Les résultats expérimentaux de ces deux tableaux sont montrés dans la figure suivante :



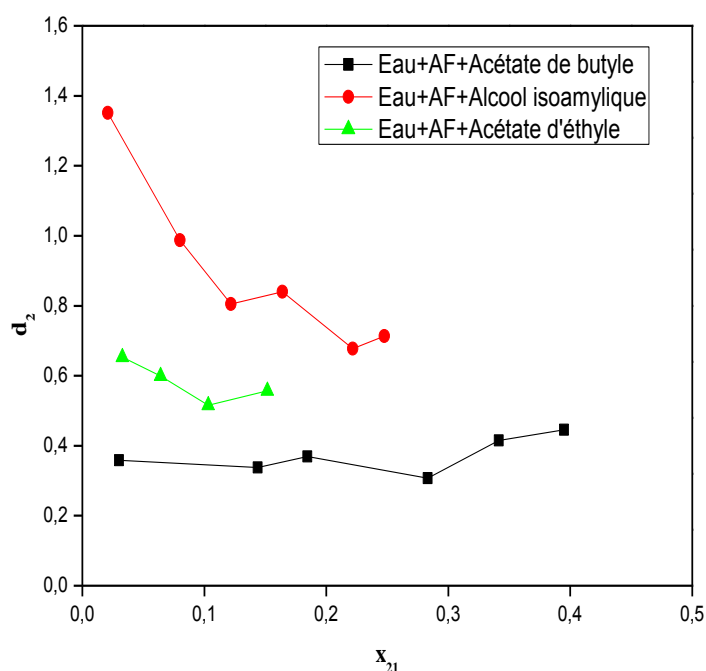
**Figure V-6 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide formique (2) + alcool isoamylique (3)} à T= 291.15 K.

Les diagrammes d'équilibre liquide-liquide observés dans les Figures V-2, V-4 et V-6 sont de type I [80], avec l'un des mélange binaire qui présente une lacune de miscibilité. D'après l'allure ou la forme des droites d'équilibres on peut dire que la solubilité de l'acide formique dans l'eau est plus élevée que dans l'acétate de butyle, l'acétate d'éthyle et l'alcool isoamylique.

#### V.1.1.4. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide

##### V.1.1.4.1. Coefficient de distribution

La Figure V-7 représente la courbe de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide formique dans la phase aqueuse pour les trois systèmes ternaires étudiés. Les valeurs de coefficient de distribution ( $d_1$  et  $d_2$ ) sont présentées dans le Tableau V-7.

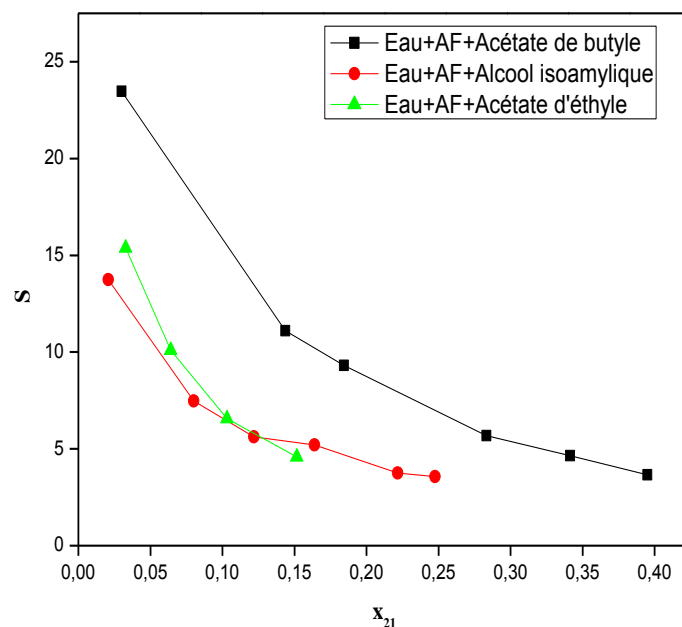


**Figure V-7 :** Courbe de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique de l'acide formique (AF) dans la phase aqueuse.

##### V.1.1.4.2. Facteur de séparation

L'efficacité de l'extraction de l'acide formique par solvant est donnée par le facteur de séparation. Une valeur élevée de ce facteur est une indication de la capacité du solvant correspondant pour séparer l'acide formique de l'eau.

Ces valeurs sont présentées dans le Tableau V-7 et sont également représentés dans la Figure V-8.



**Figure V-8 :** Courbe de facteur de séparation en fonction de la fraction massique de l'acide formique (AF) dans la phase aqueuse.

**Tableau V-7 :** Coefficient de distribution de l'eau  $d_1$  et de l'acide formique  $d_2$  et facteur de séparation  $S$  du système {eau (1) + acide formique (2) + solvant(3)} à  $T= 291.15$  K.

$d_1$	$d_2$	$S$
<b>Eau (1) + acide formique (2) + acétate de butyle (3)</b>		
0,0153	0,3588	23,4629
0,0304	0,3375	11,0959
0,0396	0,3688	9,3058
0,0540	0,3068	5,6816
0,0893	0,4153	4,6516
0,1217	0,4454	3,6592
<b>Eau (1) + acide formique (2) + acétate d'éthyle (3)</b>		
0,0425	0,6534	15,3741
0,0594	0,5996	10,0942
0,0786	0,5155	6,5585
0,1214	0,5567	4,5856

Eau (1) + acide formique (2) + alcool isoamylique (3)		
0,0983	1,3510	13,7399
0,1321	0,9875	7,4743
0,1430	0,8048	5,6273
0,1615	0,8402	5,2028
0,1803	0,6770	3,7552
0,2003	0,7132	3,5602

D'après la Figure V-8 et le Tableau V-7, on note que tous les valeurs du facteur de séparation obtenus sont supérieures à 1 (variant entre 3.5602 et 23.4629), ce qui signifie que l'extraction de l'acide formique par les trois solvants (acétate de butyle, acétate d'éthyle et l'alcool isoamylique) est possible. Ainsi, on constate que le solvant (acétate de butyle) a un facteur de séparation plus élevé que les autres solvants, et peut servir comme un solvant approprié pour l'extraction de l'acide formique à partir des solutions aqueuses.

#### V.1.1.5. Fiabilité des données d'équilibres

La fiabilité des données expérimentales (tie-line) peut être vérifiée par l'application des corrélations d'Othmer-Tobias [81] et Hand [82] avec des expressions définies par les équations (V.1) et (V.2), respectivement :

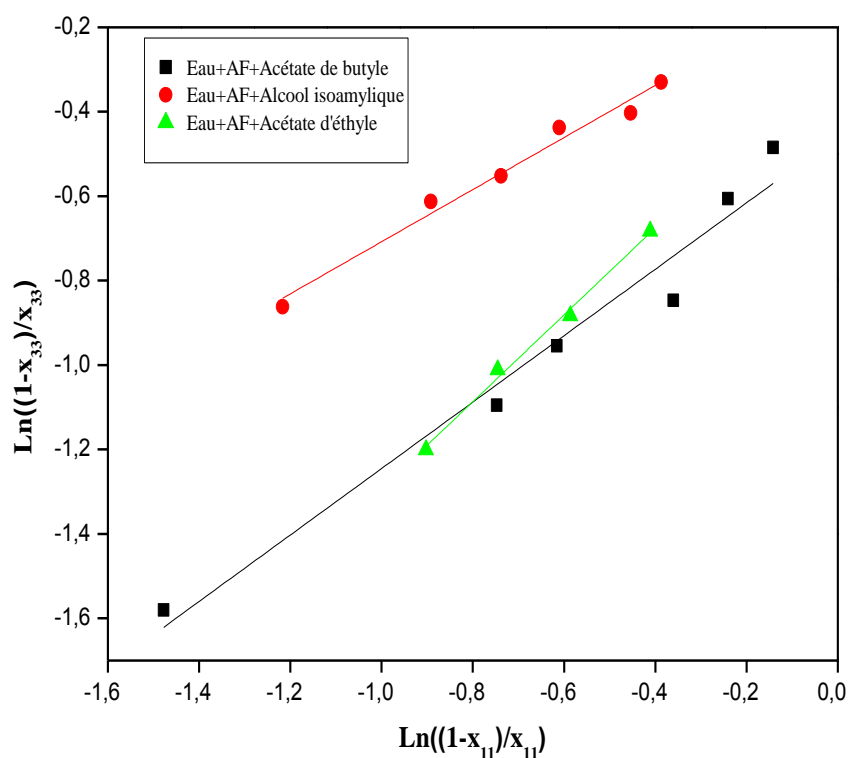
$$\ln \left[ \frac{1-x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[ \frac{1-x_{11}}{x_{11}} \right] \quad (\text{V.1})$$

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

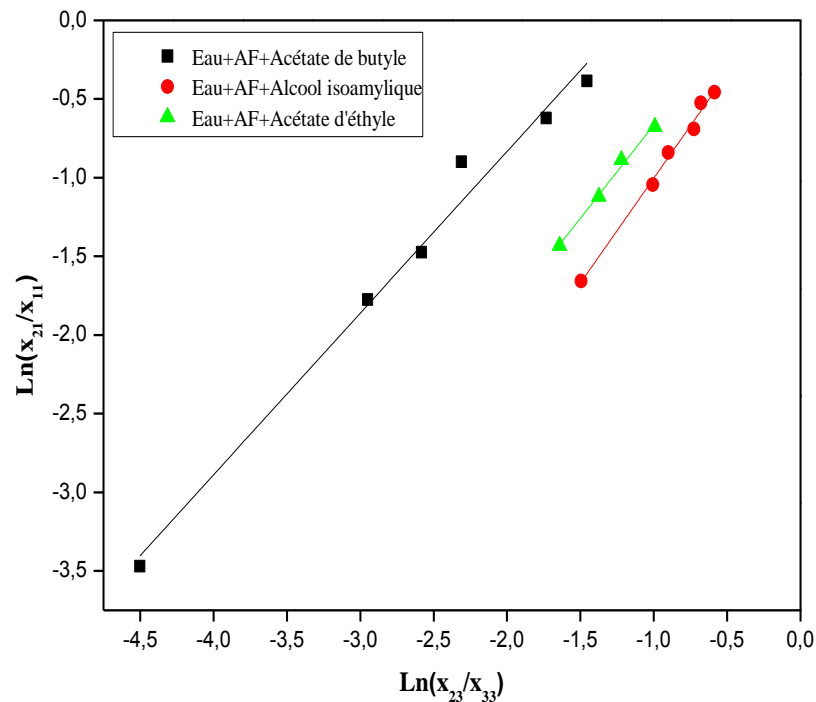
Où  $x_{11}$  et  $x_{21}$  sont les fractions massique de l'eau et de l'acide carboxylique dans la phase aqueuse respectivement, tandis que  $x_{23}$  et  $x_{33}$  sont les fractions massiques de l'acide carboxylique et de solvant dans la phase organique respectivement.  $a_1, b_1, a_2$  et  $b_2$  sont les paramètres des corrélations d'Othmer-Tobias et de Hand respectivement. Ces paramètres sont rapportés dans le Tableau V-8, et sont représentés graphiquement sur les Figures V-9 et V-10 pour les systèmes étudiés.

**Tableau V-8 :** Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour les systèmes ternaire {eau (1) + acide formique (AF) (2) + solvants (3)} à T= 291.15K.

Systèmes ternaires	Corrélations					
	Othmer-Tobias			Hand		
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
<i>Eau+AF+Acétate de butyle</i>	-0,4582	0,7869	0,9602	1,2235	1,0280	0,9826
<i>Eau+AF+Acétate d'éthyle</i>	-0,2636	1,0290	0,9921	0,5186	1,1841	0,9890
<i>Eau+AF+Alcool isoamylique</i>	-0,0961	0,6172	0,9782	0,3292	1,3323	0,9904



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



**Figure V-10 :** Corrélation de Hand.

D'après les valeurs du facteur de corrélation  $R^2$  montrés dans le Tableau V-8 et les Figures V-9 et V-10, il peut être conclu que la corrélation de Hand semble être la mieux indiquée pour représenter les données d'équilibre liquide-liquide pour les systèmes étudiés que la corrélation d'Othmer-Tobias.

## V.1.2. Systèmes quaternaires

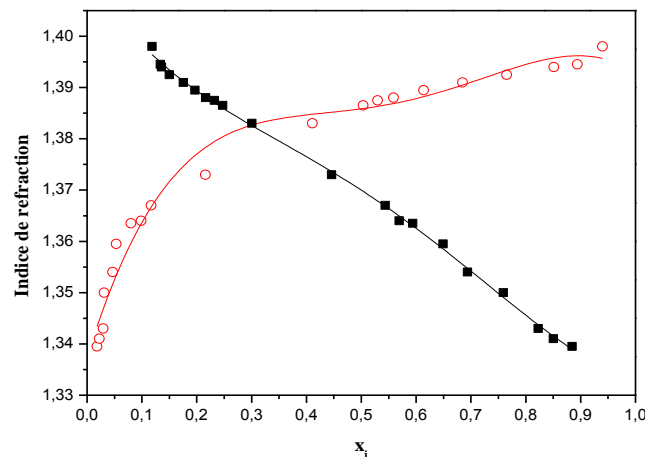
### V.1.2.1. Système eau + acide acétique + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK)

Les données expérimentales de la courbe de solubilité et des droites d'équilibre de ce système sont résumées dans les Tableaux V-9 et V-10, et représentées par la Figure V-12.

#### a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-11 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK).





**Figure V-11 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

### b) Courbe de solubilité

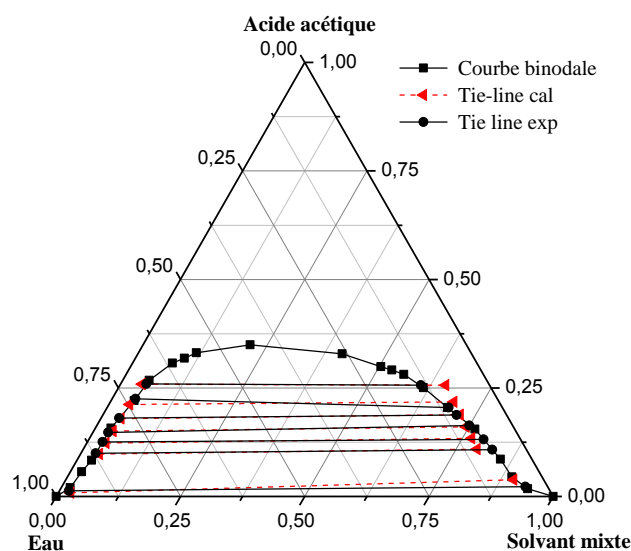
**Tableau V-9 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9616	0,0202	0,0182
0,9203	0,0571	0,0226
0,8872	0,0833	0,0295
0,8111	0,1577	0,0312
0,7324	0,2209	0,0467
0,6792	0,2676	0,0532
0,6127	0,3072	0,0801
0,5828	0,3188	0,0984
0,5522	0,3312	0,1166
0,4350	0,3492	0,2158
0,2606	0,3285	0,4109
0,1971	0,2993	0,5036
0,1787	0,2914	0,5299
0,1596	0,2814	0,5590
0,1360	0,2504	0,6136
0,1105	0,2048	0,6847
0,0800	0,1549	0,7651
0,0630	0,0858	0,8512
0,0606	0,0452	0,8942
0,0421	0,0179	0,9400

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-10 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,2040	0,0306	0,7653	0,9924	0,0041	0,0035
0,2759	0,1294	0,5946	0,9612	0,0329	0,0059
0,2897	0,1538	0,5565	0,9514	0,0425	0,0061
0,3211	0,1811	0,4978	0,9429	0,0507	0,0064
0,3536	0,1973	0,4491	0,9282	0,0641	0,0077
0,3687	0,2098	0,4215	0,9055	0,084	0,0105



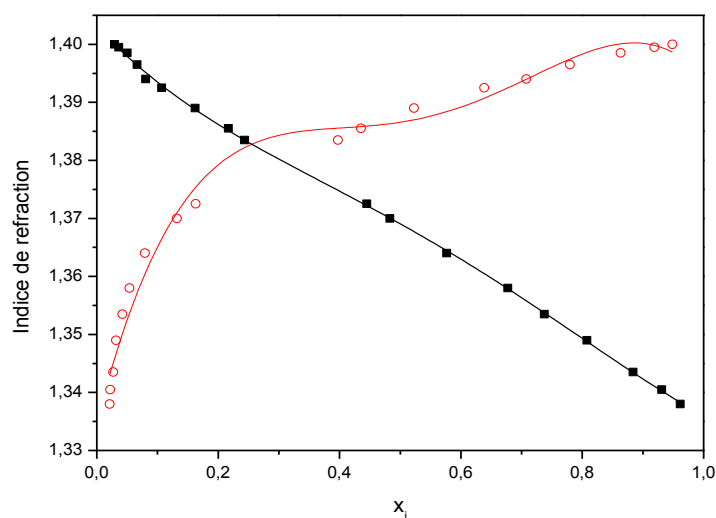
**Figure V-12 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

#### V.1.2.2. Système eau + acide acétique + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK)

Les données expérimentales de la courbe binodale et des droites d'équilibres sont indiqués dans les Tableaux V-11 et V-12, respectivement.

##### a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-13 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK).



**Figure V-13 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

#### b) Courbe de solubilité

**Tableau V-11 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

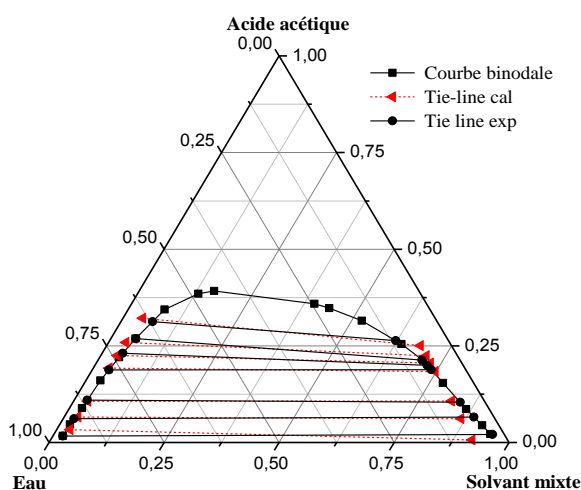
$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9614	0,0172	0,0214
0,9311	0,0466	0,0223
0,8838	0,0891	0,0271
0,8078	0,1606	0,0316
0,7374	0,2205	0,0421
0,6773	0,2689	0,0538
0,5765	0,3441	0,0794
0,483 0	0,3849	0,1321
0,4449	0,3920	0,1631
0,2436	0,3590	0,3974
0,2168	0,3478	0,4354
0,1623	0,3151	0,5226
0,1068	0,2546	0,6386
0,0806	0,2117	0,7077
0,0664	0,1539	0,7797
0,0501	0,0864	0,8635
0,0365	0,0444	0,9191
0,0294	0,0219	0,9487

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-12 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
0,1215	0,0293	0,8492	0,9907	0,0051	0,0042
0,1891	0,0858	0,7251	0,9756	0,0197	0,0047
0,2230	0,1286	0,6483	0,9578	0,0364	0,0059
0,2787	0,2100	0,5113	0,9249	0,0670	0,0081
0,2857	0,2194	0,4949	0,9031	0,0864	0,0104
0,2962	0,2302	0,4736	0,8818	0,1050	0,0132
0,3702	0,2547	0,3750	0,8529	0,1294	0,0178

Les résultats de ces deux Tableaux V-11 et V-12 sont représentés dans la Figure V-14.



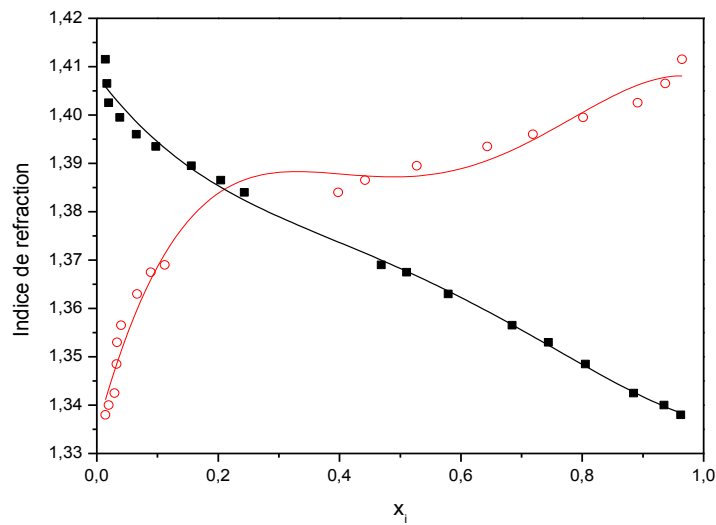
**Figure V-14 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {Eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

### V.1.2.3. Système eau + acide acétique + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK)

Les données expérimentales de la courbe de solubilité et des droites d'équilibre de ce système sont résumées dans les Tableaux V-13 et V-14, et représentées par la Figure V-16.

#### a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-15 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK).



**Figure V-15 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

### b) Courbe de solubilité

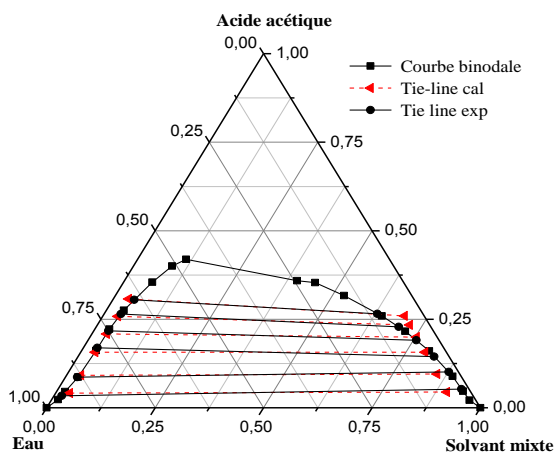
**Tableau V-13 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9625	0,0231	0,0144
0,9348	0,0457	0,0195
0,8845	0,0862	0,0293
0,8054	0,1618	0,0328
0,7444	0,2222	0,0334
0,6844	0,2754	0,0402
0,579	0,3547	0,0663
0,5106	0,4004	0,0890
0,4689	0,4190	0,1121
0,2433	0,3590	0,3977
0,2045	0,3534	0,4421
0,1558	0,3167	0,5275
0,0973	0,2593	0,6434
0,0652	0,2160	0,7188
0,0379	0,1606	0,8015
0,0195	0,0890	0,8915
0,0168	0,0465	0,9367
0,0144	0,0213	0,9643

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-14 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
0,0800	0,0736	0,8464	0,9859	0,0104	0,0036
0,1008	0,1356	0,7636	0,9659	0,0283	0,0058
0,1456	0,1821	0,6723	0,9333	0,0594	0,0073
0,2047	0,2223	0,573	0,9126	0,0794	0,008
0,2663	0,246	0,4877	0,8891	0,1012	0,0096
0,3415	0,2593	0,3991	0,8646	0,1224	0,013

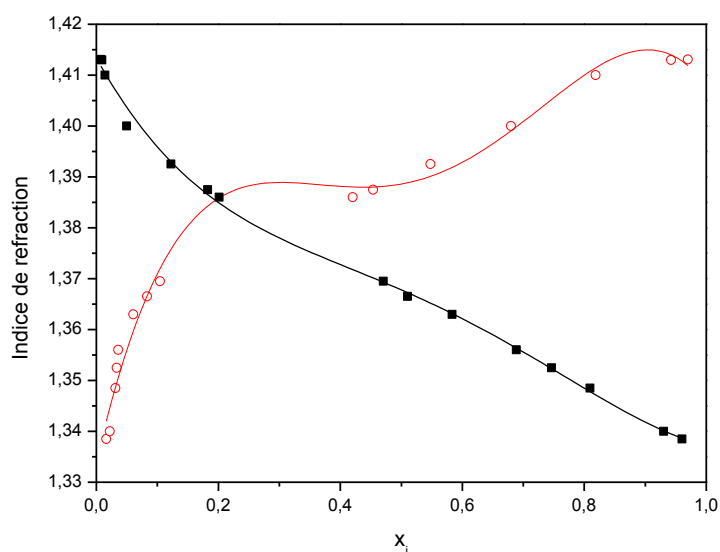


**Figure V-16 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

#### V.1.2.4. Système eau + acide acétique + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK)

##### a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-17 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et du solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK).



**Figure V-17 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

### b) Courbe de solubilité

**Tableau V-15 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système ternaire {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

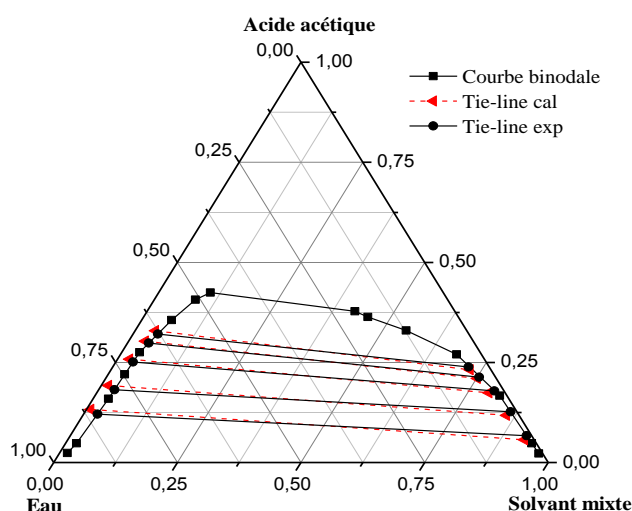
$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9604	0,0234	0,0162
0,9300	0,0478	0,0222
0,8096	0,1591	0,0313
0,7463	0,2204	0,0333
0,6885	0,2754	0,0361
0,5835	0,3557	0,0608
0,5101	0,4066	0,0833
0,4706	0,4248	0,1046
0,2016	0,3779	0,4205
0,1828	0,3633	0,4539
0,1223	0,3298	0,5479
0,0499	0,2702	0,6799
0,0143	0,1669	0,8188
0,0094	0,0482	0,9424
0,0077	0,0224	0,9699

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-16 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
0,0469	0,0922	0,8609	0,9531	0,0405	0,0064
0,0564	0,1684	0,7753	0,9280	0,0643	0,0077
0,0823	0,2276	0,6901	0,8965	0,0946	0,0089
0,1328	0,2554	0,6117	0,8700	0,1184	0,0116
0,1609	0,2761	0,5630	0,8551	0,1310	0,0139

La représentation graphique des données des deux Tableaux V-15 et V-16 est montrée dans la figure suivante :



**Figure V-18 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

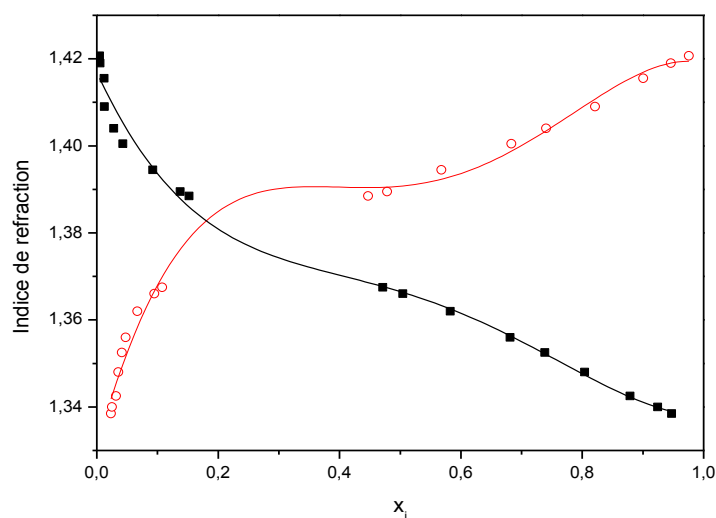
#### V.1.2.5. Système eau + acide acétique + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK)

Les données expérimentales de la courbe de solubilité et des droites d'équilibre de ce système sont résumées dans les Tableaux V-17 et V-18, et représentées par la Figure V-20.

##### a) Courbe d'étalonnage

La Figure V-19 représente la variation de l'indice de réfraction en fonction des compositions massiques d'eau et de solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK).





**Figure V-19 :** Courbe d'étalonnage du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)}, -■- eau, -○-solvant mixte.

### b) Courbe de solubilité

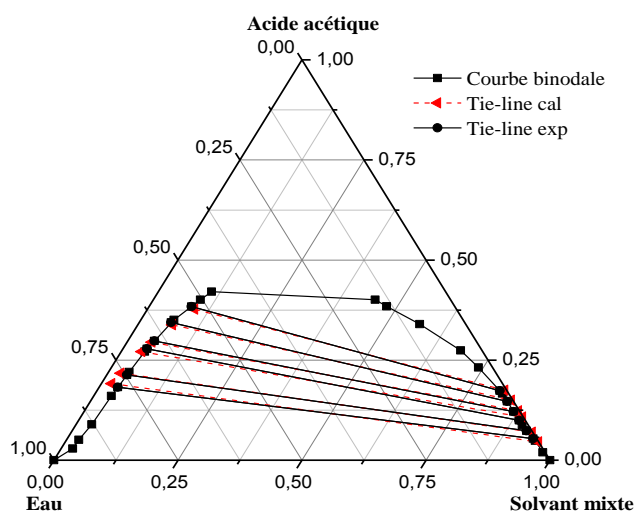
**Tableau V-17 :** Données expérimentales de la courbe de solubilité du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,9472	0,0292	0,0236
0,9242	0,0509	0,0249
0,8789	0,0892	0,0319
0,8041	0,1603	0,0356
0,7382	0,2205	0,0413
0,6812	0,2710	0,0478
0,5827	0,3505	0,0668
0,5042	0,4009	0,0949
0,4716	0,4207	0,1077
0,1521	0,4006	0,4473
0,1373	0,3842	0,4785
0,0924	0,3399	0,5677
0,0430	0,2739	0,6831
0,0281	0,2316	0,7403
0,0126	0,1664	0,8210
0,0123	0,0873	0,9004
0,0056	0,0483	0,9461
0,0048	0,0195	0,9757

## c) Droites d'équilibres

**Tableau V-18 :** Données expérimentales des droites d'équilibres (tie line) du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Phase Organique (Extrait)			Phase Aqueuse (Raffinat)		
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
0,0306	0,0726	0,8967	0,9257	0,0649	0,0094
0,0455	0,0971	0,8574	0,9114	0,0781	0,0104
0,0542	0,1294	0,8164	0,8777	0,1089	0,0134
0,0538	0,1563	0,7899	0,8657	0,1191	0,0152
0,0533	0,1875	0,7592	0,8351	0,1456	0,0194
0,0596	0,2181	0,7224	0,7994	0,1732	0,0274



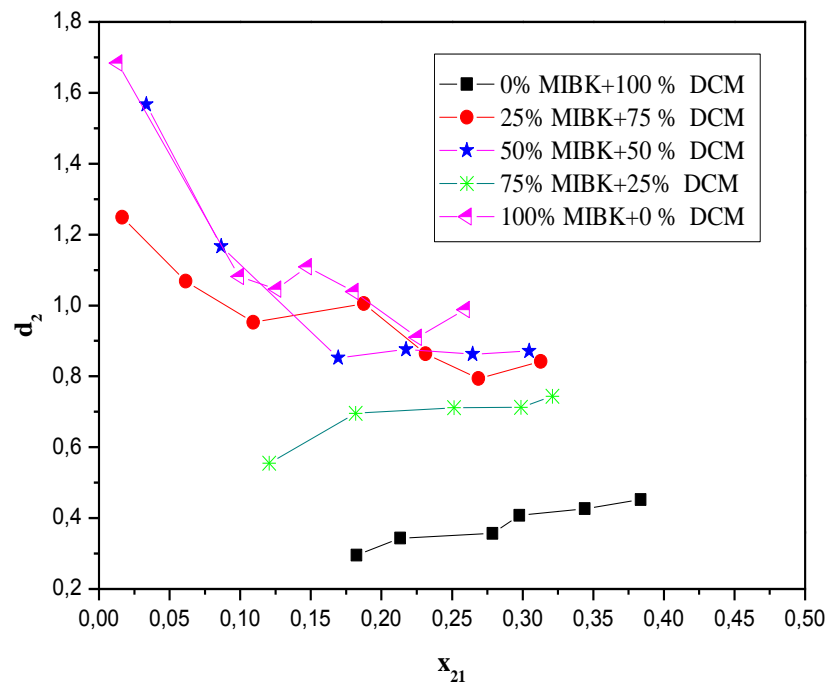
**Figure V-20 :** Diagramme ternaire d'équilibre liquide-liquide du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Comme le montre les Figures V-12, V-14, V-16, V-18 et V-20, seulement l'un des mélanges binaires présente une lacune de miscibilité, ce qui les caractérise comme diagrammes du type I selon Treybal.

#### V.1.2.6. Evaluation de la capacité d'extraction liquide-liquide

##### V.1.2.6.1. Coefficient de distribution

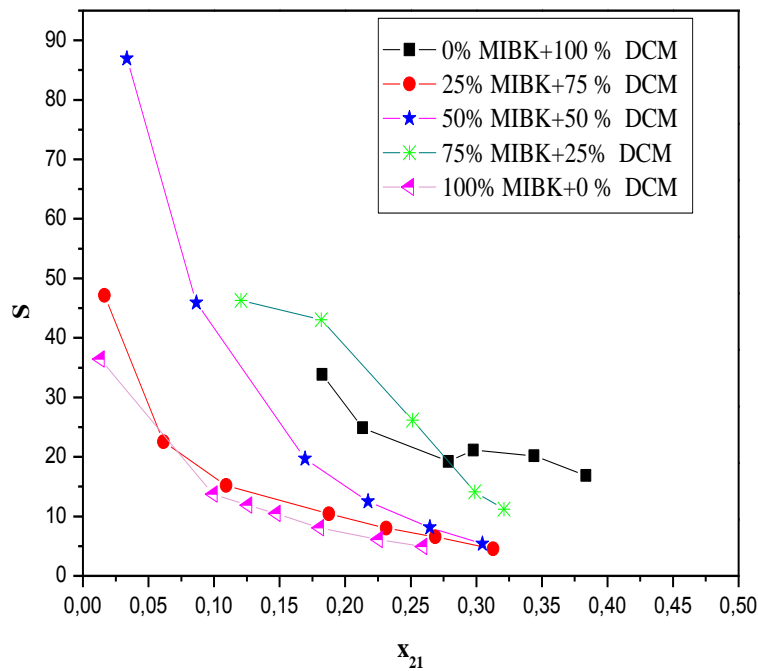
L'évolution de coefficient de distribution en fonction de la fraction massique en acide acétique dans la phase aqueuse est tracée sur la Figure V-21.



**Figure V-21 :** Courbe de coefficient de distribution en fonction de fraction massique de l'acide acétique dans la phase aqueuse.

#### V.1.2.6.2. Facteur de séparation

Les figures ci-dessous, illustrent les valeurs expérimentales de facteur de séparation (S) de chaque solvant mixte à  $T = 301.15$  K. D'après ces figures, l'extraction de l'acide acétique avec le solvant mixte (50% MIBK + 50% DCM) est plus prononcée que les autres solvants mixtes (les valeurs expérimentales de facteur de séparation S avec le solvant mixte (50% MIBK + 50% DCM) sont supérieures aux autres solvants mixtes).



**Figure V-22 :** Courbe de facteur de séparation en fonction de fraction massique de l'acide acétique dans la phase aqueuse.

Les valeurs de coefficient de distribution ( $d_1$  et  $d_2$ ) et facteur de séparation  $S$  pour chaque solvant mixte sont résumés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau V-19 :** Coefficient de distribution de l'eau  $d_1$  et de l'acide formique  $d_2$  et facteur de séparation  $S$  du système {eau (1) +acide acétique (2) + solvant mixte (DCM + MIBK) (3)} à  $T= 301.15$  K.

$d_1$	$d_2$	$S$
<b>0%DCM+100%MIBK</b>		
0,0462	1,6842	36,4573
0,0789	1,0815	13,7083
0,088	1,0461	11,8817
0,1058	1,1092	10,486
0,1286	1,0394	8,0847
0,1484	0,9099	6,1309
0,2008	0,9884	4,9228

---

<i>25%DCM+75%MIBK</i>		
0,0265	1,2488	47,1146
0,0474	1,0683	22,5154
0,0627	0,9524	15,1897
0,0966	1,0053	10,4045
0,1076	0,8633	8,0248
0,1216	0,7939	6,5296
0,1855	0,8415	4,5354
<i>50%DCM+50%MIBK</i>		
0,0180	1,5672	86,9364
0,0254	1,1663	45,9205
0,0433	0,8518	19,6536
0,0702	0,8763	12,4743
0,1064	0,8628	8,1111
0,1624	0,8713	5,3661
<i>75%DCM+25%MIBK</i>		
0,0120	0,5547	46,2925
0,0162	0,6959	43,0687
0,0272	0,7119	26,1971
0,0505	0,7130	14,1252
0,0663	0,7436	11,2066
<i>100%DCM+0%MIBK</i>		
0,0087	0,2949	33,8375
0,0138	0,3439	24,8941
0,0185	0,3571	19,2286
0,0192	0,4073	21,1285
0,0211	0,4269	20,1960
0,0267	0,4520	16,8940

---

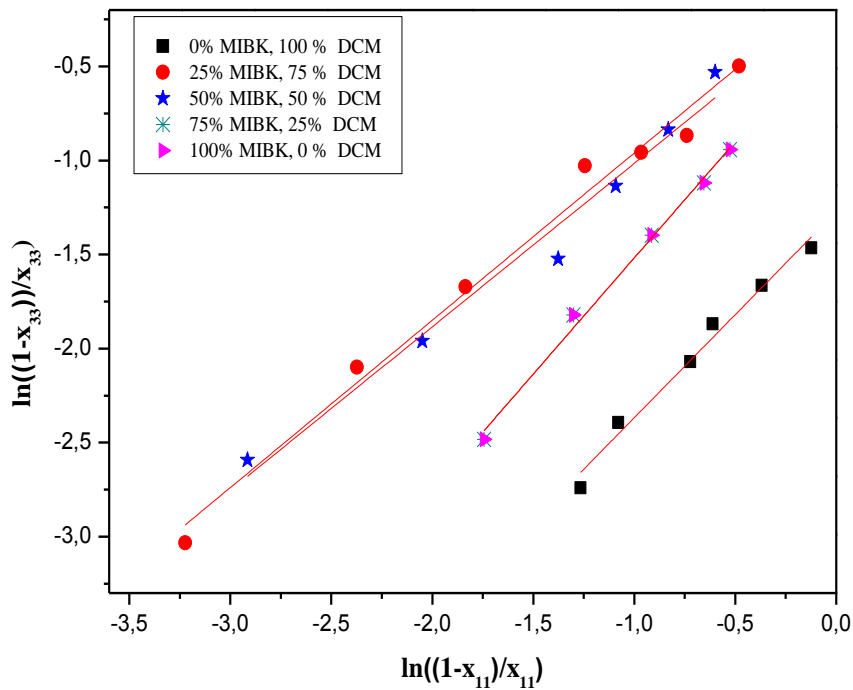
#### V.1.2.7. Fiabilité des données d'équilibres

Les constantes et les facteurs de corrélation  $R^2$  de chaque équation (Hand et Othmer-Tobias) pour tous les solvants mixtes sont montrés dans le tableau suivant :

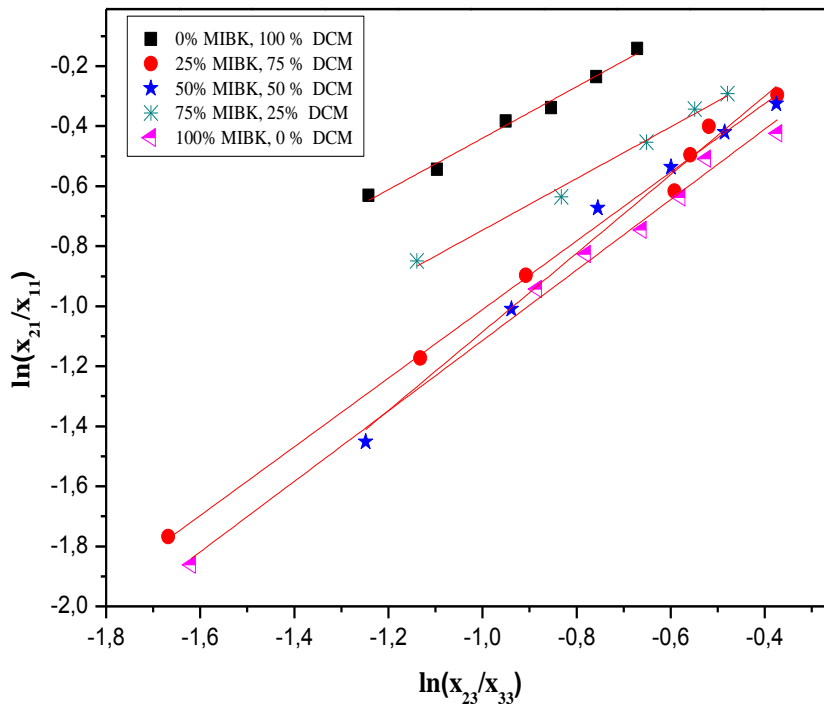
**Tableau V-20 :** Constantes des corrélations d'Othmer-Tobias et Hand pour {eau (1) + acide acétique (2) + solvant mixte (DCM+MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

<i>Solvant mixte</i>	<i>Corrélations</i>					
	<b>Othmer-Tobias</b>			<b>Hand</b>		
	a <sub>1</sub>	b <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	a <sub>2</sub>	b <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
<b>0%DCM+100%MIBK</b>	0,05974	1,17378	0,99296	0,11068	0,82152	0,98428
<b>25%DCM+75%MIBK</b>	0,13269	1,14354	0,99325	-0,07026	0,88963	0,98474
<b>50%DCM+50%MIBK</b>	0,22419	1,30954	0,98026	- 0,14621	0,86899	0,97280
<b>75%DCM+25%MIBK</b>	0,11370	0,86015	0,98881	-0,28208	1,23571	0,99319
<b>100%DCM+0%MIBK</b>	0,41796	0,85794	0,98704	-1,27168	1,09589	0,97803

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



**Figure V-23 :** Corrélation d'Othmer-Tobias.



**Figure V-24 :** Corrélation de Hand.

Les coefficients de corrélation et les valeurs de facteur de corrélation ( $R^2$ ) des équations de Hand et d'Othmer-Tobias ont été déterminés par la méthode de régression de moindre carré ou déterminé directement par ORIGINE 8.0. D'après le Tableau V-20, On trouve que les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) sont toutes supérieures à **0.97**, ce qui indique un degré élevé de fiabilité des données expérimentales.

## V.2. RÉSULTATS THÉORIQUES

### V.2.1. Paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les systèmes ternaires

Les paramètres d'interaction du modèle NRTL pour tous les systèmes étudiés sont optimisés en minimisant les fonctions objectives définies dans le chapitre III en utilisant tous les résultats expérimentaux obtenus. Deux méthodes récentes de solution des problèmes d'optimisation sous contrainte et sans contrainte [83,70] sont utilisées dans la présente étude qui sont l'algorithme génétique (GA) et l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire (PSO). Les deux méthodes sont généralement caractérisées par leur capacité de trouver un optimum global [84].

### V.2.1.1. Application de l'algorithme génétique (GA)

Tous les résultats expérimentaux pour les systèmes ternaires obtenus dans la première partie de ce chapitre, ont été utilisés pour déterminer les paramètres d'interaction nécessaires au calcul du coefficient d'activité et au calcul d'équilibre, utilisant le modèle NRTL à l'aide de l'algorithme génétique (GA).

Les données d'équilibre prédictives pour les trois systèmes étudié à 291.15 K sont présentées dans le Tableau V-21, les mêmes données sont également représentées dans les Figures V-2, V-4 et V-6.

**Tableau V-21 :** Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle NRTL pour le système {eau (1) + acide formique (2) + solvant(3)} à T= 291.15 K.

Phase Organique			Phase Aqueuse		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
<b>Eau (1) + acide formique (2) +acétate de butyle (3)</b>					
0,0279	0,0087	0,9634	0,9599	0,0324	0,0077
0,0294	0,0457	0,9249	0,8398	0,1459	0,0143
0,0302	0,0628	0,9070	0,7945	0,1877	0,0178
0,0327	0,103	0,8643	0,7050	0,2681	0,0269
0,036	0,145	0,8190	0,6320	0,3308	0,0372
0,0399	0,1847	0,7754	0,5786	0,3745	0,0469
<b>Eau (1) + acide formique (2) +acétate d'éthyle (3)</b>					
0,0603	0,0142	0,9255	0,8802	0,0406	0,0792
0,0623	0,0345	0,9032	0,8443	0,0686	0,0871
0,0651	0,0540	0,8809	0,7984	0,103	0,0986
0,0701	0,0770	0,8529	0,7210	0,1569	0,1221
<b>Eau (1) + acide formique (2) +alcool isoamylique (3)</b>					
0,1053	0,0162	0,8785	0,9552	0,0332	0,0116
0,1153	0,0711	0,8136	0,8949	0,0882	0,0169
0,1201	0,0947	0,7852	0,8527	0,1257	0,0216



0,1278	0,1275	0,7447	0,7968	0,1738	0,0294
0,1358	0,1574	0,7068	0,7462	0,2154	0,0384
0,1426	0,1794	0,6780	0,7088	0,2448	0,0464

Les valeurs de rmsd et les paramètres d'interaction pour le modèle NRTL sont donnés dans le Tableau V-22.

**Tableau V-22 :** Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes ternaires {eau (1) + acide formique (2) + solvants (3)} à T=291.15 K.

Systèmes ternaires	i-j	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	rmsd (%)
Eau+AF+Acétate de butyle	1-2	-941,5	672,3	1,2072
	1-3	516,6	1047,3	
	2-3	-16,1	-1099,2	
Eau+AF+Acétate d'éthyle	1-2	-364,3	-106,4	1,3427
	1-3	496,9	641,6	
	2-3	-400,8	-514,1	
Eau+AF+Alcool isoamylique	1-2	-202,6	520,1	1,2919
	1-3	202,8	1339,2	
	2-3	-211	202,6	

### V.2.1.2. Application de PSO

L'application de l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire sur l'équilibre liquide-liquide des systèmes étudiés nous a permis de déterminer les paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL ainsi que les valeurs de rmsd. Ces paramètres sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau V-23** : Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes ternaires {eau (1) + acide formique (2) + solvants (3)} à T=291.15 K.

Systèmes ternaires	i-j	$A_{ij}$	$A_{ji}$	rmsd (%)
Eau+AF+Acétate de butyle	1-2	-466,7	618,9	1,1597
	1-3	539,9	997,7	
	2-3	34,9	-593,1	
Eau+AF+Acétate d'éthyle	1-2	-288,6	-304,9	0,5129
	1-3	644,2	537,2	
	2-3	-384,9	-475,6	
Eau+AF+Alcool isoamylique	1-2	-40,1	1012,1	1,0295
	1-3	271,3	832,5	
	2-3	548,4	57,5	

D'après les Tableaux V-22 et V-23, on observe que les valeurs de rmsd qui sont obtenues en utilisant l'algorithme d'optimisation par essaim particulaire sont meilleures que celles obtenus en utilisant l'algorithme génétique.

## V.2.2. Paramètres d'interaction du modèle NRTL pour les systèmes quaternaires

### V.2.2.1. Application de l'algorithme génétique (GA)

Pour les systèmes quaternaires, le modèle NRTL, a été aussi utilisé pour corrélérer les données expérimentales, et les paramètres d'interaction de ces systèmes sont calculés. Ce calcul est réalisé par le biais de la méthode d'optimisation de l'algorithme génétique.

Les données d'équilibre prédictives et les paramètres d'interaction binaire ainsi que les valeurs de rmsd pour tous les systèmes quaternaires étudiés sont donnés dans les Tableaux V-24 et V-25.

**Tableau V-24 :** Données d'équilibre liquide-liquide prévues par le modèle NRTL pour le système {eau (1) + acide acétique (2) + solvant mixte (DCM+MIBK) (3)} à T= 301.15 K.

Phase Organique			Phase Aqueuse		
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>
<b>0%DCM+100%MIBK</b>					
0,061	0,0387	0,9104	0,9685	0,0086	0,0249
0,0989	0,1088	0,7923	0,8644	0,0977	0,0378
0,0969	0,1339	0,7691	0,8382	0,1232	0,0386
0,0949	0,1605	0,7446	0,8101	0,1504	0,0394
0,0929	0,1884	0,7187	0,78	0,1796	0,0404
0,0908	0,2181	0,6911	0,7463	0,2122	0,0415
0,0883	0,2564	0,6553	0,6979	0,2588	0,0433
<b>25%DCM+75%MIBK</b>					
0,0770	0,0068	0,9174	0,9389	0,0330	0,0291
0,0738	0,0618	0,8644	0,9045	0,0655	0,0301
0,0717	0,1069	0,8214	0,8621	0,1064	0,0314
0,0686	0,1835	0,7479	0,7729	0,1924	0,0347
0,0679	0,2057	0,7264	0,7385	0,2252	0,0363
0,0676	0,2243	0,7081	0,7034	0,2585	0,0381
0,0677	0,2506	0,6817	0,6356	0,3218	0,0426
<b>50%DCM+50%MIBK</b>					
0,0551	0,0446	0,9003	0,9260	0,0413	0,0327
0,0524	0,0955	0,8521	0,8749	0,0920	0,0331
0,0494	0,1568	0,7938	0,8095	0,1569	0,0336
0,0474	0,1996	0,753	0,7575	0,2084	0,0341
0,046	0,2338	0,7202	0,7068	0,2584	0,0347
0,0451	0,2594	0,6954	0,6573	0,3071	0,0356
<b>75%DCM+25%MIBK</b>					
0,0201	0,0566	0,9233	0,8589	0,1325	0,0086
0,0258	0,1179	0,8563	0,7933	0,1923	0,0144
0,0328	0,1740	0,7932	0,7175	0,2583	0,0242
0,0385	0,2103	0,7512	0,6632	0,3030	0,0338
0,0423	0,2313	0,7264	0,6301	0,3290	0,0409
<b>100%DCM+0%MIBK</b>					
0,0005	0,0454	0,9541	0,7882	0,1912	0,0206
0,0008	0,0699	0,9293	0,7568	0,2171	0,0261
0,0015	0,1078	0,8907	0,6876	0,2712	0,0412
0,0019	0,1229	0,8752	0,6552	0,2949	0,0499
0,0028	0,1498	0,8474	0,5919	0,3380	0,0701
0,0039	0,1748	0,8213	0,5278	0,3771	0,0951

Les données de ce Tableau sont présentées et comparées avec celles expérimentales dans les Figures V-12, V-14, V-16, V-18 et V-20, où on constate une très bonne concordance, ce qui démontre la capacité du modèle NRTL à calculer les données d'équilibre de phases des systèmes étudiés.

**Tableau V-25 :** Les paramètres d'interaction et les valeurs de rmsd pour les systèmes quaternaires {eau (1) + acide acétique (2) + solvant mixte (DCM+MIBK) (3)} à T=301.15 K.

Solvant mixte	i-j	$A_{ij}$	$A_{ji}$	rmsd (%)
<b><i>0%DCM+100%MIBK</i></b>	1-2	2601,8	809	1,62
	1-3	308,4	797,7	
	2-3	3330,7	2435,5	
<b><i>25%DCM+75%MIBK</i></b>	1-2	2496,7	657,5	1,99
	1-3	386,7	807,7	
	2-3	2242,2	2915,8	
<b><i>50%DCM+50%MIBK</i></b>	1-2	2644,3	825,5	2,13
	1-3	481,9	718,4	
	2-3	2692,8	2660,5	
<b><i>75%DCM+25%MIBK</i></b>	1-2	1697	8,4	0,90
	1-3	721	1354,5	
	2-3	284,3	1873	
<b><i>100%DCM+0%MIBK</i></b>	1-2	1827,6	-275,3	0,86
	1-3	1974,3	1329	
	2-3	255,5	2054,4	

D'après les résultats présentés dans le Tableau V-25, les valeurs de rmsd pour tous les mélanges quaternaires étudiés étaient inférieures à 2.13%, ce qui confirme la fiabilité de nos résultats.

---

# Conclusion générale

---

## CONCLUSION GENERALE

---

Dans ce travail, l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + acétate de butyle), (eau + acide formique + acétate d'éthyle) et (eau + acide formique + alcool iso amylique) et des systèmes quaternaires (eau + acide acétique + solvant mixte (DCM + MIBK)) a été étudié à des températures constante 291,15 et 301.15 K, respectivement, et à la pression atmosphérique, dont le but de récupérer et séparer les acides carboxylique à partir des solutions aqueuses.

Le procédé d'extraction liquide-liquide est envisagé comme une alternative à d'autres techniques de récupération des acides carboxyliques telles que la précipitation, la distillation et l'adsorption.

Nous avons, dans un premier temps, étudié l'équilibre liquide-liquide des systèmes ternaires (eau + acide formique + solvant (acétate de butyle, acétate d'éthyle ou alcool isoamylique)). Le choix du solvant est l'un des facteurs les plus importants. En effet, un bon solvant aura des caractéristiques d'équilibre qui favorisent l'extraction des acides carboxyliques à partir des solutions aqueuses. Les coefficients de distributions et les facteurs de séparations ont été mesurés pour évaluer la capacité de chacun de ces trois solvants pour extraire l'acide formique à partir de l'eau. On constate que l'acétate de butyle est le meilleur solvant pour la séparation de l'acide formique à partir des solutions aqueuses parce que l'acétate de butyle a un facteur de séparation élevé que l'acétate d'éthyle et l'alcool isoamylique.

Pour les systèmes quaternaires :

Deux solvants (dichlorométhane et MIBK) sont considérés comme un solvant mixte ou le solvant mixte contient des proportions différentes de DCM et MIBK tel que : (0% DCM+100% MIBK), (25% DCM+75% MIBK), (50% DCM+50% MIBK), (75% DCM+25% MIBK) et (100% DCM+0% MIBK). On trouve que le solvant mixte qui contient 50% de DCM et 50% de MIBK donne une grande valeur de facteur de séparation que les autres solvants, ce qui signifié que l'extraction de l'acide acétique par ce solvant mixte est plus efficace.

D'autre part, les résultats obtenus pour les systèmes ternaire et quaternaire ont été corrélés par le modèle NRTL, et les paramètres d'interaction binaires de ce modèle ont été déterminés à l'aide à la fois d'algorithme génétique et d'autre fois à l'algorithme de PSO.

Enfin, la fiabilité des données expérimentales a été confirmée par les corrélations d'Othmer-Tobias et Hand. On trouve que les deux corrélations donnent des valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) supérieures à **0.96**, ce qui indique un degré élevé de fiabilité des données expérimentales.

---

# Références bibliographiques

---



**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] Paul Arnaud, Chimie organique: cours, QCM et applications, Edition Dunod, 2004.
- [2] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide\\_m%C3%A9thano%C3%AFque](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_m%C3%A9thano%C3%AFque). Dernier Accès : 12/03/2016.
- [3] W. Cai, S. Zhu, X. Piao, Extraction Equilibria of Formic and Acetic Acids from Aqueous Solution by Phosphate-Containing Extractants. *J Chem Eng Data*, 46: 1472-1475, 2001.
- [4] M. Wisniewski, M. Pierzchalska, Recovery of Carboxylic Acids C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> with Organophosphine Oxide Solvating Extractants. *J Chem Technol Biotechnol*, 80:1425-1430, 2005.
- [5] Azzedine Bouraqadi Idrissi, Extraction par solvant : Étude et modélisation du Système Tributylphosphate-Acides Monocarboxyliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2006.
- [6] D. Laiadi, Etude du transfert de matiere multiconstituants dans les procédés de séparation avec transfert et réaction chimique. Thèse Doctorat, Université de Biskra, 2013.
- [7] [www.hydro-land.com](http://www.hydro-land.com). Dernier Accès: 22/04/2016.
- [8] Dr. Sylvain Robert. Les acides carboxyliques, Chimie/CRPP, Université du Québec à Trois-Rivières, Québec, Canada, 2005.
- [9] <http://www.universalis.fr>. Dernier Accès: 24/04/2016.
- [10] F. Ruiz Bevia and D. Prats Rico, Quaternary Liquid-liquid Equilibria: experimental determination and correlation of equilibrium data. Part I. system water + acetone + acetic acid + chloroform. *Fluid Phase Equilibria*, 10: 77-93, 1983.

- [11] T. Chakravarty, M.S. Sivasubramanian and S.V. Babu, Representation and calculation of three liquid-phase equilibria of two ternary systems. *Fluid Phase Equilibria*, 19: 221-231, 1985.
- [12] I. Nagata, Quaternary liquid-liquid equilibrium: Cyclohexane-ethanol-benzene-acetonitrile. *Fluid Phase Equilibria*, 26: 59-68, 1986.
- [13] J.M. Correa, A. Arce, A. Blanco and A. Correa, Liquid-liquid equilibria of the system water+ acetic acid+methyl ethyl ketone at several temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 32: 151-162, 1987.
- [14] R.C. Ghildiyal, S.M. Nanoti, N.N. Kulsrestha, B.S. Rawat, Y. Kumar and R. Krishna, Liquid-liquid equilibrium in the toluene-methyl ethyl ketone-water system. *Fluid Phase Equilibria*, 50: 339-346, 1989.
- [15] D. PlaEkov and I. Stern, Liquid-liquid equilibria for ternary systems of cyclohexane water and butanols. Data and predictions. *Fluid Phase Equilibria*, 57: 327-340, 1990.
- [16] A. Tiryaki, G. Giirtiz and H. Orbey, Liquid-liquid equilibria of ternary systems of water + acetone and C<sub>5</sub> and C<sub>8</sub> alcohols at 298 K, 303 K and 308 K. *Fluid Phase Equilibria*, 94: 267-280, 1994.
- [17] V. Gomis, D. Prats, F. Ruiz, J.C. Asensi, F. Reus, Quaternary liquid-liquid equilibrium: water-acetic acid - 2-butanone - cyclohexane at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 106: 203-211, 1995.
- [18] S.A. Al-Muhtaseb, M.A. Fahirn, Phase equilibria of the ternary system water/acetic acid/2-pentanol. *Fluid Phase Equilibria*, 123: 189-203, 1996.
- [19] A. Arce, M. Blanco, A. Soto, Quaternary liquid-liquid equilibria of systems with two partially miscible solvent pairs: 1-octanol + 2-methoxy-2-methylpropane + water + ethanol at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 146: 161-173, 1998.
- [20] A. Arce, M. Blanco, A. Soto, Determination and correlation of liquid-liquid equilibrium data for the quaternary system 1-octanol + 2-methoxy-2-methylbutane + water + methanol at 25°C. *Fluid Phase Equilibria*, 158-160: 949-960, 1999.

- [21] K. Tammura, N. Morishita and T. Yamada, Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for the Water + Cyclohexane + Ethyl Acetate and Water + Cyclohexane + Ethyl Acetate + Acetic Acid System at the Temperature 298.15 K. *Journal Chemical Engineering Data*, 45: 555-558, 2000.
- [22] T.M. Letcher, G.G. Redhi. *Fluid Phase Equilibria*, 33: 1643-1653, 2001.
- [23] D.B. Won, S.J. Park, K.J. Han, C.J. Kim, Liquid-liquid equilibria for methanol + hexadecane + heterocyclic nitrogen-containing compounds at 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 193 : 217-227, 2002.
- [24] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, (Liquid + liquid) equilibria in (water + ethanol + 2-ethyl-1-hexanol) at  $T = (298.2, 303.2, 308.2, \text{ and } 313.2)$  K. *J. Chem. Thermodynamics*, 35: 1393-1401, 2003.
- [25] A. Senol, Phase equilibria for ternary liquid systems of (water + carboxylic acid or alcohol + 1-hexanol) at  $T = 293.15$  K: modelling considerations. *J. Chem. Thermodynamics*, 36: 1007-1014, 2004.
- [26] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + cyclohexanone) at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 37: 1288-1293, 2005.
- [27] M. Bilgin, Phase equilibria of liquid (water + butyric acid + oleyl alcohol) ternary system. *J. Chem. Thermodynamics*, 38: 1634-1639, 2006.
- [28] L. Wang, Y. Cheng, X. Xiao, and X. Li, Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary Systems Acetic Acid + Water + Butyl Acetate and Acetic Acid + Water + 2-Methyl Propyl Acetate at 304.15 K, 332.15 K, and 366.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 52: 1255-1257, 2007.
- [29] D. Ozmen, Determination and correlation of liquid-liquid equilibria for the (water + carboxylic acid + dimethyl maleate) ternary systems at  $T = 298.2$  K. *Fluid Phase Equilibria*, 269: 12-18, 2008.

- [30] M. Mohsen-Nia, B. Jazi, H. Amiri, Binodal curve measurements for (water + propionic acid + dichloromethane) ternary system by cloud point method. *J. Chem. Thermodynamics*, 41: 859–863, 2009.
- [31] Song Hu, Qing-lin Chen, Bing-jian Zhang, Yuan-lan Liang, Xue-nong Gao, Liquid–liquid equilibrium of the ternary system water + acetic acid + sec-butyl acetate. *Fluid Phase Equilibria*, 293: 73–78, 2010.
- [32] A. Merzougui, A. Hasseine, A. Kabouche, M. Korichi, 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: 161–167, 2011.
- [33] 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: 114–120, 2012.
- [34] Lucas Domingues, Phylipe Andrian Cussolin, Julio Lopes da Silva Jr, Leonardo Hadlich de Oliveira, Martín Aznar, Liquid–liquid equilibrium data for ternary systems of water + lactic acid + C4–C7 alcohols at 298.2 K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 354: 12–18, 2013.
- [35] S. Doshman ziari, Kh. Bahrpaima, Z. Sharafi, (Liquid + liquid) equilibria of quaternary systems containing water, phosphoric acid, dichloromethane and 1,2-dichloroethane. *J. Chem. Thermodynamics*, 68: 327–331, 2014.
- [36] Kayhan Bayazit, Aslı Gök, Hasan Uslu, S. Ismail Kırbaşlar, Phase equilibria of (water + butyric acid + butyl acetate) ternary systems at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 379: 185–190, 2014.
- [37] N.P. Cele, I. Bahadur, G.G. Redhi, E.E. Ebenso, (Liquid + liquid) equilibria measurements for ternary systems (sulfolane + a carboxylic acid + n-heptane) at T = 303.15 K and at 0.1 MPa. *J. Chem. Thermodynamics*, 96: 169–174, 2016.

- [38] D. Nogueira, Extraction à deux phases aqueuses à l'aide d'alcools polyéthoxyles en vue de l'élimination de polluants organiques et d'ions métalliques. Thèse Doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, 2005.
- [39] B. Guezzen, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn(II), Cd(II) & Hg(II). Thèse Doctorat, Université de Tlemcen, 2014.
- [40] Ka Ho YIM, Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches, Thèse Doctorat, Ecole Centrale Paris, 2013.
- [41] D. Ozmen, U. Dramur, B. Tatli, Liquid-liquid equilibria of propionic acid-water-solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K. *J. Chem. Eng.*, 2: 647-657, 2004.
- [42] Mohsen-Nia M, Modarress H, Mohammad Doulabi FS, Quaternary liquid-liquid equilibria for systems of {(water+methanol or ethanol) + m-xylene+n-dodecane}. *Fluid Phase Equilibria*, 239:1-7, 2006.
- [43] Emilian. Koller. Aide-mémoire, Génie chimique, 3e édition, DUNOD, Paris, p 202, 2009.
- [44] T. Wongsawa, M. Hronec, T. Sotak, Ternary (liquid-liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at T = 298.2 K: experimental results and thermodynamic models. *Fluid Phase Equilibria*, 365: 88-96, 2014.
- [45] O. Bacha, A. Hasseine, M. Attarakih, Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Water + Ethanol + Mixed Solvents (Dichloromethane or Chloroform + Diethyl Ether) at T = 293.15 K. *Physics and Chemistry of Liquids*, Taylor & Francis, 2015.
- [46] INRS. Les solvants organiques, Fiches solvants: Institut national de recherches et sécurité. In: 4220 E (ed.) 2009.
- [47] A. Merzougui, Etude expérimentale et prédictive de l'équilibre liquide-liquide du système ternaire n-Heptane+Toluène+Aniline, mémoire de Magistère, Université de Biskra, 2010.

- [48] D. Ronze, Introduction au génie des procédés, Editions Tec&Doc Lavoisier, 2008.
- [49] A. Chafer, J. de la Torre, E. Lladosa, J.B. Monton, Liquid–liquid equilibria of 4-methyl-2 pentanone + 1-propanol or 2-propanol + water ternary systems: Measurements and correlation at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, 361 : 23–29, 2014.
- [50] M. MAES, « Les résidus industriels, traitement, valorisation, législation », Tome II, 23, Ed. Technique et Documentation, 1977.
- [51] Jordan S, Moshiri B, Durand R, Automation of Liquid-liquid extraction using phase boundary detection. *JALA*: 7(1):74–77, 2002.
- [52] S. Djellouli Della, Extraction et séparation des acides lacique et tartrique par solvants-diluants, mémoire de Magistère, Université de Chlef, 2009.
- [53] J.P. Moulin, D. Pareau, M. Rakib, M. Stambouli, « Techniques de l'ingénieur », Génie des Procédés, J1073.
- [54] H. Bernard, P. Philippe, Techniques de L'ingénieur, M 76, 1999.
- [55] D. Mesnil, La chromatographie de partage centrifuge : définition, application à lissoclinum bistratum, comparaison avec la chromatographie liquide basse pression. Thèse Doctorat, Université de Nantes, 2004.
- [56] S. Çehreli, B. Tatli, P. Bagman, (Liquid + liquid) equilibria of (water + propionic acid + cyclohexanone) at several temperatures. *J. Chem. Thermodynamics*, 37: 1288–1293, 2005.
- [57] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Golpour, B. Abbasi Souraki, Ternary equilibrium data of mixtures consisting of 2-butanol, water, and heavy alcohols at T = 298.2 K. *J. Chem. Thermodynamics*, 49: 39–45, 2012.
- [58] S. Ghizellaoui, Etude expérimentale et modélisation de l'effet de sel sur l'équilibre thermodynamique «liquide-liquide». Thèse Doctorat, Université de Constantine, 2012.
- [59] H. Renon, J.M. Prausnitz, «Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures» *AIChE J*, 14: 135-144, 1968.
-

- [60] G. Maurer, J.M. Prausnitz, On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equilib.*, 1979, 2, 91-99.
- [61] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz. *AICHE Journal*, 21(1): 116-128, 1975.
- [62] A. Fredenslund, L.J. Russeland, J.M. Prausnitz, Group Contribution Coefficients in Non ideal Liquid Mixtures, *AICHE Journal* , 21(6): 1086-1099, 1975.
- [63] J.H. Holland, *Adaptation in natural and artificial systems*. University of Michigan press, 1975. (Cité page 15.)
- [64] D. Goldberg, *Genetic algorithms*. Addison Wesley, ISBN: 0-201-15767-5, 1989.
- [65] D. Goldberg, *Genetic algorithms in search, optimization and machine learning*. Addison Wesley, 1989.
- [66] C.A. Coello, "An Empirical Study of Evolutionary Techniques for Multiobjective Optimization in Engineering Design", PHD. Dissertation, Department of Computer Science, Tulane University, 1996.
- [67] M. Gen and R. Cheng, *Genetic Algorithms and Engineering Design*: John Wiley & Sons, 1997.
- [68] M. Srinivas and L. M. Patnaik, *Genetic Algorithms: A Survey*, *IEEE Computer*, Vol. 24, No. 6, pp. 17-26, June 1994.
- [69] I. Lerman et F. Ngouenet, *Algorithmes Génétiques Séquentiels et parallèles pour une représentation Affine des Proximités*, *Projet REPCO*, Rapport de recherche n° 2570, INRIA Rennes, 1995.
- [70] J. Kennedy and R.C. Eberhart, "Particle Swarm Optimization". In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks IV*, pp. 1942-1948, Perth, Australia, November 1995.
- [71] A. El Dor, *Perfectionnement des algorithmes d'optimisation par essaim particulaire : applications en segmentation d'images et en électronique*. Thèse Doctorat, Université Paris-Est, 2012.

- [72] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate\\_de\\_butyle](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate_de_butyle). Dernier Accés: 15/03/2016.
- [73] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate\\_d'%C3%A9thyle](https://fr.wikipedia.org/wiki/Ac%C3%A9tate_d'%C3%A9thyle). Dernier Accés: 15/03/2016.
- [74] N. Bonnard et al, Fiche établie par les services techniques et médicaux de INRS, FT 18, édition 2011. p 1-2
- [75] <https://fr.wikipedia.org/wiki/3-M%C3%A9thylbutan-1-ol>. Dernier Accés: 15/03/2016.
- [76] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Dichlorom%C3%A9thane>. Dernier Accés: 15/03/2016.
- [77] <https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thylisobutylc%C3%A9tone>. Dernier Accés: 15/03/2016.
- [78] A. Hasseine, 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: 264–276, 2009.
- [79] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Liquid-liquid extraction data, *Ind. Eng. Chem.* 33 : 1240-1248, 1941.
- [80] R.E. Treybal, *Liquid Extraction*. 2 nd ed. 1963, New York: McGraw-Hill.
- [81] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Liquid -liquid extraction data -toluene and acetaldehyde systems, *Ind. Eng. Chem.* 346: 90-692, 1942.
- [82] D.B. Hand, Dimeric distribution, *J. Phys. Chem.* 34: 1961-2000, 1930.
- [83] A. Hasseine, et al, *Chem. Eng. Technol.* 29 (12): 1416-1423, 2006.
- [84] M. Timedjehdine, A. Hasseine, H. Binous, O. Bacha, M. Attarakih, Liquid-liquid equilibrium data for water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate, and isoamyl alcohol) at T = 291.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 415: 51-57, 2016.



---

# **Annexe**

---

## DONNÉES DES COURBES D'ÉTALONNAGE

### ✚ SYSTÈMES TERNAIRES

#### ▪ *Système eau + acide formique + acétate de butyle*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>acétate de butyle</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
5.0136	0.0582	0.0032	1.3350
5.0063	0.5222	0.0323	1.3395
5.0005	1.0590	0.0576	1.3435
5.0285	1.4951	0.1146	1.3460
5.0095	3.0373	0.2073	1.3534
5.0398	3.4613	0.1809	1.3545
5.0513	4.0970	0.2956	1.3565
5.0351	4.7160	0.3483	1.3585
2.2898	4.7470	5.0070	1.3780
2.1841	4.5224	5.0056	1.3785
1.8434	4.0003	5.0277	1.3795
1.6346	3.5862	5.0053	1.3800
1.3115	3.0315	5.0024	1.3820
1.0825	2.5091	5.0127	1.3833
0.4056	1.0270	5.0040	1.3887
0.2153	0.4996	5.0071	1.3920
0.0755	0.0559	5.0094	1.3950

#### ▪ *Système eau + acide formique + acétate d'éthyle*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>acétate d'éthyle</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
5.0036	0.0899	0.4006	1.3405
5.0103	0.4999	0.5678	1.3445
5.0566	0.9592	0.8116	1.3487
5.0220	1.5187	1.2774	1.3530
12.3502	4.7110	5.0770	1.3537
11.4228	4.5107	5.0213	1.3575
9.4047	4.0080	5.0214	1.3590
7.6709	3.5220	5.0040	1.3605
6.0038	3.0131	5.0030	1.3625
4.3959	2.5023	5.0090	1.3654
1.8713	1.5167	5.0100	1.3698
1.0999	0.9993	5.0050	1.3721
0.5667	0.5595	4.9995	1.3735
0.2005	0.1145	4.9985	1.3750

▪ *Système eau + acide formique + alcool isoamylique*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>alcool isoamylique</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
5.0203	0.0827	0.457	1.4040
5.0135	0.2418	0.6067	1.4030
5.0196	0.4940	0.7309	1.4010
5.0820	0.9962	0.9129	1.3975
5.0040	1.5314	1.1503	1.3940
5.0964	1.9718	1.4047	1.3915
5.0179	2.5250	1.7421	1.3895
5.0230	3.0172	2.1176	1.3875
5.0083	3.5577	2.5653	1.3855
5.0250	4.4832	3.3576	1.3830
1.2557	4.4991	5.0030	1.3644
0.7813	3.9770	5.0300	1.3615
0.412	3.0397	5.0448	1.3568
0.3507	2.4970	5.0231	1.3545
0.262	1.5006	5.0177	1.3490
0.1851	0.4780	5.0470	1.3420
0.1916	0.0567	5.0167	1.3380

✚ **SYSTÈMES QUATERNAIRES**

▪ *Système eau + acide acétique + solvant mixte (0% DCM + 100% MIBK)*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>solvant mixte</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
10.0168	0.6205	0.2465	1.3410
10.055	0.9434	0.3346	1.3430
10.0500	1.9530	0.387	1.3500
10.0145	3.0196	0.6389	1.3540
10.0800	3.9700	0.790	1.3595
10.0060	5.0160	1.308	1.3635
10.0227	5.4799	1.6937	1.3640
10.0030	5.9970	2.113	1.3670
9.9940	8.0190	4.9585	1.3730
10.024	8.9778	6.7982	1.3765
7.788	9.0770	10.000	1.3815
6.353	8.0027	10.0143	1.3830
3.9308	5.9676	10.0424	1.3865
3.3748	5.4994	10.0060	1.3875
2.857	5.0310	10.0020	1.3880
2.2279	4.1008	10.0530	1.3895
1.616	2.9923	10.0077	1.3910
1.046	2.024	10.000	1.3925
0.7403	1.0076	10.0025	1.3940
0.685	0.5090	10.099	1.3945

▪ *Système eau + acide acétique + solvant mixte (25% DCM + 75% MIBK)*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>solvant mixte</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
10.022	0.178	0.224	1.3380
10.018	0.501	0.24	1.3405
10.002	1.008	0.306	1.3435
10.012	1.9900	0.392	1.3490
10.020	2.994	0.573	1.3535
10.032	3.981	0.797	1.3580
10.021	5.979	1.38	1.3640
10.023	7.985	2.743	1.3700
10.103	8.90	3.702	1.3725
6.124	9.023	9.990	1.3835
4.983	7.993	10.008	1.3855
3.104	6.021	9.9900	1.3890
1.676	3.9900	10.014	1.3925
1.141	2.9920	10.008	1.3940
0.855	1.9780	10.027	1.3965
0.581	1.000	10.009	1.3985
0.398	0.483	10.018	1.3995
0.31	0.2300	9.990	1.4000

▪ *Système eau + acide acétique + solvant mixte (50% DCM + 50% MIBK)*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>solvant mixte</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
10.020	0.240	0.150	1.3380
10.04	0.490	0.210	1.3400
10.040	0.977	0.333	1.3425
10.044	2.016	0.410	1.3485
10.020	2.990	0.450	1.3530
10.000	4.022	0.588	1.3565
10.030	6.140	1.150	1.3630
10.100	7.919	1.761	1.3675
10.050	8.979	2.401	1.3690
5.112	9.013	10.990	1.3840
4.628	7.996	10.004	1.3865
2.956	6.006	10.008	1.3895
1.515	4.031	10.009	1.3935
0.909	3.006	10.010	1.3960
0.474	2.005	10.010	1.3995
0.220	1.00	10.030	1.4025
0.180	0.496	10.004	1.4065
0.150	0.220	10.010	1.4115

▪ *Système eau + acide acétique + solvant mixte (75% DCM + 25% MIBK)*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>solvant mixte</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
10.027	0.243	0.170	1.3385
10.007	0.514	0.239	1.3400
10.050	1.974	0.389	1.3485
10.060	2.969	0.450	1.3525
10.019	4.008	0.525	1.3560
9.990	6.088	1.042	1.3630
10.069	8.022	1.646	1.3665
10.007	9.028	2.225	1.3695
4.800	8.992	10.008	1.3860
4.029	8.001	10.000	1.3875
2.230	6.010	9.990	1.3925
0.736	3.980	10.020	1.4000
0.503	3.010	10.000	1.4015
0.175	2.035	9.990	1.4100
0.028	1.010	10.000	1.4125
0.100	0.510	9.990	1.4130
0.080	0.230	9.990	1.4131

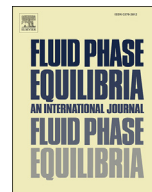
▪ *Système eau + acide acétique + solvant mixte (100% DCM + 0% MIBK)*

<b>m<sub>eau</sub></b>	<b>m<sub>acide</sub></b>	<b>m<sub>solvant mixte</sub></b>	<b>n<sub>D</sub></b>
10.012	0.308	0.250	1.3385
10.018	0.551	0.270	1.3400
10.011	1.015	0.364	1.3425
10.029	1.997	0.445	1.3480
10.018	2.991	0.561	1.3525
10.019	3.983	0.704	1.3560
10.006	6.017	1.147	1.3620
10.040	7.980	1.890	1.3660
10.042	8.963	2.295	1.3675
3.412	8.978	10.030	1.3885
2.867	8.020	9.990	1.3895
1.629	5.991	10.010	1.3945
0.630	4.009	10.001	1.4005
0.380	3.120	9.980	1.4040
0.154	2.026	10.000	1.4090
0.138	0.972	10.040	1.4155
0.060	0.510	10.010	1.4190
0.050	0.200	10.040	1.4207

---

**Publication réalisées au cours de  
la thèse**

---



## Liquid–liquid equilibrium data for water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate, and isoamyl alcohol) at $T = 291.15$ K



M. Timedjehdine<sup>a</sup>, A. Hasseine<sup>a,\*</sup>, H. Binous<sup>b</sup>, O. Bacha<sup>a</sup>, M. Attarakih<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratory LAR-GHYDE University Mohamed Kheider, Biskra, Algeria

<sup>b</sup> Chemical Engineering Department, King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran, Saudi Arabia

<sup>c</sup> Faculty of Engineering & Technology, Chemical Engineering Department, The University of Jordan, Amman 11942, Jordan

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 December 2015

Received in revised form

25 January 2016

Accepted 26 January 2016

Available online 29 January 2016

#### Keywords:

Liquid–liquid equilibrium (LLE)

Distribution coefficient and separation factor

Genetic algorithm (GA)

Particle swarm optimization (PSO)

### ABSTRACT

Liquid–Liquid Equilibrium (LLE) data for the {water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate and isoamyl alcohol)} ternary systems have been determined experimentally at 291.15 K and 1 atm. Solubility data were obtained using the cloud-point titration method. Refractive index measurement was employed to determine the concentration of all species in each phase. The tie-line data were correlated using the NRTL model. Moreover, the binary interaction parameters of this model were obtained thanks to two evolutionary techniques: the Genetic Algorithm (GA) and the Particle Swarm Optimization (PSO). In addition, the reliability of the experimental tie-line data was checked by the Othmer–Tobias method as well as the Hand correlation. Finally, the distribution coefficients and separation factors have been measured in order to evaluate the ability of each one of the three solvents to extract formic acid from water. It is found that butyl acetate is the best solvent for the separation of formic acid from water.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Liquid–Liquid Equilibrium (LLE) data of multicomponent mixtures are crucial to the design of many chemical processes such as extraction operations. Indeed, the knowledge of phase equilibrium is an essential ingredient for the feasibility and optimal design of any chemical separation. The LLE investigations of ternary systems have been the subject of much interest in the recent years [1–6].

Formic acid, the simplest carboxylic acid, has many applications in various chemical industries. Formic acid is a colorless liquid having a highly pungent, penetrating odor. It is miscible with water as well as with most polar organic solvents. Among other uses, formic acid is employed as a food additive as well as an antibacterial agent [7–9].

Solvent extraction is an efficient method for the recovery of the formic acid present in aqueous solutions. The separation of this acid from water is not only a profitable operation but also an important measure for the protection of our environment [10]. The choice of the extraction solvent is one of the most important factors. Indeed, a good solvent will have equilibrium characteristics that favor the extraction of formic acid from aqueous solutions [11]. Several

studies have been carried out in order to obtain LLE data for ternary mixtures involving formic acid and water [7–13]. In the present study, we have tested three solvents, butyl acetate, ethyl acetate, and isoamyl alcohol, in order to separate formic acid from water. These solvent were selected because of their low toxicity, low cost and low solubility in water.

After a description of the experimental set-up used in our study, the LLE data of the three ternary systems (water + formic acid + solvent) are reported at  $T = 291.15$  K and 1 atm. Then, the solubility and tie line data for these systems, determined by using the cloud-point method, are presented. This technique provides the concentration of all components in the mutually saturated liquid phases [6,14]. In accordance with previous studies [15], the distribution coefficients and the separation factors, calculated from our experimental results, are presented in a separate section. These calculations are used to evaluate the extracting capability of the three solvent for the proposed separation. The quality of the experimental tie line data will be confirmed by the Othmer–Tobias [16] and the Hand [17] correlations on a mass-fraction basis. In the last part of the paper, the LLE data are correlated by the NRTL model [18]. Indeed, in order to determine the binary interaction parameters of this model, two evolutionary techniques: Genetic Algorithm (GA) and Particle Swarm Optimization (PSO) are employed.

\* Corresponding author.

E-mail address: [a.hasseine@univ-biskra.dz](mailto:a.hasseine@univ-biskra.dz) (A. Hasseine).

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

The purity of the chemical species employed in this work and their origin were as follows: formic acid (Biochem, >98%), butyl acetate (Biochem, >98%), ethyl acetate (Carlo ebra, >99.8) and isoamyl alcohol (Biochem, >98.5%). These chemical compound were used without further purification. Deionized and redistilled water was employed throughout all experiments.

### 2.2. Apparatus and procedure

The solubility curves for the ternary systems {water + formic acid + solvent (butyl acetate, ethyl acetate, isoamyl alcohol)} were determined by the cloud point method [2–4,19] using a thermostated cell, equipped with a magnetic stirrer and an isothermal fluid jacket. The cell temperature was measured within an accuracy of  $\pm 0.1$  K using a mercury-in-glass thermometer. The end-point was determined by observing the transition from a homogeneous to a heterogeneous mixture. For the water-rich and solvent-rich phases, (1) binary mixtures of (water + formic acid) were titrated with solvent, and (2) binary mixtures of (solvent + formic acid) were titrated with water, until the transition from homogeneity to cloudiness was observed. All these titrations involved the measurement of the refractive index using a Nahita Model 690/1 refractometer. All mixtures were prepared by weighing with an analytical balance (model Nahita 5034/200, accurate to  $\pm 0.0001$  g). The visual determination of the endpoint was achieved by waiting approximately 5 min at the endpoint and observing the turbidity [20].

The tie lines were determined using an experimental apparatus composed of a 250 mL glass cell. A mixture was prepared by taking 10 g of solvent and 10 g of water. Then, 0.5–8.5 g of formic acid were added to this mixture if the solvent was butyl acetate or isoamyl alcohol. In the case of the ethyl acetate, only 0.5–5 g of formic acid were added to the water-solvent mixture. In this latter case, adding more than 5 g of formic acid leads to a single homogeneous phase. The mixture was agitated with a magnetic stirrer for 3 h and then left to settle for 24 h for phase separation to occur. Samples were taken with a syringe from the upper layer solvent-rich phase and the lower layer water-rich phase. Then, the refractive indexes of the resulting two phases at equilibrium were measured [2]. The plots of the refractive index with corresponding mass fractions of water and solvent are depicted in Figs. 1–3. These plots served as the calibration curves in order to determine the unknown compositions of the two phases needed for constructing the tie lines.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Experimental solubility and tie line data

The experimental solubility curves for the (water + formic acid + butyl acetate), (water + formic acid + ethyl acetate) and (water + formic acid + isoamyl alcohol) ternary systems at 291.15 K and 1 atm are reported in Table 1 where  $x_i$  denotes the mass fraction of the  $i^{\text{th}}$  component. The tie line data of these ternary systems, obtained experimentally at  $T = 291.15$  K and 1 atm, are given in Table 2 where  $x_{i1}$  and  $x_{i2}$  refer to the mass fractions of the  $i^{\text{th}}$  component in aqueous and organic phases, respectively. The solubility curves and tie lines data are plotted in Figs. 4–6. That all three ternary systems are classified as Type-I by Treybal [21]. Indeed, both the (formic acid + water) and (formic acid + solvent) liquid pairs are homogeneous while the liquid pair (water + solvent) is

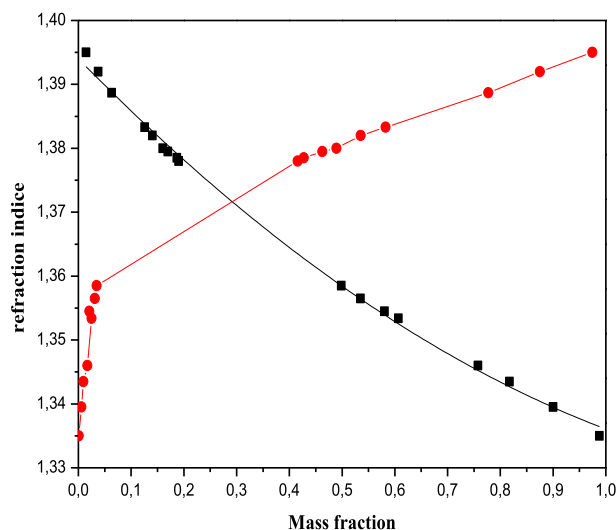


Fig. 1. Refractive indices,  $N_d$ , as a function of the mass fraction for the system water (1) + formic acid (2) + butyl acetate (3); -■- water; -●- butyl acetate.

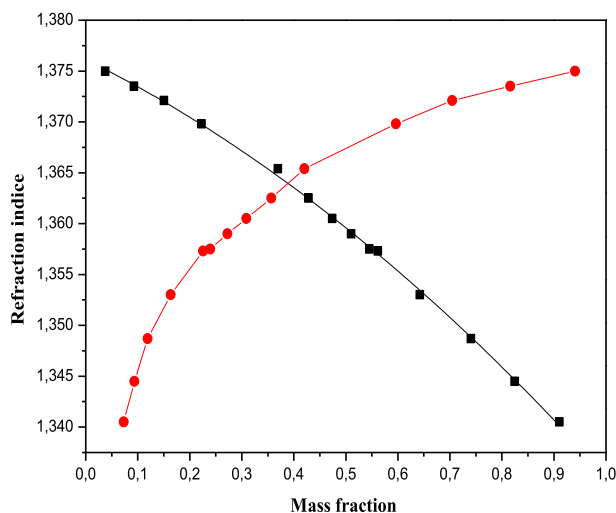


Fig. 2. Refractive indices,  $N_d$ , as a function of the mass fraction for the system water (1) + formic acid (2) + ethyl acetate (3); -■- water; -●- ethyl acetate.

heterogeneous.

### 3.2. LLE correlation and parameter estimation

Both Genetic Algorithm (GA) and Particle Swarm Optimization (PSO) have been used in this study; these two techniques are quite recent methods for the solution of constrained and unconstrained optimization problems [22,23].

In the GA technique [22], one starts with a population of randomly selected individuals. The method is an iterative process where the population in each iteration is called a generation. The fitness of every individual in the population is computed in each iteration. The more fit individuals of the current population are stochastically selected and each individual's genome is modified (recombined and/or mutated) to form a new generation. The calculation proceeds this way until either a maximum number of iterations or a satisfactory fitness level has been reached.

Particle swarm optimization (PSO) comes from the pioneering work of Kennedy and Eberhart [23,24]. PSO algorithms mimic the



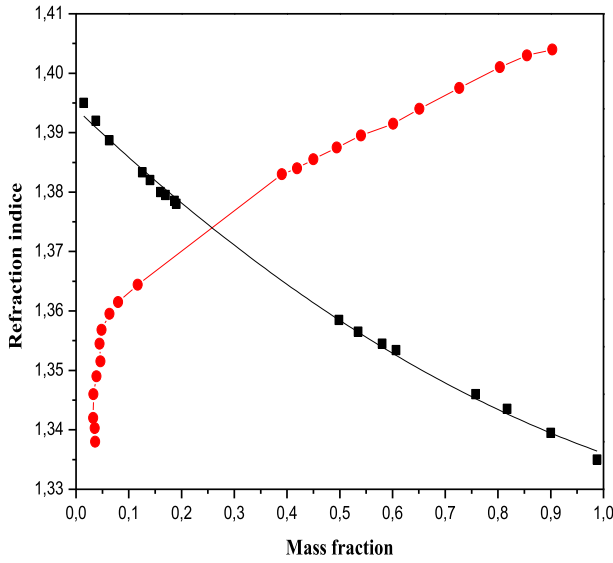


Fig. 3. Refractive indices,  $n_d$ , as a function of the mass fraction for the system water (1) + formic acid (2) + ethyl acetate (3); -■- water; -●- isoamyl alcohol.

Table 2

Experimental tie-line data for {water (1) + formic acid (2) + solvent (3)} ternary systems at 291.15 K.

Water – rich phase (aqueous phase)			Solvent – rich phase (organic phase)		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
<b>Water(1) + formic acid (2) + butyl acetate (3)</b>					
0.9678	0.0301	0.0021	0.0148	0.0108	0.9744
0.8482	0.1437	0.0081	0.0258	0.0485	0.9257
0.805	0.1844	0.0106	0.0319	0.068	0.9001
0.6962	0.2832	0.0206	0.0376	0.0869	0.8755
0.635	0.3414	0.0236	0.0567	0.1418	0.8015
0.5808	0.3949	0.0243	0.0707	0.1759	0.7534
<b>Water(1) + formic acid (2) + ethyl acetate (3)</b>					
0.8888	0.0329	0.0783	0.0378	0.0215	0.9407
0.8477	0.0642	0.0881	0.0504	0.0385	0.9111
0.7942	0.1032	0.1026	0.0625	0.0532	0.8843
0.7205	0.1516	0.1279	0.0875	0.0844	0.8281
<b>Water(1) + formic acid (2) + isoamyl alcohol (3)</b>					
0.9428	0.0208	0.0364	0.0927	0.0281	0.8792
0.8863	0.0801	0.0336	0.1171	0.0791	0.8038
0.8454	0.1219	0.0327	0.1209	0.0981	0.781
0.8031	0.164	0.0329	0.1297	0.1378	0.7325
0.7399	0.2217	0.0384	0.1334	0.1501	0.7165
0.7093	0.2476	0.0431	0.1421	0.1766	0.6813

Table 1

Experimental solubility curve data in mass fraction for water (1) + formic acid (2) + solvent (3) ternary systems at 291.15 K.

Water(1)- formic acid(2)-butyl acetate(3)			Water(1)- formic acid(2)-ethyl acetate(3)			Water(1)- formic acid(2)-isoamyl alcohol (3)		
$x(1)$	$x(2)$	$x(3)$	$x(1)$	$x(2)$	$x(3)$	$x(1)$	$x(2)$	$x(3)$
0.9879	0.0114	0.0007	0.9107	0.0163	0.0730	0.0823	0.0148	0.9029
0.9002	0.0939	0.0059	0.8243	0.0822	0.0935	0.1036	0.0412	0.8552
0.8174	0.1731	0.0095	0.7406	0.1404	0.1190	0.1171	0.0791	0.8038
0.7575	0.2252	0.0173	0.6423	0.1942	0.1635	0.1307	0.1424	0.7269
0.6069	0.3679	0.0252	0.5615	0.2127	0.2258	0.1498	0.1992	0.6510
0.5804	0.3986	0.0210	0.5452	0.2152	0.2396	0.1659	0.2327	0.6014
0.5348	0.4338	0.0314	0.5103	0.2174	0.2723	0.1877	0.2719	0.5404
0.4985	0.4669	0.0346	0.4737	0.2174	0.3089	0.2086	0.2970	0.4944
0.1902	0.3941	0.4157	0.4283	0.2149	0.3568	0.2305	0.3196	0.4499
0.1866	0.3861	0.4273	0.3693	0.2101	0.4206	0.2611	0.3484	0.3905
0.1697	0.3679	0.4624	0.2229	0.1806	0.5965	0.4650	0.4182	0.1168
0.1600	0.3506	0.4894	0.1504	0.1451	0.7045	0.5138	0.4063	0.0799
0.1405	0.3243	0.5352	0.0926	0.0913	0.8161	0.5937	0.3577	0.0486
0.1259	0.2916	0.5825	0.0378	0.0215	0.9407	0.6381	0.3172	0.0447
0.0631	0.1595	0.7774				0.7400	0.2213	0.0387
0.0377	0.0873	0.8750				0.8838	0.0837	0.0325
0.0148	0.0107	0.0365				0.0108	0.9744	0.9528

Uncertainty  $\mu(x) = \pm 0.0001$  and,  $\mu(T) = \pm 0.1$  K, and atmospheric pressure.

social behavior patterns of organisms that live and interact within large groups, such as swarms of bees. In PSO technique, the initial position of the individuals of the swarm are randomly selected within a user-defined search region. Then, these individuals are allowed to move around and the swarms' best position (i.e., the one that minimizes the fitness function) is recorded. This procedure is repeated until either a maximum number of iterations or a satisfactory fitness level has been reached.

For each ternary system, the NRTL [18] model was chosen to correlate the experimental tie line data.

The non-random two-liquid (NRTL) model is classified as a local-composition model. Indeed, the development of this model is based on the hypothesis that the local concentration around a molecule is different from the bulk concentration. This model allows the prediction of the activity coefficient as follows:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \left[ \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \right] \quad (1)$$

where  $G_{ij} = e^{(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}$ ,  $\alpha_{ij}$  is the non-randomness parameter and  $\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T}$  (with T expressed in Kelvin) is the binary interaction parameter.

In the present work, the values of the non-randomness parameters of the NRTL equation,  $\alpha$ , were all set equal to 0.2. The correlated tie line data for the three systems, studied at 291.15 K and 1 atm, are listed in Table 4. The same data are also plotted in Figs. 4–6, where the calculated and experimental tie-line data are compared. As can be seen, the NRTL model gives a good representation of the tie line data. The values of the optimized binary interaction parameters for NRTL model as well as the root-mean square deviation (rmsd) are presented in Table 5.

The closure equation, which describes the relationship between

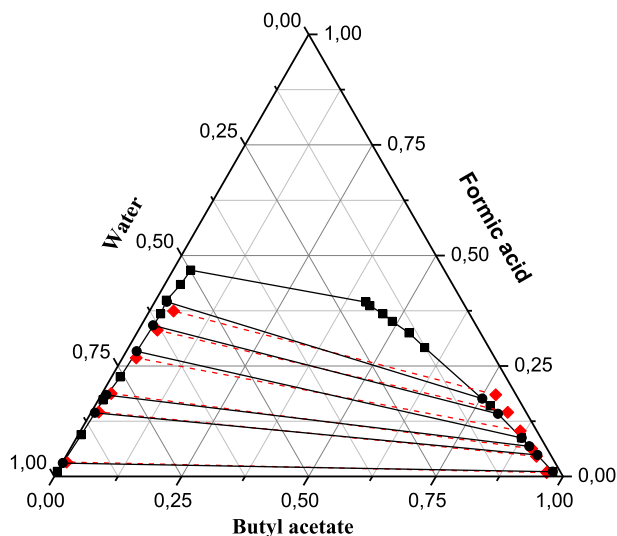


Fig. 4. LLE ternary diagram for water (1) + formic acid (2) + butyl acetate (3) at T = 291.15 K; (-■-) experimental solubility curve; (-●-) experimental tie-line data; (-◆-) NRTL calculated tie-line data.

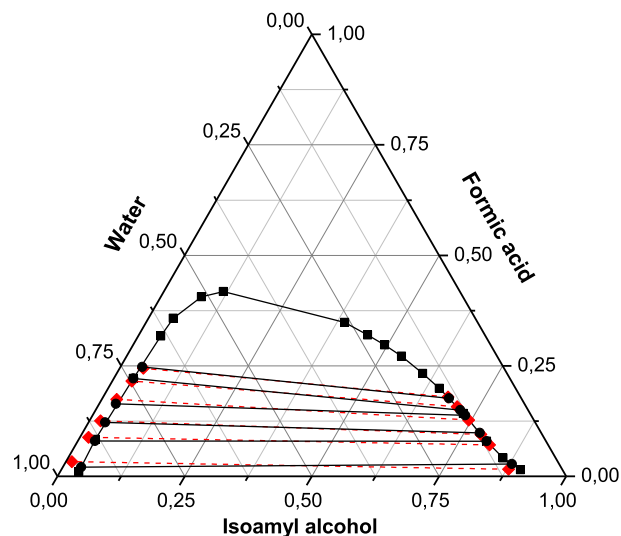


Fig. 6. LLE ternary diagram for water (1) + formic acid (2) + isoamyl alcohol (3) at T = 291.15 K; (-■-) experimental solubility curve; (-●-) experimental tie-line data; (-◆-) NRTL calculated tie-line data.

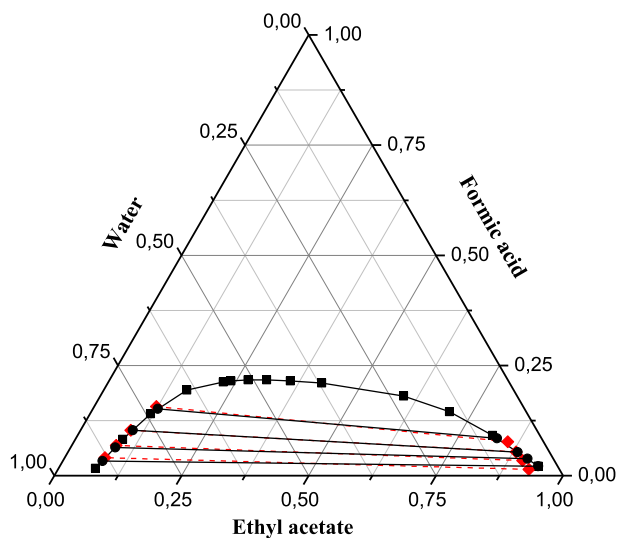


Fig. 5. LLE ternary diagram for water (1) + formic acid (2) + ethyl acetate (3) at T = 291.15 K; (-■-) experimental solubility curve; (-●-) experimental tie-line data; (-◆-) NRTL calculated tie-line data.

these six binary interaction parameters, is given by Ref. [5],

$$A_{12} - A_{21} + A_{23} - A_{32} + A_{31} - A_{13} = 0 \quad (2)$$

Thus, only five out of six binary interaction parameters are independent and need to be determined by our evolutionary algorithms.

The root-mean square deviation (rmsd) value was calculated from the difference between the experimental and calculated mass fractions, this rmsd was taken as a measure for the precision of the correlations:

$$\text{rmsd} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n \sum_{j=1}^2 \sum_{i=1}^3 (x_{ijk}^{\text{exp}} - x_{ijk}^{\text{cal}})^2}{6n}}, \quad (3)$$

where  $x_{ijk}^{\text{exp}}$  is the experimental mass fraction of the tie line,  $x_{ijk}^{\text{cal}}$  is

Table 3

Distribution coefficients for water ( $d_1$ ) and acetic acid ( $d_2$ ) and separation factors ( $S$ ) for water (1) + formic acid (2) + solvent (3) ternary systems at T = 293.15 K.

$d_1$	$d_2$	$S$
<b>Water (1) + formic acid (2) + butyl acetate (3)</b>		
0.0153	0.3588	23.4629
0.0304	0.3375	11.0959
0.0396	0.3688	9.3058
0.0540	0.3068	5.6816
0.0893	0.4153	4.6516
0.1217	0.4454	3.6592
<b>Water (1) + formic acid (2) + ethyl acetate (3)</b>		
0.0425	0.6534	15.3741
0.0594	0.5996	10.0942
0.0786	0.5155	6.5585
0.1214	0.5567	4.5856
<b>Water (1) + formic acid (2) + isoamyl alcohol (3)</b>		
0.0983	1.3510	13.7399
0.1321	0.9875	7.4743
0.1430	0.8048	5.6273
0.1615	0.8402	5.2028
0.1803	0.6770	3.7552
0.2003	0.7132	3.5602

the calculated mass fraction of the tie line,  $k = 1, 2, \dots, n$  (tie line),  $j$  is the aqueous or organic phase ( $j = 1$  or  $2$ ), and  $i$  is the component's index ( $i = 1, 2$  or  $3$ ).

According to the results reported in Table 5, it is clear that PSO performs better for all three cases.

### 3.3. Distribution coefficient and separation factor

The distribution coefficients,  $d_i$ , for water ( $i = 1$ ) and formic acid ( $i = 2$ ), and the separation factors,  $S$ , were computed as follows [25]:

$$d_i = \frac{x_{i3}}{x_{i1}} \quad (4)$$

**Table 4**

Constants of Othmer–Tobias and Hand correlations for water (1) + formic acid (2) + solvent (3) ternary systems ( $R^2$  = regression coefficient) at  $T = 291.15$  K.

Ternary system	Othmer–Tobias correlation			Hand correlation		
	$a_1$	$b_1$	$R^2$	$a_2$	$b_2$	$R^2$
Water- formic acid-butyl acetate	-0.4582	0.7869	0.9602	1.2235	1.0280	0.9826
Water- formic acid-ethyl acetate	-0.2636	1.0290	0.9921	0.5186	1.1841	0.9890
Water- formic acid-isoamyl alcohol	-0.0961	0.6172	0.9782	0.3292	1.3323	0.9904

**Table 5**

NRTL ( $\alpha = 0.2$ ) binary interaction parameters ( $A_{ij}$  and  $A_{ji}$ ) and root-mean square deviation (rmsd) values for the water (1) + formic acid (2) + solvent (3) ternary systems.

System	i-j	GA	PSO	RMSD (%)	
		$A_{ij}10^3$	$A_{ij}10^3$	GA	PSO
Water- formic acid-butyl acetate	1-2	-0.9415	$-466.7272 \cdot 10^{-3}$	1.2072	1.1597
	1-3	0.5166	$539.988310^{-3}$		
	2-3	-0.0161	$34.880110^{-3}$		
	2-1	0.6723	$618.919810^{-3}$		
	3-1	1.0473	$997.679710^{-3}$		
	3-2	-1.0992	$-593.075610^{-3}$		
Water- formic acid-ethyl acetate	1-2	$-364.353810^{-3}$	$-288.596210^{-3}$	1.3427	0.5129
	1-3	$496.977710^{-3}$	$644.180810^{-3}$		
	2-3	$-400.837810^{-3}$	$-384.946310^{-3}$		
	2-1	$-106.456110^{-3}$	$-304.901010^{-3}$		
	3-1	$641.599910^{-3}$	$537.224610^{-3}$		
	3-2	$-514.113310^{-3}$	$-475.597710^{-3}$		
Water- formic acid-isoamyl alcohol	1-2	-0.2026	-0.0401	1.2919	1.0295
	1-3	0.2028	0.2713		
	2-3	-0.2110	0.5484		
	2-1	0.5201	1.0121		
	3-1	1.3392	0.8325		
	3-2	0.2026	0.0575		

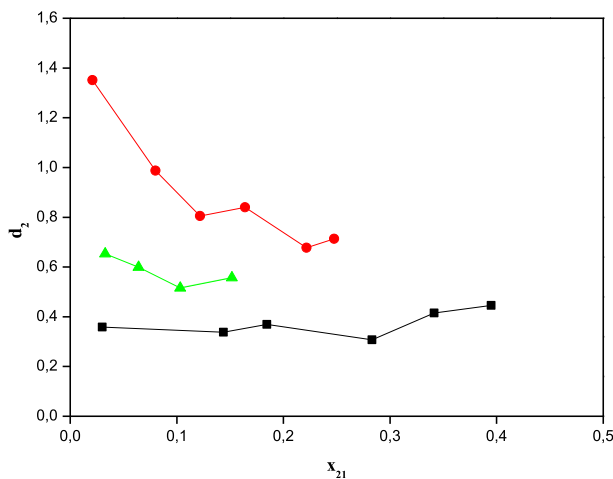
$$S = \frac{d_2}{d_1} = \frac{x_{23}/x_{21}}{x_{13}/x_{11}} \quad (5)$$

where  $x_{13}$  and  $x_{23}$  are the mass fractions of water and formic acid in organic phase, respectively, while  $x_{11}$  and  $x_{21}$  are the mass fractions of water and formic acid in aqueous phase, respectively.

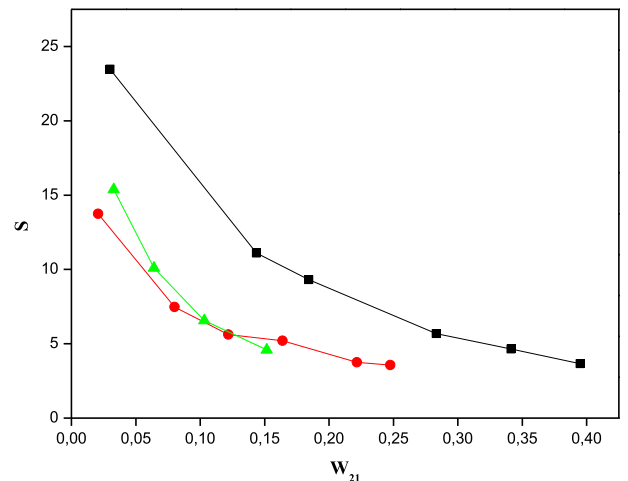
The distribution coefficients and separation factors for each system are reported in Table 3. The effectiveness of extraction of formic acid by solvent is given by its separation factor. A high value

of this factor is an indication of the ability of the corresponding solvent to separate formic acid from water.

For the systems reported in the present study, all separation factors were found to be greater than 1 and varying between 3.5602 and 23.4629. This means that extraction of formic acid by these solvents are possible. However, it is should be noted that these factors are not constant over the entire two-phase region. The extracting power for the solvents is reported as  $d_2$  versus  $x_{21}$  and  $S$



**Fig. 7.** Separation factor  $S$ , plotted against the mass fraction of formic acid in aqueous phase ( $w_{21}$ ); (■) butyl acetate; (▲) ethyl acetate; (●) isoamyl alcohol.



**Fig. 8.** Distribution coefficient  $d_2$ , plotted against the mass fraction of formic acid in aqueous phase ( $w_{21}$ ); (■) butyl acetate; (▲) ethyl acetate; (●) isoamyl alcohol.

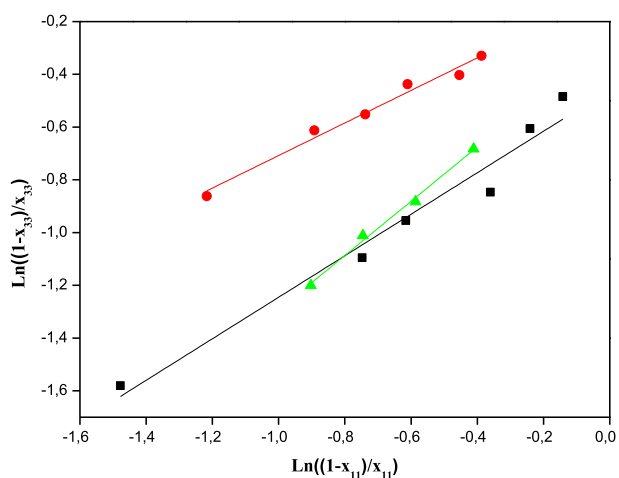


Fig. 9. Othmer–Tobias plots of {water (1) + formic acid (2) + solvent (3)} ternary systems at  $T = 291.15$  K; (■) butyl acetate; (▲) ethyl acetate; (●) isoamyl alcohol.

versus  $x_{21}$  in Fig. 7 and Fig. 8.

### 3.4. Othmer–Tobias and hand correlations

For the studied systems, the reliability of the experimental tie-line data was verified by applying the Othmer–Tobias [16] and the Hand [17] correlations as shown by Eqs (6) and (7), respectively:

$$\ln \left[ \frac{1 - x_{33}}{x_{33}} \right] = a_1 + b_1 \ln \left[ \frac{1 - x_{11}}{x_{11}} \right], \quad (6)$$

$$\ln \left[ \frac{x_{21}}{x_{11}} \right] = a_2 + b_2 \ln \left[ \frac{x_{23}}{x_{33}} \right], \quad (7)$$

where  $x_{11}$  and  $x_{21}$  are the mass fractions of water and formic acid in aqueous phase, respectively, while  $x_{23}$  and  $x_{33}$  are the mass fractions of formic acid and solvents in organic phase, respectively.  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  and  $b_2$  are the parameters of the Othmer–Tobias and the Hand correlation, respectively. The correlations are depicted in Fig. 9 and Fig. 10. In addition, the computed parameters of these correlations

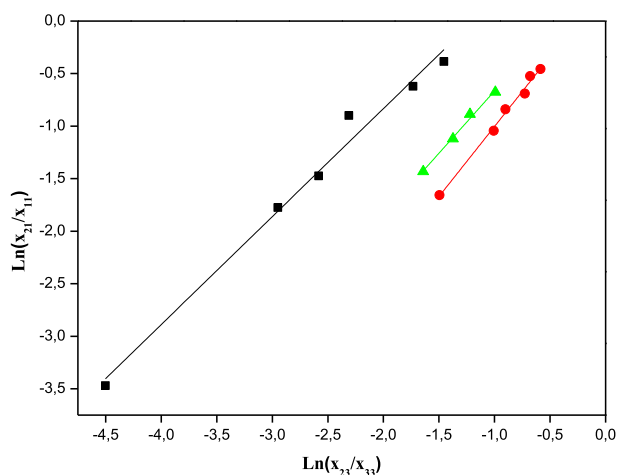


Fig. 10. Hand plots of {water (1) + formic acid (2) + solvent (3)} ternary systems at  $T = 291.15$  K; (■) butyl acetate; (▲) ethyl acetate; (●) isoamyl alcohol.

are listed in Table 4. The linearity of the plots indicates the degree of consistency of the measured LLE values in this work.

## 4. Conclusion

In the present study, the LLE results for three ternary systems of (water + formic acid + butyl acetate), (water + formic acid + ethyl acetate) and (water + formic acid + isoamyl alcohol) were reported at 291.15 K and 1 atm. A type I behavior was found for all systems. The consistency of experimental data was confirmed by Othmer–Tobias and Hand correlations. The NRTL model used to correlate and analyze the tie-line data of these three ternary systems, and the parameters of this model were determined using the GA and PSO techniques. The separation factors, which indicate the ability of the solvents to extract formic acid from aqueous solutions, were all greater than one. The ranges of these factors were 3.659–23.463 for butyl acetate, 4.586–15.374 for ethyl acetate and 3.560–13.740 for isoamyl alcohol. Our results indicate that for the extraction of formic acid from aqueous solutions, butyl acetate has a higher separation factor than ethyl acetate and isoamyl alcohol.

## References

- [1] A. Merzougui, A. Hasseine, D. Laiadi, Liquid–liquid Equilibria of {n-Heptane + Toluene + Aniline} Ternary System: Experimental Data and Correlation, in: *Fluid Phase Equilibria*, 308, Elsevier, 2011, pp. 142–147.
- [2] D. Laiadi, A. Hasseine, A. Merzougui, Homotopy method to predict liquid–liquid equilibria for ternary mixtures of (water + carboxylic acid + organic solvent), *Fluid Phase Equilib.* 313 (2011) 114–120.
- [3] A. Merzougui, A. Hasseine, A. Kabouche, M. Korichi, 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.
- [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* 324 (2012) 94–101.
- [5] A. Merzougui, A. Bonilla-Petriciolet, A. Hasseine, D. Laiadi, N. Labeled, Modeling of liquid–liquid equilibrium of systems relevant for biodiesel production using backtracking search optimization, *Fluid Phase Equilibria* 388 (2015) 25.
- [6] O. Bacha, A. Hasseine, M. Attarakih, Measurement and Correlation of Liquid–Liquid Equilibria for Water + Ethanol + Mixed Solvents (Dichloromethane or Chloroform + Diethyl Ether) at  $T = 293.15$  K. *Physics and Chemistry of Liquids*, Taylor & Francis, 2015.
- [7] E. Bartholome, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, *Ullmanns Encyclopadie Der Technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 7, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, pp. 362–373.
- [8] H. Ghanadzadeh Gilani, Sh Asan, Liquid–liquid equilibrium data for systems containing of formic acid, water, and primary normal alcohols at  $T = 298.2$  K, *Fluid Phase Equilibria* 354 (2013) 24–28.
- [9] M. Bilgin, I. Birman, Liquid phase equilibria of (water + formic acid + diethyl carbonate or diethyl malonate or diethyl fumarate) ternary systems at 298.15 K and atmospheric pressure, *Fluid Phase Equilibria* 302 (2011) 249–253.
- [10] C. Demirel, S. Cehreli, Phase equilibrium of (water + formic or acetic acid + ethyl heptanoate) ternary liquid systems at different temperatures, *Fluid Phase Equilibria* 356 (2013) 71–77.
- [11] H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, Kh Bahrpaima, Liquid phase equilibria of (water + phosphoric acid + 1-butanol or butyl acetate) ternary systems at  $T = 308.2$  K, *J. Chem. Eng.* 40 (2008) 1666–1670.
- [12] H. Ghanadzadeh Gilani, M. Azadian, Tie-line data for water–formic acid–1-decanol ternary system at  $T = 298.2, 303.2, 313.2,$  and  $323.2$  K, *Thermochim. Acta* 547 (2012) 141–145.
- [13] H. Ghanadzadeh Gilani, S. Noury, S. Asan, Phase equilibrium data for aqueous solutions of formic acid with 2-ethyl-1-hexanol at  $T = (298.2, 308.2, 318.2,$  and  $328.2)$  K, *Korean J. Chem. Eng.* 30 (2013) 1289–1294.
- [14] T. Wongsaw, M. Hrone, T. Soták, Ternary (liquid–liquid) equilibrium data of furfuryl alcohol with organic solvents at  $T = 298.2$  K: experimental results and thermodynamic models, *Fluid Phase Equilib.* 365 (2014) 88–96.
- [15] H. Ghanadzadeh Gilani, A. Ghanadzadeh Gilan, S. Shekarsaraee, Solubility and tie line data of the water–phosphoric acid–solvents at  $T = 303.2, 313.2,$  and  $323.2$  K: An experimental and correlational study, *Thermochim. Acta* 558 (2013) 36–45.
- [16] D.F. Othmer, P.E. Tobias, Liquid–liquid extraction data–toluene and acetaldehyde systems, *Ind. Eng. Chem.* 346 (1942) 90–692.
- [17] D.B. Hand, Dimeric distribution, *J. Phys. Chem.* 34 (1930) 1961–2000.
- [18] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess

- functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [19] D.F. Othmer, R.E. White, E. Trueger, Liquid-liquid extraction data, *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941) 1240–1248.
- [20] A. Folabi, T. Jolaade, A.A. Idowu, Liquid-liquid equilibria of water + lactic acid + butyl acetate, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 5 (2014) 194.
- [21] R.E. Treybal, *Liquide Extraction*, 2ndEd, Mc Graw-Hill, New York, 1963.
- [22] A. Hasseine, et al., *Chem. Eng. Technol.* 29 (12) (2006) 1416–1423.
- [23] J. Kennedy, R. Eberhart, Particle swarm optimization, in: *Proceedings, IEEE International Conference on Nov/Dec 1995* 4, 1995, pp. 1942–1948, <http://dx.doi.org/10.1109/icnn.1995.488968> (paper presented at: Neural Networks).
- [24] J. Kennedy, R. Eberhart, *Swarm Intelligence*, Morgan Kaufmann, San Francisco, 2001.
- [25] D. Özmen, U. Dramur, B. Tatlı, Liquid-liquid equilibria of propionic acid – water-solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K, *J. Chem. Eng.* 2 (2004) 647–657.